

합할로겐 異元素環化合物에 관한 研究(第 1 報)

Furfurylacetate 의 Chlorination 反應

原子力研究所 化學研究室

金 裕 善 · 鄭 震 成*

(1965. 5. 4. 受理)

Halogen Containing Heterocyclic Compounds (Part I)

Chlorination of Furfurylacetate.

by

You Sun Kim and Jin Sung Chung*

Division of Chemistry, Atomic Energy Research Institute, Seoul

(Received May 4, 1965)

Abstract

Furfurylacetate was prepared and was chlorinated under various reaction conditions. At the low reaction temperature the chlorination product was composed of the stable *trans*-tetrachloride (yield, 25~30%), decomposition product (low chlorine content), and unstable *cis*-tetrachloride.

There were no appreciable quantity of the trichloride. At the high reaction temperature the chlorination products were exclusively decomposed.

The reaction conditions, separation scheme, and the configuration of the product were discussed.

要 約

醋酸플러릴을 合成하여 여러가지 反應條件下에서 鹽素화시킨 結果 低溫反應에서 安定한 *trans* 四鹽化合物 (平均收率 25~30%)을 生成하였고 三鹽化合物의 生成은 거의 없었다. 高溫反應에서는 反應生成物의 分解가 甚하였다. 鹽素化反應條件, 生成物의 分離方式 및 安定度, 立體化學構造에 對하여 各各 論及하였다.

序 論

퓨란(Furan) 및 퓨란誘導體의 鹽素化反應은 이미 研究된 바 많으며 特히 이種類의 化合物이 殺虫劑 및 醫藥用으로 利用될 可能性이 있으므로 많은 特許가 公告되어 있다^{1~5)}. 本研究에서는 퓨란誘導體의 Halogen化反應

을 進行시켜 安定한 鹽素化合物의 生成方式을 研究하고자 하였다. 퓨란의 鹽素化反應으로는 低溫에서 附加反應 및 置換反應物이 混合生成되며 分離에 困難이 있었다^{3,4)}. 플러릴알코올과 같은 不安定한 化合物은 이것을 醋酸無水物과 反應시켜 反應中間體를 分離하지 않고 鹽素화하면 72%의 三鹽化置換體를 生成한다는 것이 알려져 있다⁵⁾. 퓨로酸(Furoic acid)의 各種 에스터르를 鹽素화하면 該當하는 四鹽化合物을 만드는데 純度 75%로

* Graduate School, Han Yang University.

인였으며 그 反應過程은 特許關係로 詳細하지 않다¹⁾. 이러한 點에 立脚하여 本研究에서는 醋酸폴리페닐을 合成하여 分離한 것을 主로 低溫 또는 光反應을 시켜 여러 成分이 混合되어 있지 않고 分離가 容易한 多鹽化物的 生成方式을 研究한 것이며 生成物의 立體化學의 構造에 對하여서도 考察하고자 하였다.

實 驗

出發物質

폴리페닐(Wako 試藥 1級)로부터 Cannizaro 反應에 依하여⁶⁾ 폴리페닐 알코올(b. p. = 76~77°C/15mmHg, n_D^{20} = 1.4800)을 만들고 醋酸폴리페닐(b. p. = 69~70°C/6mm Hg, n_D^{20} = 1.4605)을 만들었다.

鹽素化反應

(a) 低溫反應—200ml, 3口 플라스크에 攪拌機, 冷却器 및 鹽素入口를 裝置하고 100~150ml의 四鹽化炭素에 醋酸폴리페닐을 一定濃度(5~20%)로 溶解한 것을 加한다. 反應液을 攪拌하면서 어름물로 冷却하고 鹽素入口로부터 鹽素가스를 通하여 四鹽化炭素溶液中에 鹽素가스의 黃色이 保有될 때까지 反應을 繼續한다. 反應終結後 反應液을 5% NaHSO₃ 溶液으로 2回 洗滌하고 有機層을 물로 洗滌한 다음 有機層을 無水鹽化칼슘으로 乾燥한다. 四鹽化炭素溶液을 減壓下에서 蒸發시키면 黃色的 粘稠한 液(n_D^{15} = 1.5068, d_4^{15} = 1.5523)을 얻는다. 이 粗生成物의 重量增加를 反應에 使用된 原物質과 比較하여 鹽素吸收量(chlorine uptake)을 定한다*.

