

舍弗素有機 Carbonyl 化合物의 Knoevenagel 反應에 관한 研究*

金 裕 善**

(1963. 3. 5 受理)

A Study on the Knoevenagel Reaction of Fluorinated Carbonyl Compounds

By You Sun Kim

Atomic Energy Research Institute, Korea

The Knoevenagel reaction of fluorinated carbonyl compounds, 1, 1, 1, -trifluoro-propanone-2, heptafluoro-butyraldehyde, 1, 3-dichloro-1, 1, 3, 3-tetrafluoro-acetone, tetradecafluoro-heptanone-4 and 2, 2, 2-trifluoro-acetophenone yielded fluorinated β, β -dialkyl- β -hydroxy acids. Dehydration of the acids do not give the olefinic acid in the case of the perfluorinated system and gave a lactone. From the consideration of electronic and steric effects a mechanistic path of the reaction via a carbanion intermediate was proposed for the reaction. Preparation of related derivatives are also described.

序 言

舍弗素有機 carbonyl 化合物의 Knoevenagel 反應에 關하여서는 Walborsky 等¹⁾이 trifluoroacetone 과 malonic acid 間의 反應을 研究한바 있으나 簡單한 反應機構를 提議 하엿을뿐이며 詳細한 研究는 되어있지 않다. 舍弗素有機不飽和酸의 合成에 關하여서는 從來 Reformasky 反應에서 일은 β -hydroxy ester 의 脫水 及 水解(hydrolysis)에 依하였으나 그 收率이 작으며 化合物에 따라서는 反應이 잘 일어나지 않는다. 本 研究에서는 여러種類의 舍弗素化合物을 取扱하여 反應條件을 檢討하였고 앞서 提議한 反應機構와는 다른 內容의 反應過程을 考察하고 關聯된 誘導體를 合成하여 機構의 內容을 證明하였으며 舍弗素 β -hydroxy 酸 及 ester 의 脫水反應의 여러가지 過程을 究明하였다.

結 果 및 討 論

舍弗素有機 carbonyl 化合物이 Knoevenagel 型反應에 對하여 一般的인 反應性이 있음은 Table 1 에 表示한 結果에서 보듯이 明白하다. β -hydroxy 酸의 收率은 一般적으로 높았으며 trifluoroacetone 과 같은 化合物에서는 壓力을 높이면 收率이 83%까지 올라갔다. β -hydroxy 酸의 esterification 에 있어서는 滿足할만한 收率을 얻었으나 이 ester 은 脫水反應을 잘 일으키지 못하였다.

* 本論文은 그中 一部가 *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 3154 (1962)에 掲載되어 있음

** 原子力研究所 化學研究室

Table 1

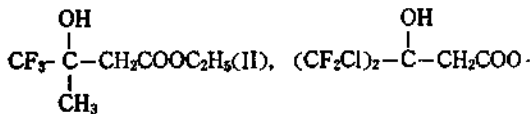
Pyridine 及 piperidine 存在下에서의 舍弗素 aldehyde 及 ketone 과 malonic acid 의 Knoevenagel 縮合反應

	Temp. °C	Yield	Yield(b)
		Acid %	Ester %
1, 1, 1, -trifluoro propanone-2	70-80	73.0	84.0
1, 3, -dichloro-1, 1, 3, 3, -tetrafluoroacetone	80-90	63.3	79.6
Tetradecafluoroheptanone-4	74-75(e)	61.0	79.0
2, 2, 2-trifluoro-acetophenone	150-154	59.0	
Trifluoroacetaldehyde	70-80	70.0	81.0

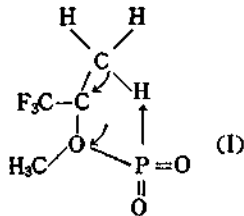
Remarks. (a) Reaction time 38 hours. (b) Based on acids (c) Walborsky et al.¹⁾ reported a yield of 75%. (d) The yield could be increased to 83% when the reaction was carried out under pressure. (e) In another experiment heating was continued, but without yield increase.

