

Tropolone 類에 關한 研究(I)
Cyclopentadiene 으로부터 4-Ethyltropolone 의 合成과
그 分光學的 特性

漢陽大學校 化學科

沈 載 厚

(1968. 11. 26 受理)

Studies on Tropolones(I)
The Synthesis of 4-Ethyltropolone from Cyclopentadiene
and Its Spectroscopic Characteristics

by

Jae Hu Shim

Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul

(Received November 26, 1968)

Abstract

4-Ethyltropolone has been prepared in three steps from cyclopentadiene by a dichloroketene process, and at the same time, a comparison has also been made with the case of tropolone synthesis.

In the addition reaction of dichloroketene to cyclopentadiene as well as to ethylcyclopentadiene, and also in the separation of cycloadducts from reaction mixture, the best results were given by prevention of the reactants from dimerization. Under these condition, the yields of cycloadducts were around 70% for both.

Tropolone and 4-ethyltropolone were obtained in the yield of 51% and 32%, respectively, by hydrolysis of cycloadducts with potassium acetate in aqueous acetic acid. These results revealed that the steric effect of ethylgroup was more sensitive to the hydrolysis than to the cycloaddition reaction.

A comparison of UV, IR and NMR spectroscopic results of 4-ethyltropolone with those of tropolone was also made together with a brief discussion of the tropolone ring system and ethylgroup effect.

序 論

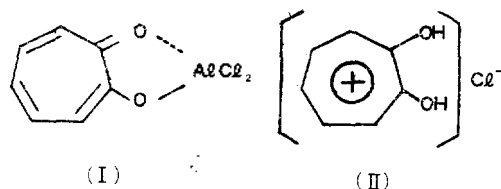
7員環狀芳香族化合物의 母體인 Tropolone의 從來 合成法으로서는 Cyclohexanone 으로부터 Suberone 을 거쳐 誘導하는 Nozoe & Cook 法^{1,2}, benzene 으로부터 tropilidene 을 經由하는 Doering 法³, Pyrogallol 로부터 Purpurogallin 을 거쳐 誘導하는 Harwor 法⁴, pimelic acid 로부터 2-hydroxysuberone 을 經由하는

Cram 法⁵ 등이 알려져 있으나, 그 어느 合成法에 있어서도 數段階의 復雜한 過程을 거치는 反應이어서 그 收率은 좋지 않음이 報告되어 있다.

Dryden⁶은 5員環인 Cyclopentadiene(CPD)에 ketene 을 作用시켜 tropilidene 을 誘導할 수 있음을 報告하였고 du Dont 의 Drysdale 等⁷은 CPD 에 tetrafluoro ethylene 을 高溫에서 作用시켜 tetrafluorocycloheptadiene 을 거쳐 tropolone 을, 또한 Stevens 等⁸은 역시 CPD 에 dichloroketene 을 作用시켜 cycloadduct 를 經由하여

tropolone 을 각종 合成하고 있다. 그러나 後者의 경우 아직 그 詳報는 發表되어 있지 않다.

한편 tropolone 은 $AlCl_3$ 등 金屬觸媒와 錯鹽(I)을 만들고, 鹽酸과도(II)와 같은 鹽酸鹽을 만들어 安定化되기 때문에, Friedel-Crafts 反應, Fries 轉位, Gattermann(aldehyde)-Hoesch(ketone)反應 및 Kolbe-Schmidt 反應 등은 成功치 못하고 있다. 卽 benzenoide



化合物에서 適用할 수 있었던 方法으로써는 tropolone 에 直接 또는 間接으로 alkyl 基를 導入시키기는 至極히 難點이 많은 것이다¹⁰.

4-ethyltropolone 은 從來 ethylsuberanedione¹¹로부터, 또는 天然產 β -dolabrin¹²로부터 誘導한 4-acetyl tropolone¹³으로부터 低收率로 合成하고 있으나, CPD 로부터의 合成에 關해서는 全然 研究되어 있지 않다.

著者は CPD 自體에 于先 alkyl 基를 導入시킨 然後 여기에 dichloroketene 을 作用시켜 cycloadduct 를 얻고, 結局 3 段階로써 4-alkyltropolone 類를 誘導할 수 있는 새로운 合成法을 發見하고 本合成法에 關한 諸般 反應條件을 爲始하여 中間 cycloadduct 및 生成 tropolone 題의 分離方法과 그 構造 및 生成에카니즘 등에 關해 綜合檢討를 加하였다.

