

Cyclitol 유도체합성을 위한 Furfural 유도체의 반응에 관한 연구.

Furfural, 5-Bromo- 및 5-Methylfurfural의 Cannizzaro 반응

손 주 환·김 용 인*·남 기 대**

인하대학교 공과대학 화학공학과
(1972. 7. 18 접수)

Reaction of Furfural Derivatives.

Cannizzaro reaction of Furfural, 5-Bromo- and 5-Methylfurfural

Joo Hwan Sohn, Yong In Kim* and Ki Dae Nam**

Department of Chemical Engineering, Inha University, Incheon, Korea.

(Received July 18, 1972)

요 약 : 메탄올(95%) 용매내 0~40°C에서 푸르푸랄, 5-메틸 및 5-브로모푸르푸랄의 알코올성 수산화칼륨에 의한 Cannizzaro 반응은 4차반응이며 푸르푸랄은 5-메틸푸르푸랄보다 3배, 5-브로모푸르푸랄은 푸르푸랄보다 10배 빠르게 진행된다. 그리고 이 반응에서 푸르푸랄, 5-메틸푸르푸랄, 5-브로모푸르푸랄의 활성화에너지는 각각 10.46 Kcal/mole, 16.27 Kcal/mole, 9.62 Kcal/mole이며 ΔH^* 와 ΔS^* 를 계산한 바 5-브로모푸르푸랄, 푸르푸랄, 5-메틸푸르푸랄의 순으로 증가 되었다.

Abstract We have obtained the results of Cannizzaro reaction of furfural, 5-methylfurfural and 5-bromofurfural by using alcoholic potassium hydroxide solution in 95% (V/V) methanol solvent at 0°~40°C. The results are as follows:

1) Their Cannizzaro reaction is fourth-order reaction, and the reaction of furfural proceeds 3 times as rapid as that of 5-methylfurfural and 10 times as slow as that of 5-bromofurfural.

2) Their activation energies of furfural, 5-methylfurfural and 5-bromofurfural in the reaction are 10.46 Kcal/mole, 16.27 Kcal/mole, and 9.62Kcal/mole respectively, and the calculated activation parameters, ΔH^* and ΔS^* , increase in the order of 5-bromofurfural, furfural and 5-methylfurfural.

서 론

α -탄소에 수소원자를 갖지 않는 aldehyde의 Cannizzaro 반응¹이 알려진 이래 많은 연구가 있어 이 가운데 benzaldehyde에 관하여는 70% ethanol 용매내에서의 Pommeranz의 연구²,

dioxane이나 methanol 용매내에서의 Eitel과 Alexander의 연구^{3,4} 등으로 이러한 용매내에서의 반응속도는 $v=k[\text{aldehyde}]^2[\text{OH}^-]$ 즉 3차 반응인 것으로 알려졌다. 그후 Ag 촉매를 사용한 ethanol 수용액내에서의 반응은 aldehyde 농도에 대하여 1차반응이라는 Lachowicz와 Khaibullina 등의 연구^{5,6}와 surfactant 존재하 KOH 수용액내에서의 반응은 aldehyde의 농도에 대하여 2차반응이라는 Cramer의 연구⁷가 있다.

* 홍익대학교 이공대학 화학공학과

** 충북대학 화학공학과

그리고 Molt와 Luther 등은 ethanol 용매내에서 benzaldehyde와 이것의 몇가지 *para*-치환유도체에 대한 반응속도론적 연구 결과 치환기의 영향을 밝혔다.^{8,9} 또 Abel은 진한 alkali 존재하에서 formaldehyde에 대한 연구¹⁰와 Van der Maeden은 NaOH 수용액내에서 cyclopropane carbaldehyde에 대하여 연구한 결과¹¹ 이들은 4차반응이라고 말하였다.

그러나 furfural(이하 FF로 약함)에 대하여는 Hazlet에 의하여 benzaldehyde 및 이것의 몇가지 유도체와의 crossed Cannizzaro 반응이 연구되었고^{12,13} Sen Gupta에 의하여 phosphorane 촉매하 ethyl ether 및 dimethylformamide 용매내에서의 연구¹⁴등이 이루어졌으나 반응속도론적 고찰은 물-alcohol 용매내에서의 FF의 Cannizzaro 반응은 4차반응일 것이라는 Geib의 보고¹⁵가 있을 뿐 자세한 연구가 없고 더구나 이것의 유도체에 대하여 계통적으로 연구한 문헌은 아직 찾아 볼 수 없다.