Perfluorinated hydroxy 化合物이 脫水反應에 對하여 不活潑은 잘 알려져 있는 事實이며 普通 誘電子效果 (electron withdrawing inductive effect) 及 立體效果 (steric effect)에 依하여 說明되고 있다. 例外로서 三級 alcohol 인 $CF_3-C-(CH_3)_2$ 은 脫水反應이 잘 일어나나²⁾ 이 現象은 分子內水素結合에 依하여 反應이 促進된다고 生覺되고 있다. 이러한 分子內水素結合이 弱한 二級 alcohol 에 있어서는 脫水가 잘 일어나지 못한다. 本 研究에서 取扱하는 β -hydroxy ester(Rf-CH⁺-COO-

C₂H₅)에 있어서는 誘發 carbonium ion(incipient carbonium ion)의 生成이 炭素-酸素間의 結合力에 依하여 抑制되고 있으나 共鳴에 依하여 誘生 α,β-二重結合(ensuing α,β-double bond)이 安定되어 있음으로 結合力에 依한 抑制가 一部 弱화되고 있으며 더 나가서 後述하는 여러가지 要因이 fluorocrotonate 生成에 寄與된다고 生覺된다. 脫水反應이 이와같은 論點을 가졌음으로 比較的 높은 收率과 確固한 結果를 나타내는 脫水劑인 無水磷酸을 使用하여

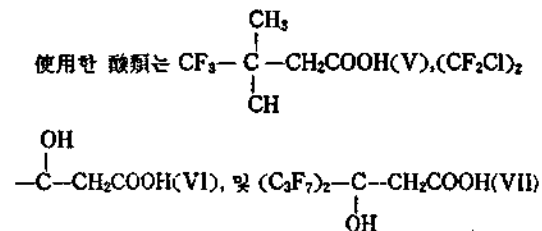


C₂H₅ (III), 및 (C₃F₇)₂-C(OH)-CH₂COOC₂H₅ (IV)의 脫水反應을 檢討하였다.

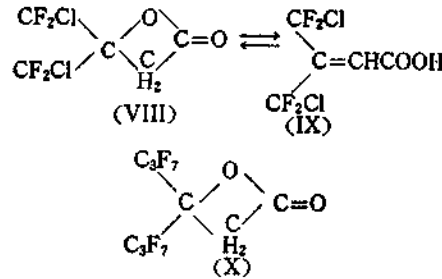


그러나 CF₃-CHOH-CH₂COOC₂H₅ 및 C₃F₇-C(OH)-CH₂COOC₂H₅의 脫水反應을 檢討하였다.

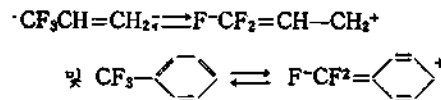
CH₂COOC₂H₅은 室溫에서 無水磷酸에 依하여 80%의 收率로 不飽和 ester가 生成하지만 perfluoro-alkyl 基가 한 個 더 붙은 (III)과 (IV)는 脫水가 잘 일어나지 않는다. (IV)를 脫水하는 다른 方法으로서 五價化磷을 使用하여 보았으나 反應物을 混雜하였을때 HCl gas의 發生이 없었으며 反應物을 加水分解한 結果 出發物質만이 回收되었다. 炭素-酸素間의 結合을 強化하는 誘電子效果에 依하여 앞서 말한 結果가 일어난다고 生覺되나 無水磷酸에 依한 反應이 되지않는 것으로 보아서 (III) 및 (IV)의 無反應性은 주로 hydroxyl group을 隣接基가 shielding 한것에 依한 것이다. Knoevenagel 反應에서 生成한 舍弗索有機 hydroxy acid의 脫水反應은 여러가지 結果를 나타내 주었다.



이었다. (V)는 脫水反應이 잘되어 該當하는 不飽和酸(V·D)을 78%의 收率로 生成하였으나 反應을 일으키기에는 加熱이 必要하였다. (VI)은 強한 反應條件下에서 lactone(VIII)과 不飽和酸 (IX)의 平衡混合物(equilibrium mixture)을 生成하였다. 生成物의 組成은 赤外線分光分析과 gas chromatography에 依하여 確證하였다. 한편(VII)은 α,α-di-(heptafluoro propyl) β-propiolactone(X) 만을 生成하였고 不飽和物을 生成하지 않았다.