(b) 分離方法—粗生成物을 10mmHg 以下の 減壓下에서 蒸溜하면 HCl-gas를 生成하면서 分解하여 微量의 溜分과 黑褐色의 殘渣를 남긴다. 이 粗生成物을 含水 Ethanol로 處理하면 白色結晶이 生成되며(m. p. 66°C) 이것을 Ethanol로 부터 再結晶하면 純粹한 四鹽化物의 結晶(m. p. 72~74°C)을 얻는다. 結晶母液을 減壓下에서 Ethanol을 蒸發시켜 얻은 殘渣를 Petroleum Ether(b. p. 30~60°C)로 處理하면 2層으로 갈라져 水溶性인 褐色液(A)와 溶液을 얻는다. 이 褐色液을 100mmHg 以下の 減壓下에서 蒸溜하면 黃色溜分(n_D^{20} = 1.4950)과 褐色 tar 狀 殘渣를 얻는다. 이 黃色溜分은 물에 溶解한다.

Petroleum Ether의 溶液을 減壓蒸發시켜 얻은 殘渣(n_D^{20} = 1.4930)을 물로 處理하여 混在한 分解物을 除去한 後 물에 녹지 않은 것을 다시 Benzene에 溶解하여 無水鹽化칼슘으로 乾燥한 後 減壓下에서 蒸發시키면 黃色 粘稠한 液(B)를 얻는다. (n_D^{20} = 1.5040) 生成物의 物理恒數는 第 2表 및 第 4表에 記述되어 있다.

(c) 常溫反應—實驗裝置 및 實驗方式은 위와 같으며 反應液을 冷水로 冷却하여 反應溫度를 22~30°C로 維持시키면서 反應을 시켰다. 生成物의 收率 및 分離方式은 第 2表 및 第 3表에 記述되어 있다.

(d) 光線存在下의 反應—實驗裝置 및 實驗方式은 위와 같으며 反應液을 어름물로 冷却시키고 反應液에 紫外線燈* 2個를 點燈하여 照射시키면서 反應시켰다. 生成物의 收率 및 分離方式은 第 2表 및 第 3表에 記述되어 있다.

(e) I₂ carrier 存在下의 反應—實驗裝置 및 實驗方式은 (a)와 같으며 反應液에 一定量의 I₂를 加하고 反應시켰다. 生成物의 收率 및 分離方式은 第 2表 및 第 3表에 記述되어 있다.

鹽素化物의 Alkaline 과의 反應 Test

上記한 鹽素化物 結晶, (A) 및 (B)와 粗生成物을 各 各 2~15% NaOH 溶液에 溶解시켜 室溫 및 加溫下(100°C)에서 攪拌하면서 反應시켜 反應液에 析出되는 結晶을 濾別하고 濾液을 Ethyl Ether로 抽出한다. Ether 抽出液을 蒸發시켜 그 殘渣를 調査하여 본다. 反應終結後 反應液中的 Alkali를 Litmus paper로 檢査하고 溶液中的 鹽素이온의 有無를 檢査한다. 實驗結果는 第 6表에 表示되어 있다.

反應生成物의 安定度 測定

Fujiwara 氏의 着色反應을 利用한 分光比色分析法⁷⁾을 使用하였다. 各 各 含鹽素有機物의 濃度에 따르는 吸光度의 變化를 測定하여 calibration curve를 만든다. 다음에 各 各 分離物을 Alkaline, 酸으로 處理한 것을 發色反應시켜 그 吸光度를 比較하여 含有되어 있는 含鹽素有機物의 濃度를 定한다. 다음에 原物質中的 鹽素含有量에 對한 比率를 算出한다. 이 結果는 第 7表에 表示되어 있다.