저자들은 우선 FF와 이것의 5-치환유도체가운데 5-bromofurfural(이하 BF로)과 5-methylfurfural(이하 MF로)을 합성하여 이들에 대한 95% (V/V) methanol 용매내에서의 Cannizzaro 반응을 자세히 고찰하여 몇가지 반응온도에서의 반응속도 정수와 activation parameter를 구하였다.

실 험

2-1. 시약 및 실험장치 이 실험에서 FF는 Nakarai 계 특급시약을 감압증류(10 mmHg)하여 사용하였고(bp. 162°C, 무색투명) 정량시약으로 사용한 sodium bisulfite, iodine 등은 Wako 계 특급시약을 사용하였으며 그밖의 모든 시약은 Nakarai 계 특급시약을 사용하였다.

실험장치는 기밀교반기, 온도계, 냉각기, 적하여두 그리고 반응계내에 질소가스를 통할 수 있도록 유도관을 붙인 반응기를 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 로 조절할 수 있는 항온수조 속에 장치하여서 반응시켰다.

2-2. MF의 합성 Scott 및 Johnson 방법¹⁶에 따라 합성하였다. 즉 Sacrosum purum(JP)을 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 존재하에 열산과 처리하여 얻

은것을 benzene으로 추출하여 감압증류(15 mm. Hg)하여서 정제하였다. 점주성 유상액체, bp. 186~187°C, 문헌치¹⁷ 187°C.

Anal. Calcd. for $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$: C, 65.45; H, 5.49. Found: C, 65.26; H, 5.39.

2-3. BF의 합성 정제한 FF를 Saikachi 방법¹⁸에 따라 acetylation하여서 얻은 furfural diacetate를 CS_2 에서 재결정하여 이것을 Gilman 방법¹⁹에 따라 bromination하여 얻은 BF를 수증기 증류하여 정제하였다.

furfural diacetate, 백색 결정, mp. 51°C, 문헌치¹⁸ 51°C.

5-bromofurfural, 백색 침상 결정, mp. 81~82°C, 문헌치¹⁹ 81.5~82°C. *Anal.* Calcd. for $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2\text{Br}$: C, 34.32; H, 1.73; Br, 45.00. Found: C, 34.25; H, 1.69; Br, 45.21.

2-4. FF, MF, BF의 Cannizzaro 반응 FF 7.0 g, MF 8.32 g, BF 12.85 g을 각각 정평하여 95% (V/V) methanol 50 ml에 용해하고, KOH 20 g, 20 g, 8 g을 정평하여 각각 200 ml의 methanol성 용액으로 만들어 FF, MF, BF의 methanol 용액과 각각 혼합하여 2-1에 기술한 반응장치에 넣어 질소가스를 통하면서 일정 시간 동안 반응시켰다.

2-5. Aldehyde의 정량 이 실험에서 aldehyde의 정량은 Molt가 인용한 Ripper의 방법⁸에 따라 행하였다. 즉 FF에 대하여는 0, 15, 20, 30, 40°C에서, MF에 대하여는 4.5, 15, 20, 30, 40°C에서 BF에 대하여는 0, 10, 20, 25, 30°C에서 각각 반응시킨 반응액 10 ml를 취하여 염산으로 중화하고 0.3 M NaHSO_3 용액 5 ml를 가한 다음 0.1 N- I_2 용액으로 역적정하여 다음식에 의하여 산출하였다.

이 결과는 Table 1, 2, 3에 표시하였다.

$$\% \text{C}=\text{O} = \frac{28.01 \times (b-a)f}{2S} \times 100$$

a: Amount of 0.1N- I_2 solution for titration(ml)

b: Amount of 0.1N- I_2 solution for blank test(ml)

f: Factor of 0.1N- I_2 standard solution

S: Weight of sample(mg)

2-6. Alkali의 정량 이 실험에서 alkali의

정량은 2-5에 기술한 바와 같은 반응액 10 ml를 취하여 FF와 MF에 대하여는 2 N-HCl, BF에 대하여는 0.5 N-HCl 일정량을 가한 다음 methanol성 KOH로 역적정하여서 정량하였다. (지시약, phenolphthalein). 이 결과는 Table 1, 2, 3에 표시하였다.