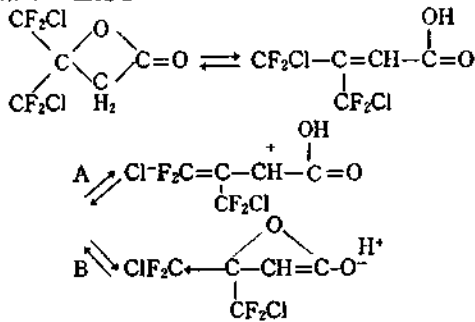


即 hydroxy ester가 反應性이 없는것에서도 該當하는 hydroxy acid은 無水磷酸에 依하여 carboxyl group와 phosphate를 만들고 繼續 加熱하면 熱分解에 依하여 lactone인 (VIII)와 (IX)을 生成하였다. (VIII)이 (IX)와 平衡을 이루고 있으나 (X)는 같은 型式의 平衡을 이루지 못한다는 事實에 對하여서는 疑問이 生起케 된다. Perfluoroalkyl chain의 長이를 CF₃-부터 C₃F₇-로 增加하여도 隣接한 反應中心에 對한 誘電子效果가 그리 크게 增加되지는 않는다는 事實은 이미 잘 알려져 있으며 例하자면 CF₃COOH의 ionization 恒數는 C₃F₇COOH의 그것과 거의 같다. 더구나 perfluoroalkyl group을 한 個 더 附加한 燒燬에도 誘電子效果는 若干 增加될 뿐이다⁵⁾. (K₂₅^oC₃F₇CHOHC₃H₇=4.3×10⁻¹², (C₃F₇)CHOH=2.2×10⁻¹¹) 따라서 methyl, trifluoro methyl group, di-(chloro difluoro methyl) 置換基가 酸基에 隣接한 化合物中の 炭素-酸素間의 結合이 잘 開裂된다는 事實을 di-(perfluoro-propyl) 基로 置換된 化合物이 잘 反應되지 않는다는것과 比較하여 볼때 그 差異를 單只 誘電子效果만으로서는 說明할 수 없다. 文獻에 依하면 二重結合과 隣接한 poly-fluoromethyl group가 다음과 같은 hyperconjugation을 일으키는 것이 이미 알려져 있다.



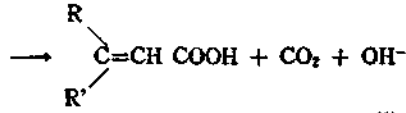
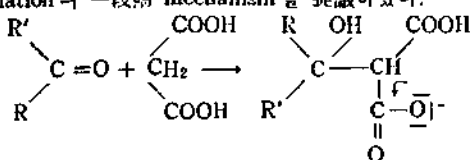
例하자면 3,3,3-trifluoro propene은 ethoxide ion과 反應하여 주로 EtO-CF₂-CH=CH₂⁶⁾의 allylic 置換化合物을 만들어 Robert 등은 trifluoro methyl benzoic acid의 ionization constant를 測定함으로써 같은 型式

의 ring 共鳴現象이 일어남을 確認하였다. 即 二重結合으로부터의 強한 誘電子效果가 halogen 原子의 polarization 을 도와줘서 이러한 現象을 일으키게 된다고 生 疑할수있다. 故로 CF₂Cl-group 인 變遇에는 chlorine 原子가 가진 polarizability 에 依하여 이러한 hyperconjugation 이 더 잘 일어나게 될것이다. 이와같은 理由에 依하여서 共鳴效果(A)가 論議對象인 CF₂Cl- 置換化合物에 있어서 많은 寄與를 하고 있으며 Rf基의 誘電子效果와 共鳴에 依한 -COOH 基의 極化誘電子效果(B)을 合친것 보다 커서 炭素-酸素間의 結合의 開裂을 돕고 있다고 生疑된다.