結果 및 討論

醋酸폴리페닐을 低溫에서 鹽素化反應시킨 바 比較的 安定한 鹽素化生成物을 얻을 수 있었다. 反應溫度를 높이면(22~30°C) 反應生成物이 多量分解하여 確認하기 困難한 低級鹽素化物의 混合體가 生成되며 이 混合體는 室溫에서도 分解를 繼續하여 黑色의 粘稠한 殘渣를 남긴다. 低溫에서 反應시킨 反應液도 室溫에서 長時間 放置하였을 境遇에는 黑色의 反應生成物이 溶液上에 浮遊하는 現象을 나타내지만 低溫에서(0°C) 放置시키면 分解物의 生成이 없었다. 따라서 이 反應이 反應溫度에 依하여 影響을 받고 있음이 確實하다. 反應生成物을 低壓(5mmHg 以下)에서 蒸溜에 附한 바 生成物의 沸點이 높은 關係로 蒸溜途中에 生成物 自身이 分解하여 酸性

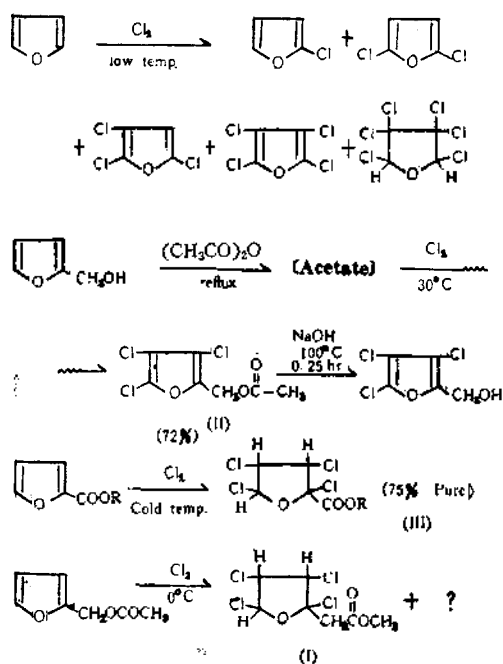
* 이 Crude Product에 對한 生成收率 및 赤外線스펙트라는 第 2, 第 4表에 記述되어 있고 그 分離方式은 第 3表 및 아래 項 目에 記述되어 있다.

* HANAU, High-Pressure Quartz Lamp, PL-313, 70W

gas(HCl)를 發生하면서 黑色의 粘稠한 炭化物로 變化하며 微量의 溜分이 있으나 이것도 亦是 不安定하여 室溫에서 黑變한다. 따라서 蒸溜方法으로서는 이 生成物을 精製하기 困難하므로, 鹽素化反應液中的 溶媒를 減壓下에서 蒸發시키고 남은 黃色의 粘稠한 液을 粗生成物(crude product)로 보고, 反應條件에 다른 生成收率을 比較한 것을 第2表에 記載하였다.

反應條件의 變化에 따른 粗生成物의 收率은 高溫에서 減少되고 低溫에서는 增加되며 鹽素吸收量도 이에 比例한다. I₂ carrier 存在下에서 行한 反應 및 紫外線照射下에서 行한 反應은 다 粗生成物의 生成收率이 비 寸하였고 다만 反應終結時間이 若干 短縮되는 程度이었다. 反應液中的 試藥의 濃度는 5~10% 程度가 最 適合하였으며 濃度가 이보다 진하면 反應이 갑자기 일어나 黑色의 分解物이 大部分 生成되었다. 試藥添加方式을 달리하여 逆加 卽 鹽素가스로 飽和시킨 四鹽化炭素液에 出發試藥을 徐徐히 加한 境遇에도 反應이 進 行되었으나 試藥添加速度에 따라 分解되는 量이 增 減되어 反應條件을 一定하게 하기가 매우 困難하였다. 冷溫反應時에 일은 粗生成物의 量 및 鹽素吸收量은 粗 生成物의 成分이 全部 四鹽化附加物(I)로 되어 있 다 고 生 覺 하 였 을 境 遇 의 量 과 近 似 하 였 다. 그 分 子 屈 折 率 도 四 鹽 化 附 加 物 의 計 算 值 과 近 似 하 였 다(第3表).

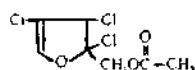
Table I Halogenation of Furfuryl Derivatives.