本報에서는 4-ethyltropolone 의 合成과 그리고 잘 알려져 있지 않는 그 分光學的 特性에 關해 報告코져 하며, tropolone 自體의 合成에 있어서의 諸般反應條件도 아울러 檢討하는 同時, 4-ethyltropolone 生成過程에 있어서 未反應 diene 의 回收, ethyl 基 存在로 因한 反應性의 差異中間 및 最終生成物의 單離條件 등에 關해서도 檢討하였다.

實 驗

1. 試藥 및 測定

Cyclopentadiene (CPD): dicyclopentadiene (Wako Chemical)의 熱分解¹⁴에 依해 調製하고 再蒸溜하여 b. p 40~41°C, n_D^{25} 1.4368 의 것을 使用하였다.

tetrahydrofuran(THF): 1 級試藥 (Kanto Chemical) 을 KOH 로써 處理하고 $LiAlH_4$ 添加下에 分溜하여 完全無水狀態의 것을 使用.

Girard 試藥 P: 常法에 依해 調製한 ethylmonochloroacetate 와 80% hydrazine hydrate(Merck) 및 Pyridine-

(Wako)으로부터 Girard 試藥 T¹⁵에 準하여 合成하고, 40~50mmHg 에서 乾燥시켜 使用(m.p 204~205°C)

dichloroacetyl chloride, triethylamine 및 其他 試藥은 Wako 또는 Kanto Chemical 의 1 級試藥을 그대로 使用하였으며, Sodium-cyclopentadienylide 調製 時의 Xylene 및 elution chromatography 의 benzene 등은 1 級試藥을 濃黃酸處理 後 精溜하고 Na-處理하여 完全無水狀態의 것을 使用하였다.

UV-Spectra: Beckman Model DB(1cm quartz cell) 를 使用하여 10^{-4} ~ 10^{-5} M/l 範圍內의 正確한 濃度에서 測定하였다.

IR-Spectra: Perkin-Elmer Infracord Model 137 를 使用하여 Cycloadduct 類에 있어서는 液相(liquid in KBr window)에서, 또한 tropolone 類에 對해서는 KBr 錠劑法에 依한 固相에서 測定하였다.

NMR-Spectra: Perkin-Elmer ModelR-10(60Mc)를 使用하여 tetramethylsilane(TMS)를 內部基準으로 하고 $CDCl_3$ 를 溶媒로 하여 測定하였다.

屈折率은 Shimazu Abbe Refractometer 를 또한 融點은 Shimazu M. P-Apparatus 를 各各 使用하여 測定하였다.

2. Ethylcyclopentadiene(ECPD)의 合成¹⁸

乾燥窒素가스氣流中에서 THF 에 分散된 粉末나트륨에 CPD 를 加하여 Sodium cyclopentadienylide 를 調製하고, 여기에 ethylbromide 의 THF 溶液을 作用시켜目的物의 二量體를 얻고 이것을 熱分解시켜 ECPD(b. p 99~104°C, n_D^{20} 1.4613)을 얻었다. 貯藏時는 二量體를防止하기 爲하여 恒時 dryice-acetone 冷劑를 使用하였다.

3. Dichloroketene 과 cyclopentadiene 類와의 反應

3.1 Dichloroketene-CPD cycloadduct 의 合成⁸

三口 flask 에 所要量의 dichloroacetylchloride 와 CPD 및 hexane 을 넣고, triethylamine 의 hexane 溶液을 滴加漏斗로부터 0~5°C 에서 強한 攪拌下에 徐徐히 滴加直後 부터 白色結晶이 생겼으며 滴加完了後 같은 溫度에서 所定時間反應을 持續시킨 다음 aspirator 使用下에 結晶性固體物을 濾別하고 hexane 및 未反應 CPD를 溜出し킨 後, 殘液을 分別蒸溜하여 無色油狀物質(b. p 68~70°C/2mm, n_D^{20} 1.5161)을 얻었다. 反應物의 量, 滴加時間 및 反應時間 등의 變化에 따라 收率의 差異가 있었으며 거듭된 實驗結果, 다음과 같은 條件, 卽 dichloroketene: triethylamine: cyclopentadiene: hexane 의 量比를 1:1.3:10:20 으로 하고 triethylamine 의 滴加速度 10min/g 에서 25 時間 反應을 持續시키는 條件이

좋은 結果이었으며, 結局 70% 前後의 收率로써 目的物을 얻을 수 있었다. 이 物質의 確認分析結果는 Table 1 과 같다.