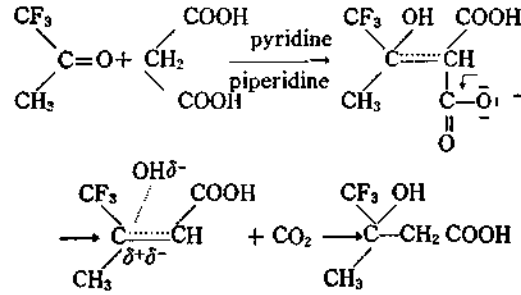


Perfluoro propyl 基가 2個 置換된 system 에서는 이러한 hyperconjugation 이 일어 날수 없으며 따라서 誘電子 及 共鳴誘電子效果가 더 優勢하여 lactone 만이 生成한것이다. 弗素가 含有되지 않은 β-propiolactone 은 alkyl oxygen 及 acyl oxygen 開裂이 일어나는데 反하여 perfluoroalkyl group 가 두個 붙은 lactone (X) 은 주로 acyl oxygen fission 이 일어난다. 即 (X)을 酸存在下에 alcohol 과 作用시키면 β-hydroxy-ester 을 生成하고 base 인 hydrazine hydrate 을 作用시키면 acid hydrazide 가 生成한다. 平衡混合物(VIII⇌IX) 及 CF₃-C=CHCOOH(V)은 esterification 을 잘 이르

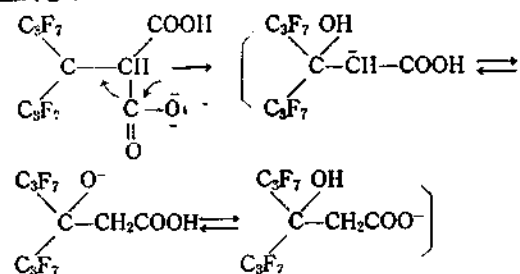
켜서 定量的으로 olefinic ester(XI) 及 (XII)을 生成한다. 따라서 이와같은 方式은 含弗素有機不飽和酸을 合成하는데 有効한 方式임이 證明되었다. 最後로 (V) 및 (VII)이 脫水反應을 일으키지 못한다는 事實을 考察하면 Knoevenagel 反應自體의 反應機構에 對하여서 再評價한 必要가 있다. 弗素가 含有되지 않은 化合物의 Knoevenagel 反應에 對하여서는 2種의 反應機構가 提議되어 있으며 各各 支持받고 있는 點이 있다. Corey 等은 decarboxylative hydroxyl elimination 의 一段階 mechanism 을 提議하였다.

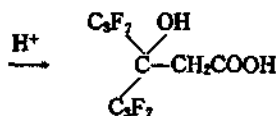


Patri, Edlitz-pfefferman 및 Ronzner¹¹⁾은 한편 反應速度論의 研究에 依하여 hydroxyl elimination process 가 decarboxylation 보다 앞선다고 結論지었다. Walborsky¹²⁾ 등은 普通 化合物의 反應에서 不飽和酸이 生成함에 反하여 含弗素化合物에서 β-hydroxy acid 가 生成하는 事實을 說明함에 있어 Corey 等의 一段階反應機構를 利用하였으며 그 內容도 若干 變型 하였다.



Walborsky 等은 hydroxyl group 와 誘生 olefine 과의 사이에 弱한 ion pair 가 生成하며 이것이 다음 段階에 崩壞하여 酸을 만든다고 하였으며 hydroxyl ion 이 非可逆的으로 炭素 chain 으로부터 一時分離한 反應中間體가 된다는 것을 7,7,7-trifluoro crotonic acid 가 crotonic acid 보다 反應성이 強한 事實과 關聯시켜 說明하였다. 그러나 앞서 論議하여온바와 같이 di(perfluoro-propyl) 置換化合物에서는 脫水反應이 잘 일어나지 않고 lactone 이 生成하며 CF₂Cl-group 가 있는 化合物에서는 平衡混合物이 生成하는 것을 考察하면 이러한 弱한 ion pair 가 di(perfluoro-propyl) 置換誘導體에서 反應中間體도 存在한다는것은 不可能하다. 따라서 앞서 提議한 反應機構와 代置할수 있는 反應機構를 提議하는 바이다. 即 decarboxylative hydroxyl elimination 은 上記한 諸 效果에 依하여서 阻止되며 炭素-酸素結合으로부터의 強한 誘電效果에 依하여 decarboxylation 後에 生成하는 것은 anion 이다. 이 anion 은 다음 過程의 加水分解에 依하여 β-hydroxy acid 을 生成한다.