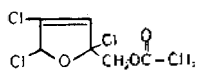
한편 粗生成物은 蒸溜過程에서 分解탄을 招來하였고 安定한 溜分(低沸點)을 얻을 수 없었다.

이러한 實驗事實은 P. Mastagi 等⁵⁾이 폴퍼릴알코올을 無水醋酸으로 處理하여 鹽素化하고 反應液을 蒸溜하여 얻을 수 있었던 安定한 三鹽化置換物(II)과는 다르다. 그러나 Manzelli 等¹¹⁾이 ฟู르酸的 各種 에스테르를 冷溫에서 鹽素化하여 四鹽化附加物(III)을 얻었던 것과는 一致되는 結果라 하겠다. 一般的으로 퓨란의 共軛二重結合은 共鳴에 依하여 2,5 位置가 活性化되어 있고 그 芳香族性이 Benzene 보다는 弱하므로 置換 및 附加反應은 反應條件에 따라 左右되기 쉽다¹²⁾. 따라서 Cass 等^{3,4)}이 퓨란을 鹽素化反應하여 얻은 것과 같이 各種 置換 및 附加鹽化物이 混成하는 것이 예이다(第1表). 本反應에서는 醋酸폴퍼릴을 分離한 後 鹽素化한 結果 主로 附加生成物을 生成하였으나 이것이 Mastagi 等⁵⁾이 醋酸폴퍼릴을 分離하지 않고 鹽素化하여 主로 三鹽素置換物을 72%의 收率로 合成한 것과 比較한다면 그 差異는 前者에 있어서는 稀釋한 濃度에서 鹽素가스를 溶液에 吸收시킨 것에 依하여 Acetate 隣接基에 있는 活性化된 二重結合에 附加反應이 主로 일어난 것이며 後者의 境遇에는 진한 濃度에서 高溫反應시킨 結果 置換이 일어난 것으로서 퓨란核의 差異에 依한 것이 아니라 反應條件에 因한 것이라고 生覺된다. 卽 Mastagi 等⁵⁾의 結果는 分離하지 않은 反應系內에 存在하였던 酸이 觸媒作用을 하여 鹽素가스가 그 이온으로 速히 分離되어 置換反應을 일으킨 것으로 볼 수 있다. 이러한 置換反應에 對한 觸媒效果는 이미 經驗된 바 많다⁹⁾.

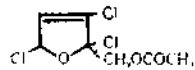
그러나 生成物이 粗生成物이고 蒸溜하는 途中에 分解할뿐만 아니라 室溫에 放置하여도 不安定하여 分解物로 變하며 HCl gas를 發生 한다는 것을 考察한다면 生成物 自身이 不安定 하거나 또는 不安定한 成分이 混在되어 있는 것으로 生覺되었으며 따라서 粗生成物을 더 分離하여 볼 必要가 있었다. 四鹽化附加物(I)은 立體化學的으로 考察할 때 Acetate 基과 隣接 鹽素基과의 立體的關係로 그 構造가 不安定하며 따라서 HCl gas를 發生하면서 分解하여 (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (IX)과 같은 不安定한 低鹽素化物을 生成할 傾向이 있다고 볼 수 있다. 한편 이러한 分解生成物은 그 構造가 不安定하므로 分解를 繼續할 可能性이 있다. 粗生成物을 分離하여 安定한 狀態로 分離될 수 있는 成分을 取하여 본 結果는 第2表 및 第3表에 表示하였다. 分離結果는 알코올로 處理하여 얻은 白色結晶은 그 融點이 銳敏하고 赤外線스펙트라가 鮮明하고 Furanoid 系 (9~10μ 領域), Acetate 基(5~6μ 領域) 및 C-Cl 結合 (8~6.5 μ 領域)이 모두 含有되어 있으며(第1圖) 分析結果로 보아 安定한 四鹽化附加物이라고 볼 수 있다.