3.2 Dichloroketene-ECPD cycloadduct 의 生成

dichloroketene 10g, ECPD 64g 및 hexane 85ml 를三口 flask 에 넣고 triethylamine 9.2g 의 hexane 85ml 溶液을 0~5°C 에서 強하게 攪拌하면서 徐徐히 滴加하였다.

滴加完了後 같은 溫度에서 合計 25時 間동안 反應을 持續시킨 다음, aspirator 使用下에 結晶性固體物을 濾別하고 溶媒 및 未反應 ECPD 의 大部分을 溜出시킨後 다음에 記述하는 分離方法에 依해 分離精製하여 赤黃色油狀質 9.8g(70%)을 얻었다*. 이 物質의 確認分析結果는 Table 1 과 같다.

3.3 Dichloroketene-ECPD cycloadduct 의 分離

(a) Girard 試藥 P 에 依한 分離: 3.2 에서 얻은 生成混合物를 일단 眞空蒸溜하여 b. p 80~100°C/1mm 의 溜分の 것을, 別度로 調製한 Girard 試藥 P(G. R)(Py⁺(Cl)⁻CH₂CONHNH₂)에 依해 目的物인 ketone 分の 分離를 試圖하였다. 卽 生成混合物 0.5g, G. R 0.52g, 食醋酸 0.5ml 및 95% ethylalcohol 5ml 를 20×150mm 試驗管에 넣고 還流冷却器 使用下에 約 1.5時間 還流시킨 後 室溫에서 放冷하고 이것을 물 25ml, ether 25ml 및 10ml 의 飽和食鹽水가 들은 分液漏斗에 注入시켜 強하게 흔들고 未反應有機物(ether 層)과 水層으로 나누었다. ether 層은 물로써, 水層은 ether 로써 各各 二三

回 抽出하고 합쳐 結局 ether 層과 水層으로 分離하였다. ether 層: 5% Na₂CO₃ 溶液, 다음에 若干의 물로써 씻고, Na₂SO₄ 를 通하여 濾過시킨 다음 ether 蒸發하고 殘液 0.3g 를 얻었다. 이 物質은 Beilstein 試驗 및 2,4-dinitrophenylhydrazine 使用下의 Carbonyl 試驗에 各各 陽性이었다.

水層: 濃鹽酸 1.5ml 를 넣고 water-bath 上에서 約 20 分間 加熱하여 分解시킨 後, ether 로써 數回 抽出하고 이 ether 溶液을 5% Na₂CO₃ 溶液, 물의 順으로 씻고, Na₂SO₄ 를 通하여 濾過하고 ether 蒸發하여 殘液 0.15g 을 얻었다. 이 物質도 亦是 Beilstein 試驗 및 Carbonyl 試驗에 陽性이었다.

(b) Elution chromatography 에 依한 分離: 吸着劑로써 活性 alumina (Wako Chemical 의 1級 alumina 를 니켈도가니에 넣어 350~400°C 에서 4時間 灼熱하여 活性化시킨)를 使用하고, 石油 ether, benzene, ether 의 順으로 溶出시켜 3.2 의 生成混合物 0.5g 로부터 石油 ether 溶出部에서 0.35g, benzene 溶出部에서 0.13g, ether 部에서 微量을 各各 回收하였다. 그 各各을 Beilstein 및 Carbonyl 試驗을 行한 結果 石油 ether 溶出部에서 얻은 것만이 陽性이고 其他는 陰性이었다.

(c) 未反應 ECPD 의 重合防止操作에 依한 分離: 添加反應終了後 dryice-acetone 冷劑로써 冷却된 trap 使用下에 0°C 附近에서 이를 溶媒 및 未反應 ECPD 를 溜出시키고 殘液의 眞空分溜하였던 바 純粹한 目的物을 얻을 수 있었다.

4. Tropolone 類의 生成

Table 1. Cycloadducts of Dichloroketene to Cyclopentadiene and Ethylcyclopentadiene

Cycloadduct	B. P. °C(mm)	n _D ²⁰	a) B. T.	b) SN. T.	c) C=O test	IR(cm ⁻¹)		Analyses ^{d)}			
						ν _{C-O}	ν _{C=C}	Calcd. C%	H%	Found C%	H%
CPD-cycloadd	68-70 (2)	1.5161	+	-	+	1805	1605	47.47	3.42	47.40	3.46
ECPD-cycloadd	90-92 (1)	1.5090	+	-	+	1805	1638	52.71	4.91	52.74	5.03

a) B. T: stands for Beilstein's test.

b) Sn. T: stands for silver nitrate solution test at room temperature.

c) 2,4-Dinitrophenylhydrazine was used for carbonyl test.