結論으로 본 연구에 의하여 含弗素有機 carbonyl 化合物의 Knoevenagel 反應이 從來 提議되었던 ion pair 過程과는 다른 carbanion 過程을 가짐을 提議하였으며 含弗素有機不飽和酸의 合成에 있어서는 Knoevenagel 反應이 Reformasky 反應보다 더 簡單하고 높은 收率을 나타내주었으나 perfluoro 化合物 特別 di-(perfluoro 化合物)에서는 新化合物인 lactone 이 生成함을 알았다

實 驗

出發物質

* 1,1,1,-trifluoropropanone-2을 Swarts¹²⁾가 報告한 方法으로 合成하였다.

* Tetradecafluoro heptanone-4을 Hauptschein¹³⁾이 報告한 方法으로 合成하였다.

* 1,3,-dichloro-1, 1, 3, 3,-tetrafluoroacetone을 Allied Chemical Co.로부터 購入하여 精溜後 使用하

었다.

* Trifluoro acetaldehyde 은 Pierce 及 Kane¹⁴⁾이 報告한 方法을 使用하였다.

* 3-methyl-4,4,4,-trifluoro crotonic acid 은 Walborsky, Baum 及 Loncrini 의 方法으로 合成하였다.

* Ethyl 4,4,4,-trifluoro crotonate 을 McBee, Pierce 及 Smith 의 方法을 使用하여 合成하였다

收率과 生成物의 物理恒數를 Table 2에 綜合하여 記載하였다.

Malonic acid와 含弗素 aldehyde 및 Ketone 의 縮合

1,1,1,-trifluoro propanone-3와 malonic acid 間의 反應을 例로 들어 記載한다.

Malonic acid(260g, 2.5mole.), 5ml piperidine 及 500 ml 의 pyridine 을 冷却器 攪拌器 及 glass sintered gas 導入管을 裝置한 2-入三口 flask 에 담고 攪拌 及 加熱하여 溶液을 만든다. gas 導入管을 통하여 280 g (2.5mole)의 trifluoro acetone 을 溶液中에 攪拌하면

Table 2
Yields and Physical properties of Fluorinated Knoevenagel Reaction Products and Derivatives.

Compound.	Yield	B.P. °C/mm.	M.P.°C	n_D^{20}	Calc.	C Found.	H Calc.	H Found.	F Calc.	F Found.
$F_3CHOHCH_2COOH$	70		78-9 ^a							
$F_3CHOHCH_2COOC_2H_5$	80	81-3/15		1.3742 ^b						
$F_3C(CH_3)OHCH_2COOH$ (V)	73 ^{c,d}	103-4/7 ^c	32 ^{c,e}							
$F_3C(CH_3)OHCH_2COOC_2H_5$ (II)	84	69-70/15		1.3789	42.00	41.89	5.00	5.43		
$F_3C(CH_3)OHCH_2CONHNH_2$			131-2		32.26	32.14	4.84	5.14 ^f		
$F_3C(CH_3)=CHCOOC_2H_5$ (X)	70	129-30		1.3741	46.16	46.42	4.98	5.22		
$F_3C(CH_3)=CHCOOCH_3$	48	110-1		1.3717	42.86	42.90	4.16	4.21	33.93	33.81
$F_3C(C_6H_5)OHCH_2COOH$	59		133-4 ^g		51.28	51.41	3.85	4.33		
$CF_2Cl_2COHCH_2COOH$ (VI)	69	106-7 ^c			23.17	23.04	1.54	1.40 ^h		
$CF_2Cl_2COHCH_2COOC_2H_5$ (I)	80	91-2/24		1.4050	28.92	29.19	2.79	2.73	26.48	26.20 ^k
$CF_2Cl_2C=CHCOOC_2H_5$ (XII)	72	56-7/2		1.4031	31.23	31.48	2.23	2.54	26.48	26.20
$C_3F_7)_2CHOHCH_2COOH$ (III)	61		103-4 ^g			25.25	25.31	0.94	1.19	
$C_3F_7)_2CHOHCH_2COOC_2H_5$ (IV)	79	65-6/3		1.3351 ^f						
$C_3F_7)_2C(CH_2COO)^{-}$ (X)	46	65-6/3		1.3157	26.47	26.40	0.49	0.69	65.20	65.24
$C_3F_7)_2COHCH_2CONHNH_2$			95		24.54	24.56	1.37	1.33	60.45	60.11 ^k