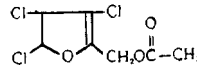
(IV)



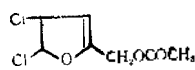
(V)



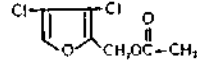
(VI)



(VII)



(VIII)



(IX)

Petroleum Ether 로 處理하여서 얻은 (A)는(第3表) 冷溫에서도 不安定하여 分解하며 이것을 蒸溜한 結果 水溶性인 蒸溜분과 分解物을 얻었다. 이것은 앞서 言及한 바와 같이 粗生成物이 分解하는 原因을 만드는

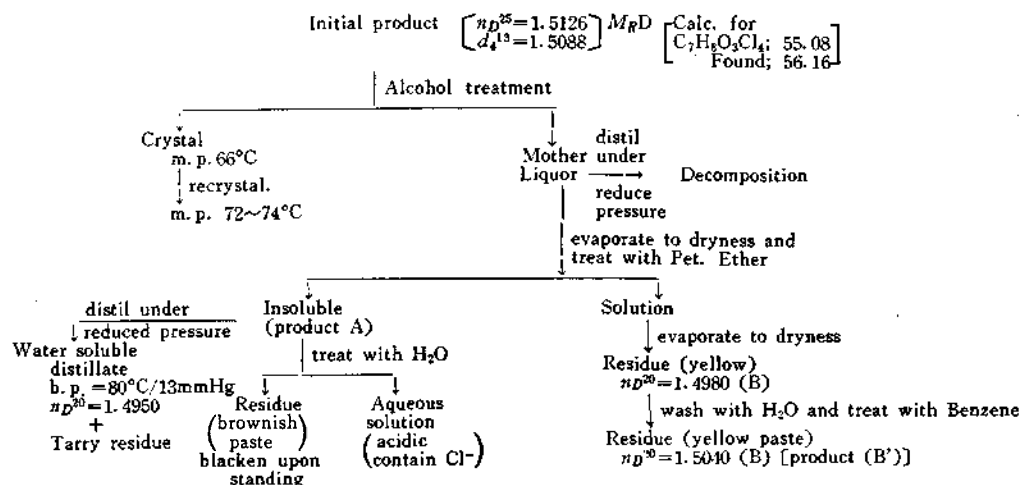
部分으로 生覺된다. 分離物(B)는 黃色粘稠한 液이며 各種 溶媒[Tetrahydrofuran(T. H. F), Cyclohexan, Toluene, Benzene]으로 處理하여도 結晶되지 못하였다. (B)는 粘稠한 液으로서 低壓에서도 蒸溜되지 못하고 黑變하였고 그 安定度는 (A)에 比較하여 安定하나 물에 一部 溶解하고 水溶液은 酸性이며 Cl^- test가 陽性이다. 따라서 (B)는 一部가 分解하는 傾向이 있거나 또는 分解物의 一部가 混在된 것으로 보이며 水溶性인 成分을 除去하여 얻은 分離物(B)'는 그 屈折率이 三鹽化物보다 높고 比重이 큰 것으로 보아 四鹽化物 또는 그 混合物인 것으로 生覺된다. 이 部分도 比較的 安定하기는하나 冷溫에서 長時間 放置하면 分解되어서 徐徐히 黑色으로 變하였으므로 分析은 試圖하지 못하였다.

四鹽化附加物은 그 立體構造上 16個의 異性體가 生覺된다. 그러나 二重結合에 對한 鹽素의 附加反應은 一般의으로 特殊한 反應中間體를 거치지 않는 境遇에는 *trans* 附加¹⁰⁾ 함이 알려져 있으므로 이 點을 考慮에

Table II Chlorination of Furfurylacetate.

Run No.	Starting material (gr)	Temp. (°C)	Time (min.)	Concent. (%)	Crude product (g)	Chlorine uptake (g)	Product composition			Remarks
							Crystal (g)	A (g)	B (g)	
1	8.1	0	90	5	16.6	8.5	2.7	6.6	3.3	Immediate Separation
2	30.0	0	60	10	53	23	11.5	17.4	15.0	
3	32.5	0	145	20			decomposition			
4	20.0	22	50	5	26	6	5.0			
5	20.0	U. V. 0	140	5	40.7	20.7	—Didn't separated—			
6	20.0	I_2 carrier 0	60	5	37.0	17	"			
7	20.0	0	90	10	40.0	20	13.2	16.0	10.4	After 50 days separation

Table III Separation Scheme.