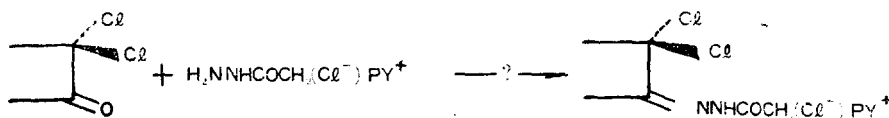
d) Analyses were carried out at Govt. Chemical Industrial Research Institute, Tokyo, Japan.

41 Tropolone

(a) CPD-cycloadduct 의 加水分解: 主로 Drysdale⁷ 및 Stevens 法⁸을 參照하여 表理하였다. 卽 3.1 에서 얻은 CPD-cycloadduct 8.85g 와 KOH 12.5g, 無水食醋酸 150ml 및 물 5ml 를三口 flask 에 넣고 攪拌下에

16~17時間 還流시켰다. 黑灰色生成物을 放冷시키니 下層에 若干의 結晶性物質이 折出되어 있었다. 分液漏斗에 反應生成混合物과 黃酸銅(CuSO₄·5H₂O) 15.4g 의 飽和溶液을 加하고 強하게 흔든 다음 여기에 pH가 2.8 이 되게끔 炭酸나트륨(6.5g 所要)을 넣어 繼續하여 흔든 後 黑綠色의 固體液體混合物을 安置하니 二層이 생겼다. 上層의 진한 黑綠色液層과 下層의 亦是黑綠色液

* 目的物의 沸點이 ECPD의 二量體 또는 重合體의 沸點과 類似 하여 普通의 分別眞空蒸溜法에 依해서는 分離가 不可能하였다



能하였으나, Girard 試藥에 依한 ketone 分(生成物)의 完全分離는 不可能하였다. 그 理由로써는 carbonyl 基 隣接에 鹽素基가 두개 있어 立體障害로 因해 Girard 試藥과 縮合을 잘 일으키지 않는 것으로 본다.

生成 cycloadduct 類의 確認分析結果는 Table I 과 같았으며, 이들은 dichloroketene 과 diene 類 間의 1:1 adduct 인 $C_7H_8OCl_2$ 및 $C_7H_{10}OCl_2$ 의 分子式을 가졌고 炭素炭素二重結合과 Carbonyl 基를 지니고 있음을 알 수 있다. ECPD-cycloadduct 의 60Mc NMR-Spectrum 을 測定하여 Fig 1 과 같은 結果를 얻었으며 4.6PPM (singlet 또는 quartet), 5.62~6.17PPM(multiplet), 7.36PPM (singlet 또는 multiplet), 7.88PPM(quartet) 및 8.94PPM(triplet)의 各 signal 의 積分強度比는 1:2:2:3 으로 나타나있다. 8.94PPM 의 水素 3 個는 勿論 methyl 基의 水素이며, 隣接 methylene 基 水素와 spin-spin coupling 에 依해 triplet 로 分裂($J=8cps$)되어 있고, 7.88PPM 의 水素 2 個는 quartet 로 分裂($J=7cps$)되어 있어 ethyl 基의 methylene 基 水素임이 分明하다. 이 둘 cycloadduct 의 構造와 生成메카니즘에 對해서는 後報로 미루기로 한다.

2. Tropolone 類의 生成

食鹽酸카륨의 食醋酸水溶液에 依한 cycloadduct 類의

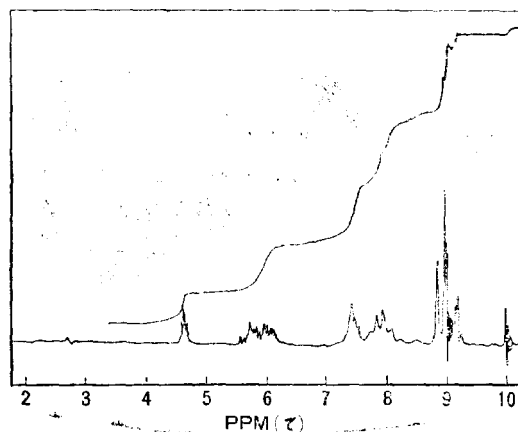


Fig. 1. 60Mc NMR Spectrum of the Adduct of Dichloroketene and Ethylcyclopentadiene