실험결과 및 고찰

3-1. FF, MF, BF의 Cannizzaro 반응 Cannizzaro 반응은 물이나 ethanol 용매대에서는 condensation이나 Zageumany 반응²⁰등 부반응이 일어날 수 있다는 점과 FF와 그 유도체인 MF, BF 등은 40°C 이상에서는 alkali에 대하여 안정치 못하다는 점을 참작하여 이 실험에서는 반응 속도는 약간 느릴지라도 이러한 부반응을 피하

면서 반응시킬 수 있는 95% (V/V) methanol을 용매로 택하였고 40°C 이하에서 반응시켰다. 2-5 및 2-6에 기술한 방법에 따라 aldehyde와 alkali를 각각 정량하여 얻은 Table 1, 2, 3에 표시된 바와 같은 결과에서 aldehyde의 농도를 F_t (mole/l), alkali의 농도를 G_t (mole/l)로 하고 이들의 초기농도를 각각 F_0 , G_0 로 하여 반응시간과 F_t/F_0 , G_t/G_0 와의 관계를 도시하면 각각 Fig. 1, 2, 3, 4, 5, 6과 같다.

여기서 trial and error method에 의하여 이반응이 aldehyde와 alkali의 농도에 대하여 각각 2차반응이라고 하면 다음 관계가 이루어진다.

$$\frac{df}{dt} = k_c [F_t]^2 [G_t]^2 \quad (1)$$

이 식에서 f 는 일정한 반응시간 동안에 소모

Table 1. Determination of furfural and alkali.

t(min)	0°C		15°C		20°C		30°C		40°C	
	>CO	KOH	>CO	KOH	>CO	KOH	>CO	KOH	>CO	KOH
0	28.75	21.86	28.99	21.89	28.90	21.82	29.01	21.87	28.89	21.86
30	27.19	21.58	24.35	21.14	23.73	21.08	20.68	20.61	17.04	19.42
60	25.73	21.38	20.76	20.61	20.49	20.52	16.40	19.92	12.13	18.68
120	23.29	21.01	16.58	20.00	15.89	19.84	12.04	19.31	8.15	18.04
180	21.34	20.69	13.57	19.75	13.00	19.41	9.52	18.91	6.06	17.70
240	19.96	20.47	11.88	19.27	10.86	19.24	7.83	18.50	4.99	17.54
300	18.55	20.25	10.58	19.03	9.82	19.12	6.61	18.31	3.95	17.39
360	17.40	20.08	9.36	18.85	9.27	18.59	6.06	18.23	3.52	17.32

>CO, %; KOH=0.2 N-KOH MeOH solution (ml)

Table 2. Determination of 5-methylfurfural and alkali.

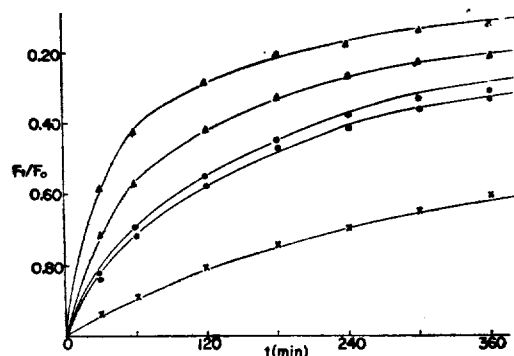
t(min)	4.5°C		15°C		20°C		30°C		40°C	
	>CO	KOH	>CO	KOH	>CO	KOH	>CO	KOH	>CO	KOH
0	25.16	22.94	25.10	22.93	25.15	22.91	25.17	22.94	25.10	22.52
30	—	—	23.59	22.66	23.01	22.68	21.19	22.29	18.25	21.22
60	24.20	22.72	22.34	22.43	21.32	22.23	18.19	21.79	14.81	20.54
120	23.01	22.56	20.21	22.02	18.60	21.88	14.89	21.21	10.92	19.76
180	22.14	22.42	18.42	21.52	16.85	21.42	12.64	20.80	8.53	19.72
240	21.38	22.23	17.01	21.24	15.21	21.12	11.62	20.52	6.91	19.57
300	21.08	21.94	15.69	21.00	13.95	20.87	9.61	20.41	5.97	19.25
360	20.43	21.82	14.86	20.84	12.78	20.65	8.71	20.07	5.39	18.97