넣으면 醋酸플로릴로부터 鹽素附加에 依하여 生成될 수 있는 四鹽化附加物中的 異性體는 第4表에 表示한 바와같이 Cl-cis 및 Cl-trans 의 4種일 것이다.

Cl-trans 化合物 (XI)은 隣接Acetate 基와 Cl 基와의 位置도 亦是 安定한 形體이다. 一般의 形體로 trans 形化合物은 cis 形化合物 보다 安定하여 그 融點이 높으므로 本反應에서 얻은 結晶物은 (XI)에 該當하며 生成物 (B)(第2表參照)는 (X)에 該當한다고 볼 수 있다. 한편 粗生成物의 分解 및 (X)의 不安定性은 脫 HCl 反應에 依한 바 이것은 (X)의 cis-Cl이 trans 脫 HCl하므로 因하여 生成되는 것이라 하겠다. 多鹽化合物에서의 trans 脫 HCl은 特殊한 立體的配置를 除外하고는 J. Cristol 等¹¹⁾에 依한다면 trans-elimination한다는 것이 알려져 있다. (XI)에서는 이러한 cis-Cl이 없으므로 trans 脫 HCl 할 機會가 없고 따라서 安定하다. 이러한 論議點을 더 確認하기 爲하여 各分溜物의 赤外線吸收스펙트라를 比較하여 본 結果는 第5表과 같다. 粗生成物의 吸收

스펙트라는 結晶物, 生成物(A), 生成物(B)에 모두 包含될 수 있는 混合 frequency 를 보여주고 그 resolution이 不明確함을 보아 이들의 混合體임이 確認되며 結晶物은 그 C-H stretching, C-Cl stretching 이 明確히 resolution 되고 있으나 生成物(A)는 不明確할뿐만 아니라 生

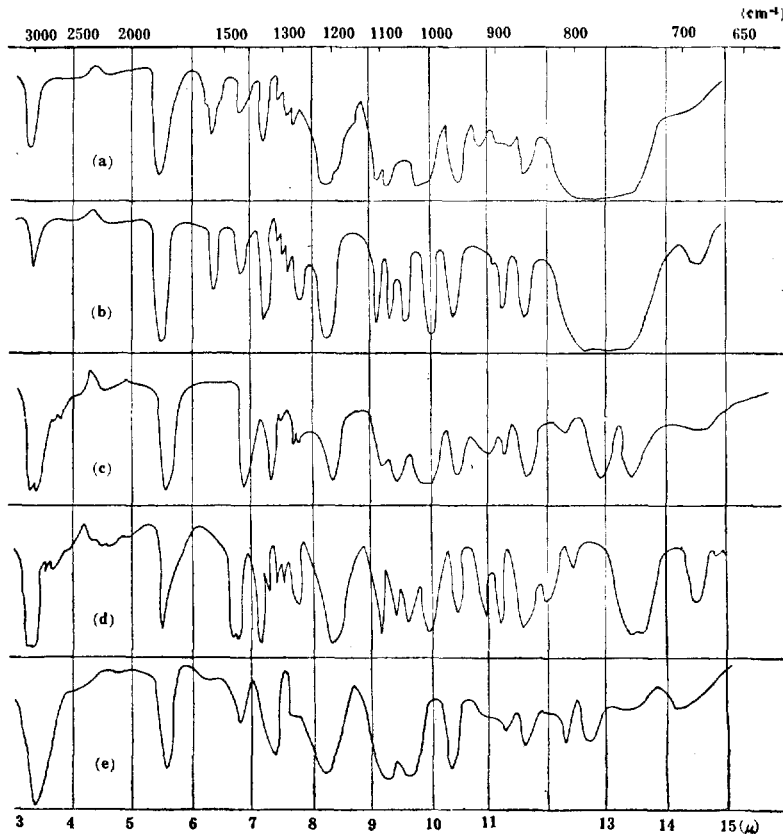
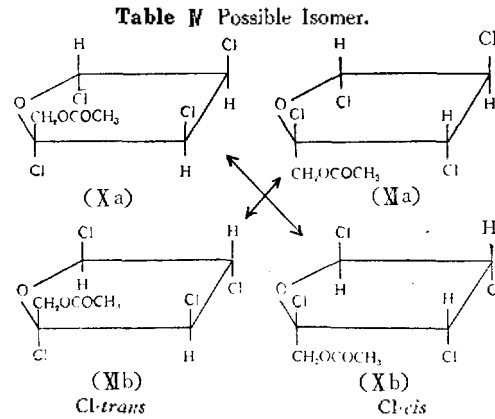