加水分解로써 tropolone(51%) 및 4-ethyltropolone(32%)을 各各 얻을 수 있었다. 反應生成混合物로 부터 tropolone 類의 分離에는, 그가 金屬類와 安定한 不溶性錯鹽 容易하게 生成하는 性質을 利用하였다. 卽反應混合物→VI, X→V, VIII. tropolone 自體의 경우는 이 方法에 依해 容易하게 分離精製할 수 있었으나 4-ethyl tropolone (VIII)의 경우는 副生成物 또는 分解生成物이 많아 이 方法의 適用란으로서는 完全 分離가 不可能하

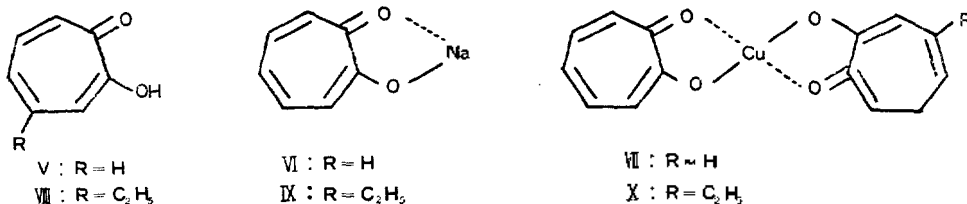


Table 2 Tropolone and 4-Ethyltropolone

	M. P °C (cryst. form)	Cu-complex M. P °C (cryst. form)	UV cyclohexane $\lambda_{max} m\mu$ (log ϵ)	IR-charact. freq. (cm^{-1}) ¹			
				ν_{O-H}	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$	ν_{C-H}
Tropolone	49-51 (colorless needles)	317-320 (green needles)	222-236(4.30-4.35) 320(3.85) 340(3.64) 354(3.72) 372(3.73)	3450 3205	1610	1548	710 757
4-Ethyl tropolone	41-42 (colorless prism)	156-157 (green needles)	232(4.40) 292(3.72) 324(3.90) 352(3.79) 368(3.76)	3450 3205	1610	1545	823

였으며, 이를 다시 苛性소다로써 抽出하여 K를 誘導하고 X를 거쳐 分離하거나, 또는 K에 直接 黃酸을 作用시켜 K를 遊離시키는 方法으로써 分離精製가 可能하였다. 4-ethyltropolone의 加水分解生成率이 tropolone 自體보다 낮은 것은 ethyl基의 立體障害에 起因한 것으로 본다. 生成 tropolone類 및 그 誘導體의 物理定數 (Table 2)는 文獻値와 좋은 一致를 보여준다.

3. Tropolone 類의 UV, IR 및 NMR-spectra

잘 알려져있지 않는 4-ethyltropolone의 分光學의 特性을 tropolone 自體와 比較檢討하기 爲해 그 各各의 UV, IR 및 NMR 스펙트라를 測定하였으며, UV의 경우 cyclohexane을 溶媒로 使用하고, $6.8 \times 10^{-5} M$ (tropolone) 및 $5.5 \times 10^{-6} M$ (4-ethyltropolone) 濃度에서

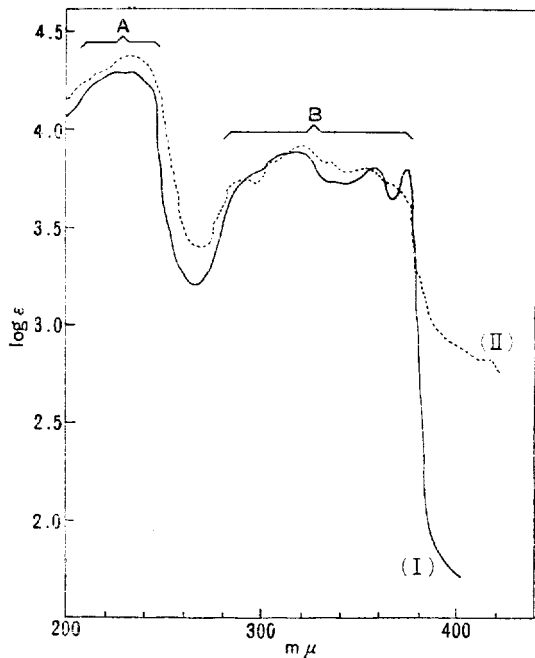


Fig2. Ultraviolet Absorption Spectra in Cyclohexane
(I): Tropolone
(II): 4-Ethyltropolone