註 a. Mc Bee, Pierce 및 Smith (3) M.P. 79~90°로 報告; b. 同上 (3) b.pt. 81-3°/15mm, M.P. 25.5°, n_D^{20} 1.3720; c. Walborsky, Baum and Loncrini (1)은 收率 75%, b.pt 75-6°/2mm, M.P. 30°로 報告; d. 다른 條件은 같이하고 壓力을 增加시켜 反應시켰더니 收率이 83%로 增加함; e. Petroleum ether 로부터 再結晶함 (60-70°); f. %N calc.15.05, found 15.22; g. %Cl calc. 27.41, found 27.01; h. %Cl calc. 24.74 found, 24.50; i. %Cl calc. 27.14, found 26.91; j. McBee, Pierce and Christman *J. Am. Chem. Soc.*, 77 1581 (1955) b.pt 65-6/3 mm, n_D^{20} 1.3348; k. %N calc.6.36, found 6.70

서 4시간에 걸쳐溜入한다. 다음 反應混合物를 12시간 더 攪拌하고 4시간에 걸쳐 加熱逆流시킨 다음 減壓下에서 pyridine 을 溜去한다. Pyridine 을 溜去한 後 殘滓를 50% 黃酸으로 酸化하고 水溶液을 ether 로 抽出한다. Ether 抽出液을 無水黃酸 소-다로 乾燥시키고 溶媒를 溜去한 後 殘滓를 分溜塔을 通하여 減壓下에 蒸溜하면 314g(73.0%)의 β -hydroxy acid(b.pt. 102~3°/7mm)을 얻는다. 이렇게 해서 얻은 粗生成物은 放置하면 固化함으로 이것을 benzene 으로부터 再結晶한다(註: trifluoro acetaldehyde 의 反應에서는 反應初期에 重合을 일으키나 加熱에 依하여 곧 解重合된다.

에스틸화 反應

標準方式— β -hydroxy acid (0.5mol), 200ml의 無水 alcohol(또는 methanal)及 5g의 濃黃酸을 室溫에서 24시간 攪拌하고 4시간에 걸쳐 加熱逆流한다. 다음 反應物中에서 有機層을 分離하고 水溶液層을 ether 로 數回 抽出한 다음 抽出液을 앞서 分離한 有機層과 合친다. 이 ether 液을 5% Na_2CO_3 溶液으로 2회, 蒸溜水로 1회 各各 洗滌한 다음 無水 magnesium sulfate 로 乾燥한다. 溶媒를 除去한 後 殘滓를 分溜管을 通하여 蒸溜하면 ester 을 得한다. ester 을 確認하기 爲하여 誘導體로서 acid hydrazide 을 만들었다. 即 ester 와 100% hydrazine hydrate 의 等分子混合物를 20分間 水蒸氣浴上에서 加熱하고 다음에 5ml의 無水 Alcohol 을 加한 後 30分間 加熱逆流시킨다. 反應物을 濃縮하고 chloroform 으로부터 再結晶시키면 純粹한 hydrazide 을 얻는다.

Ethyl 3-methyl-4, 4, 4-trifluoro crotonate(XI)

A. (II) (40.2g, 0.2mole)와 無水磷酸(28.2g, 0.2 mole)의 混合物를 6시간에 걸쳐 100°—200°C 사이에서 加熱한 後 시알狀의 反應物을 蒸溜하면 17.2g의(II), 3.1g 粗(XI) (b.pt. 120-5°), 及 타-르 狀殘滓를 얻는다. 溶媒를 使用하여 收率을 增加하고자 하였으나 成功되지 못하였다. (溶媒: ether, dibutyl ether 及 methyl carbinal)

B. 500ml의 三口 flask 에 154g(1.0mole)의 3-methyl-4, 4, 4.-trifluoro crotonic acid 와 5.0mole 의 無水 ethyl alcohol 을 담고 側枝滴下 溜斗로부터 98g의 濃黃酸을 3시간에 걸쳐서 滴下한다. 이에 反應液을 잘 攪拌한다. 酸을 滴下하는 동안에는 flask 를 얼음물 水浴을 써서 冷却하고 酸을 加한 後에는 反應液을 室溫에서 24時間 攪拌하고 4시간에 걸쳐 加熱逆流시킨다. 다음 反應液으로부터 有機層을 分離하고 水溶液層을 ether 을 使用하여 數回抽出한다. ether 抽出液을 앞서 分離한 有機層과 合치고 合친 溶液을 5% 炭酸소다 溶液으로 2회, 蒸溜水로 1회 各各 洗滌한 後 無水黃酸마구네움을

使用하여 乾燥시킨다. 다음 ether 을 除去하고 殘滓를 分溜하면 (XI)을 得한다.