Fig. 1 Infrared Spectra.*

(a):(B)' in CCl₄, (b):(Crystal) in CCl₄, (c):(Crude product) in Nujol, (d):(Crystal) in Nujol, (e):(B)' in Nujol

* Scanned by Beckman IR-4 NaCl prism.

Table V Infrared Characteristic Absorption Bands.

	Characteristic absorption bands(μ)			
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \end{array}$ (stretching)	—C—H (stretching)	—C—Cl & (stretching)	—C—H (rocking)
Crude product in Nujol	5.65	dull	13.0 (20)	13.6 (20)
Crystal "	5.65	{ 7.8(1) 7.7(3) 7.6(2) 6.9(4)	—	13.6 (20)
A "	dull peak	7.6(dull)	13.0 (66)	13.6 (50)
B "	5.65	{ 7.8 7.9(dull)	13.0 (60)	13.6 (70)
Crude product in CCl_4	5.65	dull	—	—
Crystal "	5.65	{ 7.8, 7.25, 7.6, 6.9, 7.5, 6.5	—	—
A "	5.65	7.2(dull)	—	—
B "	5.65	{ 7.2, 7.8 7.05, 7.6, 6.85, 6.45	—	—

Table VI The Reactivity of the Product with Aqueous Alkaline Solution.

Compounds	NaOH (%)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Crystal recovered	Residue from ether extraction	Cl-ion in the reaction mixture	Alkalinity of the solution
Crude	2	90	—	none	+	acid
Crude	15	0	recovered	—	+	alkaline
Crude	15	90	—	none	+	acid
Crystal	2	60—30	recovered	—	slight	alkaline
A	Water soluble and		—	—	slight	—
B	Aqueous solution contains Cl^-		—	—	+	—

成物(B)에서 나타난 C—Cl stretching frequency와 結晶物의 frequency가 混合되어 있음을 보아서 이들의 中間 混合物이 大部分으로 되어 있음이 確實하다. 文獻⁽²⁾에 依하면 C—Cl 結合과 *trans*-form에서 隣接原子의 配置에 따라 그 赤外線吸收領域이 다르고 第5表에서 結晶物의 吸收領域이 13.0 μ 에서 顯著한 것을 본다면 結晶物과 (B)의 立體構造가 다름을 알 수 있다. 한편 各分留物의 Alkaline에 對한 安定度를 試驗한 結果는 第6表와 같다. Mastazi等⁽⁵⁾은 三鹽化物을 Alkaline으로 處理하여 該當하는 알코올을 좋은 收率로 얻었으나(70~80%) 化合物의 分解에 對하여서는 言及이 없다. 本反應에서 얻은 粗生成物은 Alkaline 存在下에서 分解하여 多量의 Cl^- 을 形成하며 一部 未反應物이 回收될뿐이었고 結晶生成物은 安定하여 長時間 反應에서도 若干의 Cl^- 만을 生成하였고 分離物(B)는 물과 作用만 시켜도 벌써 Cl^- 이온을 많이 生成하였다. 한편 粗生成物도 冷溫에서는 比較的 分解가 느리며 反應液中에서 安定한 結晶成分이 析出되고 이 結晶은 四鹽化結

Table VII Stability of the Products.