測定하여 Fig 2와 같은 結果를 얻었다. 서로 類似的인 吸收曲線을 나타내고 있으며, 그림에서 보는 바와 같이 雙方 다 크게 두 部分으로 되어있고, 吸收強度가 큰 200~260mμ (log ε = 4.0~4.5)의 "A部"와, 이보다若干 強度가 弱한 280~380mμ (log ε = 3.5~4.0)의 "B部"가 뚜렷이 나타나있다. 이는 tropolone類 特有의 吸收 spectra^{1,20}라 하겠으며, A部에 있어서는 tropolone 및 4-ethyltropolone 雙方 다 屈曲이 없는 比較的 幅넓은 吸

收帶를 볼 수 있고, B部에서는 各各 3~4 個의 λ_{max} 를 나타내면서 多小의 差異를 보여 주고있다. ethyl基 存在로 因한 bathochromic shift는 325mμ보다 短波長 쪽에서 若干 觀測된다.

KBr 錠劑法에 依해 IR-spectra를 測定한 結果는 Fig 3과 같았으며 ν_{O-H} , $\nu_{C=O}$ 및 $\nu_{C=C}$ 의 各 吸收는 雙方이 거의 같은 相當히 낮은 波數를 나타내고 있다.

(Table 2). 이들의 吸收帶가 低波數로 移動하고 있는 理由는 troponoid의 特殊芳香族性構造에 起因함이 分明하다^{21,22}. tropolone과 4-ethyltropolone間의 顯著한 差異는 900~700cm⁻¹ 領域에서 觀察되며, tropolone類의 CH 面外振動(ν_{C-H})特性으로 부터 考察할 때 tropolone의 $\nu_{C-H}=710, 757cm^{-1}$ 의 吸收는 隣接水素原子 5 個를, 또한 4-ethyltropolone의 $\nu_{C-H}=823cm^{-1}$ 는 隣接水素原子 3 個를 各各 暗示하는 것이고 이는 後者의 經

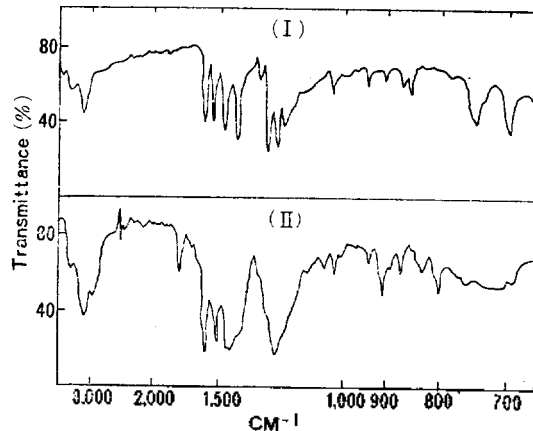


Fig3. Infrared Absorption Spectra in the Solid State
(I): Tropolone
(II): 4-Ethyltropolone

우 4-置換體인 4-ethyltropolone임을 가리키는 것이라 하겠다. 이들의 NMR-spectra(60Mc) 測定結果는 Fig 4 및 5와 같은 結果이었다. Tropolone 경우(Fig4) 1.30PPM의 Singlet와 2.71PPM의 multiplet의 積分強度比는 1:5이므로, 前者가 OH의 水素, 後者가 tropolone 環 CH의 水素임이 分明하다. Fig 5의 4-ethyltropolone에 있어서는 1.52PPM(singlet), 2.81PPM(multiplet), 7.35PPM(quartet) 및 8.76PPM(triplet)에 各各 signal가 있으며, 그 積分強度比(1:4:2:3)와 分裂方式 등으로부터 考察할 때 順次的으로 OH, tropolone 環 CH, CH₂ 및 CH₃의 各 水素에 歸屬되는 signal임이 分明하며, methylene基 水素과 methyl基 水素間의 spin-spin coupling에 依한 規則的인 分裂(J=7~8cps)도 잘 觀測된다. tropolone 環 水素의 chemical shift(δ)는 benzene 環^{24,25} 水素의 δ 와 類似하여 2.71~2.81PPM