3-chloro difluoromethyl-3-hydroxy-4-chloro-4, 4-difluoro butyric acid(VI)와 無水磷酸과의 反應 100ml의 丸底 flask 에 逆流冷却器를 裝置하고 25.6g (0.1mole)의 (VI), 及 7g(0.05mole)의 無水磷酸을 담고 180—90°에서 14時間 加熱한다. Flask 로부터 直接 蒸溜하면 15.8g의 溜分(VIII—IX)을 얻는다(b.pt 168—70°, n_D^{20} 1.4089), 生成物의 赤外線分光 spectra 에는 5.38, 5.40, 5.60, 5.75 에 各各 peak 를 見었다. Gas chromatography 을 하여본 結果 亦是 2個의 peak 가 確實히 나타났다.

α, α -di-(heptafluoropropyl)- β -propiolactone(X) 42.0g (0.1mole)(VII), 7g(0.05mole)의 無水磷酸을 잘 攪拌하면서 130-40°에서 12時間 加熱한다. 減壓下에서 蒸溜하면(X)을 得한다. 4.08g(0.01 mole)(X) 및 4g의 100% hydrazine hydrate 을 水蒸氣浴上에서 20分間 加熱한 後 5ml의 無水 alcohol 을 加한다 30分間 繼續逆流시키고 alcohol 을 蒸發하고 2日間 冷却시킨 後 chloroform 으로부터 再結晶시키면 固體 hydrazide 를 得한다.

Ethyl 3-chloro fluoro-methyl-4-difluoro-4-chloro crotonate(XI)

96g(0.4mole)의 (VIII-IX) 混合物, 184g의 無水 ethanol 及 39.2g의 濃黃酸을 混合하고 ethyl 3-methyl-4, 4, 4-trifluoro crotonate 을 만드는 (B)方式에 依하여서 反應시켰다. 反應物을 spinning band 分溜管을 通하여 蒸溜하면 純粹한 (XI)을 得한다.

附記: 本研究을 指導하여 주신 美國 Purdue 大學校 Drs. E.T. McBee, L. Belahalv, 及 H.P. Braendlin 에게 謝意를 表하는 바입니다.

引用 文獻

- 1) H.M. Walborsky, M. Baum, D.F. Loncrini, *J.A.M. Chem. Soc.*, **77** 3637(1955)
- 2) F. Swarts, *Bull. Soc. Acad. Roy. Belg.*, **13**, 173 (1927)
- 3) E.T. McBee, O.R. Pierce, D.D. Smith *ibid.*, **76** 3722, 3725 (1954)
- 4) E.T. McBee, C.W. Robert, G. Wilson, Jr. *ibid.*, **79**, 2323 (1957)
- 5) A.L. Henne, W.C. Francis, *ibid.*, **75**, 991 (1953)
- 6) J.D. Roberts, R.L. Webb, E.A. Mc Elhill, *ibid.*, **72**, 408 (1950)
- 7) A.L. Henne, S. Kaye, *ibid.*, **73**, 3369(1950)
- 8) F.A. Long, M. Purchase, *ibid.*, **72**, 3267(1950)
- 9) A.R. Olson, R.L. Miller, *ibid.*, **60**, 2687 (1938)
- 10) E.J. Corey, *ibid.*, **74**, 5897 (1952)

- 11) S. Patai, J. Edlitz-Pfeffermann, Z. Rozner, *ibid.*,
76, 3446 (1954)
- 12) F. Swarts, *Bull. Soc. Acad. Belg.*, 8, 343 (1922)
- 13) H.M. Hauptschein, R.A. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 4930 (1950)
- 14) O.R. Pierce, T. Kane, *ibid.*, 76, 300 (1954)