Compounds	Reaction Condition			Concentration of the compound compared to the original products
	Reagent	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Time (hr.)	
Crude product	none	30	24	59.47
"	Alcohol 5%	30	24	42.08
"	1% CH_3COOH	30	24	33.65
"	1% NaOH 10cc	30	24	28.30
"	Alcohol	room temp. (23)	24	66.73
Crystal	none	30	24	70.30
"	1% CH_3COOH 10cc	30	24	50.5

晶物과 같았다. 卽 粗生成物을 低溫에서 處理하면 分解되기 쉬운 成分이 Alkaline 溶液中에 溶解하고 安定한 結晶成分(*trans*-form)이 分離되어 析出됨을 意味한다. 이 實驗事實은 粗生成物이 結晶(X)와 B(Ⅴ)로 되

어 있고 (A)는 其他의 低鹽素化合物分解物 및 (X)의 分解物로 되어 있음을 支持하여 주는 것이다. 卽 Alkaline 에 對하여 不安定함은 化合物內에 反應되기 쉬운 C—Cl 結合이 있고 따라서 이 C—Cl 結合이 脫 HCl 反應(E₂)을 일으키는 것으로 生覺되며 粗生成物이 分解가 잘 되는 것은 그 中에 *cis*-Cl 結合 卽 X form 이 있음을 示唆하여 준다. 生成物이 不安定하므로 이 不安定度를 檢査하기 爲하여 Fujiwara 反應을 利用한 方法⁹으로 그 安定度를 檢査한 結果는 第7表와 같다. 그 結果에 依하면 이 化合物은 酸, Alkaline 에 對해서 不安定하며 室溫에서 分解를 이끄는 것을 알 수 있다. 한편 四鹽化結晶物은 安定하다는 것을 알 수 있다.

結 論

本反應研究에 依하여서 醋酸폴리알의 鹽素化反應을 冷溫 稀釋溶液에서 進行시킨 結果 좋은 收率(거의 定量的)으로 四鹽化附加物을 얻었으나 不安定한 成分 및 分解로 因하여 立體異性體中 安定한 *trans*-form 만이 分離 되었으며 *cis*-form 은 不安定하여 安全히 分離하지 못하였다. 反應收率은 *racemic trans*-form 이 20~25%, *crude cis*-form 이 20~30%이며 殘餘分은 分解物 및 低級鹽素化合物質이었다. 反應條件에 따른 收率의 變化를 본다면 高溫에서는 分解가 甚하여 收率이 減少 되었으며 紫外線 및 I₂ carrier 存在下에서의 反應에서는 鹽素吸收量에는 큰 差異가 없었다. *trans*, *cis* 두 form 의 optical resolution 은 試藥關係로 本報에서는 進行시키지 못하였으나 앞으로 이方面의 研究結果를 報하고자 한다.

參 考 文 獻

- 1) M. A. Manzelli, V. H. Young and C. L. Morowitz, *C. A.* **52**, 2328e(1957); U. S. Pat. 2,811,710(Oct. 22, 1957); U. S. Pat. 2,811,478 (Oct. 29, 1957)
- 2) J. Delemonte, U. S. Pat. 2,423,139 (1947)
- 3) E. I. du Pont de Nemours Co., *C. A.* **43**, 3041c (1947)
- 4) O. W. Cass and H. B. Copelin, U. S. Pat. 2,430,667 (Nov. 11, 1947); *C. A.* **42**, 2284e (1948)
- 5) P. Mostazi, Z. Zafinid, *Compt. rend.* **234**, 533~4 (1952); *C. A.* **48**, 2683 (1954)
- 6) Gilman and Blatt, *Organic Synthesis*, Vol. I(John Wiley & Sons, New York, 1958), p. 267, 285
- 7) K. C. Leibmann and J. D. Hindman, *Anal. Chem.* **36**, 348 (1964)
- 8) Gilman and Wright, *Chem. Revs.* **11**, 323 (1932); Wheland, *The Theory of Resonance*(John Wiley & Sons, New York, 1944), p. 14
- 9) R. M. Keefer et. al, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 3062 (1964) and reference cited
- 10) Roberts and Kimall, *ibid.*, **59**, 947 (1937)
- 11) N. Alebel, P. D. Berinc, and P. M. Subranian, *ibid.*, **86**, 4144 (1964) and references cited. J. Cristaland E. F. Hoeggins, *ibid.*, **79**, 3433(1957)
- 12) 島內, 赤外線스펙트럼解析法(南江堂, 東京, 日本, 1960) p. 61