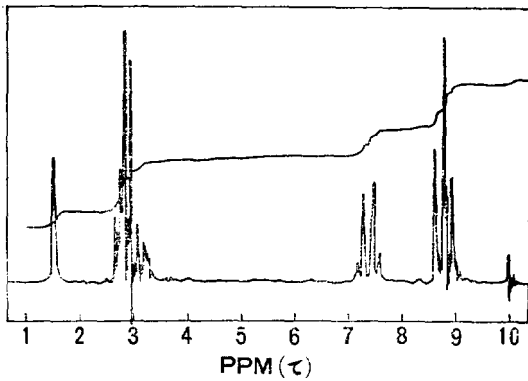


Fig 4. 60Mc NMR Spectrum of Tropolone

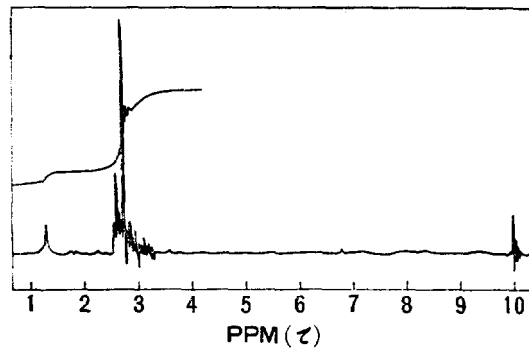
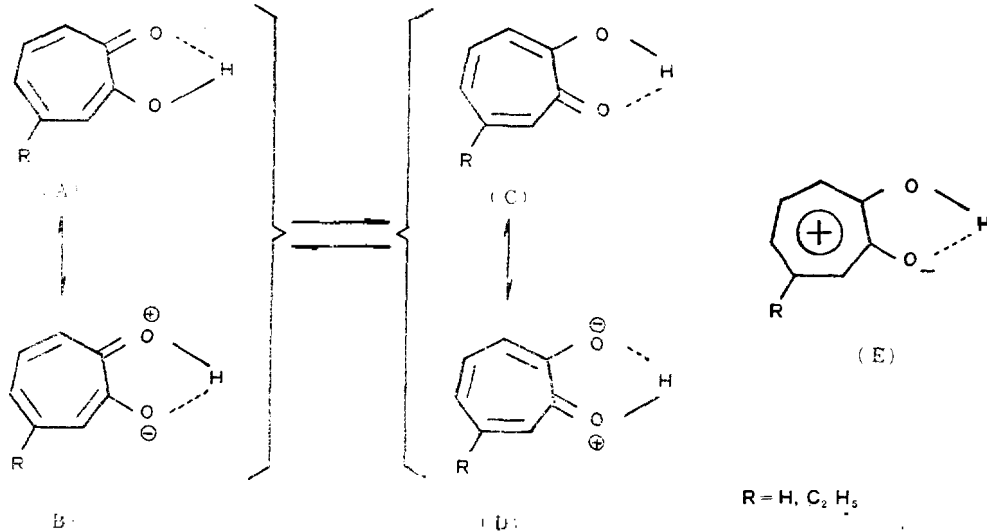


Fig5. 60 Mc NMR Spectrum of 4-Ethyltropolone

라는 低磁場位에 나타나 있으나, 이는 tropolone 類의 芳香族性構造에 起因한 것이라 하겠다. 한편 水酸基의 $\delta(OH)$ 1.30, 1.52PPM 가 Phenol 의 $\delta(OH)$ 5.76PPM²⁶ 보다 約 4PPM 가량 低磁場에 있는 理由는 tropolone 類의 水酸基는 分子內 水素結合에 依해 chelation(A, B) 을 하고 있기 때문이라 생각된다. 그러나 類似한 chel

ation 構造를 가진 salicylaldehyde 等 置換 phenol 類의 $\delta(OH)$ 보다는 相當히 高磁場에 位置하고 있으며, 이는 tropolone 類 水酸基의 水素는 置換 phenol 類의 그것보다 電子密度가 큰 磁場環境에 있음을 가리키는 것이라 하겠다. tropolone 骨格의 7員環이 6 π 電子系(E)로써 安定化되는 경향이 있고, 이때 陰荷電이 酸素原子側에



있어 이것이 外部磁場을 크게 遮蔽하기 때문에 置換 phenol 類의 경우보다는 高磁場에 shift 하며, 한편 빠른 速度의 prototropy(A, B \leftrightarrow C, D)를 隨伴하는 分子內 水素結合에 依해 反對로 低磁場에 shift 를 일으켜, 結果 tropolone 類 特有의 $\delta(OH)$ 를 나타낸다고 본다. 한편 4-ethyltropolone 과 tropolone 사이의 그 OH 基 및 環 CH 水素의 chemical shift 는 雙方 다 4-ethyltropolone 쪽이 0.1~0.22PPM ($\Delta\delta_{(CH)}$ =0.1PPM)가량 高磁場에 shift 하고 있으며, 그 까닭은 주로 電子供與性인 基의 電氣場效果에 起因함이 分明하다.

結 論

- ① CPD 및 ECPD 와 dichloroketene 은 雙方 다 二量 化 乃至는 重合性을 지니고 있어 添加反應 및 그 生成 物의 分離操作에 있어서 恒時 이들의 二量 化를 防止하 는 條件이 必要하다.
- ② cycloadduct 類의 加水分解混合物로부터 生成 tro polone 類를 分離할 때 Cu 또는 Na 와 같은 金屬錯鹽 을 거쳐 單離함이 適合하나, 4-ethyltropolone 경우 이 操作을 反復함으로써만이 完全分離가 可能하다.

③ 本實驗은 4-ethyltropolone 의 새로운 合成法의 提示이며 一般의 으로 CPD 로부터 三段階로써 比較的 容易한 條件下에 良好한 收率로써 alkyltropolone 類를 合成可能함을 알 수 있다.

④ 4-Ethyltropolone 의 分光學의 特心은 7員環狀芳香族化合物에 特有한 스펙트라이고 tropolone 自體와 비슷하나 兩者間에는 特히 γ_{C-H} 및 $\delta_{(OH)}$ 등에서 顯著한 差異를 나타낸다.

끝으로 本研究 遂行에 있어서 元素分析 및 NMR 스펙트라이測定에 協助해 주신 日本 川上研究所 北條宗男 課長 및 日立製作所 藤森慶一 課長께, 分光系 機器使用의 便宜를 提供해준 國立工業研究所 高分子室 및 金屬燃料研究所와 結果檢討에 對해 같이 論議하여 주신 漢陽大學校教授 安東赫博士 및 서울大學校教授 沈貞燮博士 들께 깊이 感謝드리는 바이다.

(大韓化學會 第 20 回年會(1967. 10)에서 一部發表)

引用文獻

- 1) J. W. Cook, A. R. M. Gibb, R. A. Raphael, A. R. Somerville, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 503
- 2) T. Nozoe, S. Seto, Y. Kitahara, M. Kumori, Y. Nakayama, *Proc. Japan Acad.*, **26**, 38(1950)
- 3) W. V. E. Doering, L. H. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 2305(1950)
- 4) R. D. Haworth, J. D. Hobson, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 561
- 5) J. D. Knight, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4136(1951)
- 6) H. L. Dryden, Jr., *ibid.*, **76**, 2841(1954)
- 7) J. J. Drysdale, W. W. Gilbert, K. K. Schneider, *ibid.*, **80**, 3672 (1958)
- 8) H. C. Stevens, D. A. Reich, D. R. Brandt, K. R. Fountain, E. J. Gaughaw, *ibid.*, **87**, 5257 (1965)
- 9) J. W. Cook, R. A. Raphael, A. I. Scott, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 4416
- 10) T. Nozoe, "Non-Benzenoid Aromatic Compounds," Interscience Publishers. Inc., New York, 1959
- 11) T. Nozoe, T. Mukai, S. Matsumoto, *Proc. Japan Acad.*, **27**, 110 (1951)
- 12) T. Nozoe, T. Takas, M. Ogata, *Chem. & Ind.*, **1957**, 1070
- 13) T. Nozoe, K. Takase, K. Umino, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 358 (1965)
- 14) R. B. Moffett, *Org. Synth.*, Vol. **32**, 41(1952)
- 15) A. Girard, *ibid.*, Coll. Vol. **II**, 85(1943)
- 16) 沈載厚, 大化會第20回年會講演(1967. 10)
- 17) W. V. E. Doering, L. H. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 828 (1951)
- 18) "Organic Reactions", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1946, vol. III, pp. 108ff
- 19) P. J. Wilson, Jr., J. H. Wells, *Chem. Revs.*, **34**, 1(1944)
- 20) M. Tsuboi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **25**, 369 (1952)
- 21) H. P. Koch, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 512
- 22) Y. Ikegami, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 91 (1961)
- 23) Y. Kitahara, *Sci. Repts. Tohoku Univ.*, I, **38**, 275(1956)
- 24) K. Nukada, O. Yamamoto, T. Suzuki, M. Kakeuchi, M. Ohnishi, *Anal. Chem.*, **35**, 1892 (1963)
- 25) M. W. Dietrich, P. E. Keller, *ibid.*, **36**, 259(1964)
- 26) C. M. Huggins, G. C. Pimental, J. N. Shoolery, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1311 (1956)
- 27) L. W. Reeves, E. A. Allan, K. O. Stromme, *Can. J. Chem.*, **38**, 1249(1960)