>CO, %; KOH=0.2 N-KOH MeOH solution (ml)

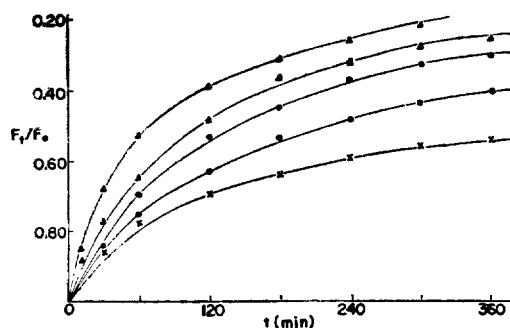
Table 3. Determination of 5-bromofurfural and alkali.

$t(\text{min})$	0°C		10°C		20°C		25°C		30°C	
	>CO	KOH	>CO	KOH	>CO	KOH	>CO	KOH	>CO	KOH
0	15.90	38.49	15.89	38.52	15.90	38.62	15.91	38.60	15.90	38.39
10	—	—	—	—	—	—	—	—	13.51	35.39
30	12.96	35.43	13.59	35.77	12.29	34.29	13.91	34.84	10.78	31.92
60	11.90	34.42	12.08	33.97	10.33	31.95	11.05	31.19	8.34	28.89
120	11.13	33.26	10.01	31.48	7.95	29.12	7.95	27.24	6.12	26.18
180	10.20	31.89	8.53	29.82	7.14	28.87	6.64	26.17	4.93	24.74
240	9.52	31.09	7.63	29.29	5.88	26.28	5.17	24.02	4.21	23.88
300	8.90	30.36	6.99	28.53	5.16	25.42	4.37	23.40	3.61	23.23
360	8.52	29.71	5.35	27.76	4.77	24.94	3.77	22.67	2.94	23.01

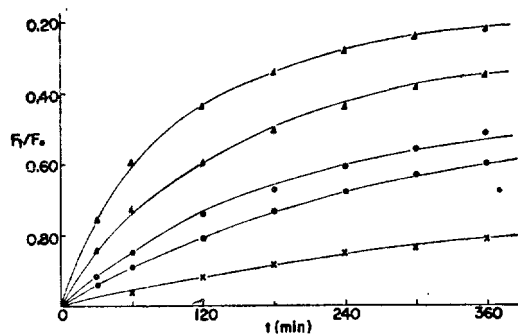
>CO, %; KOH=0.01 N-KOH MeOH solution (ml)

Fig. 1. Variation of F_1/F_0 with reaction time for the Cannizzaro reaction of furfural at various temperature.

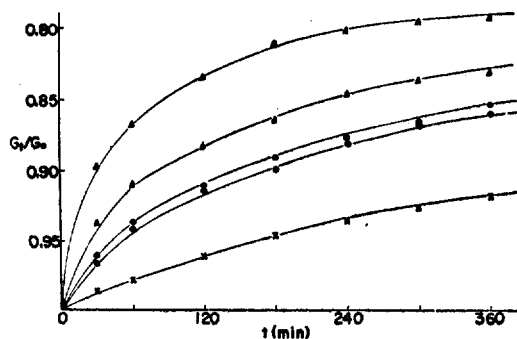
—△—△— 40°C, —▲—▲— 30°C, —○—○— 20°C,
—●—●— 15°C, —×—×— 0°C.

Fig. 3. Variation of F_1/F_0 with reaction time for the Cannizzaro reaction of 5-bromofurfural at various temperature.

—△—△— 30°C, —▲—▲— 25°C, —○—○— 20°C,
—●—●— 10°C, —×—×— 0°C.

Fig. 2. Variation of F_1/F_0 with reaction time for the Cannizzaro reaction of 5-methylfurfural at various temperature.

—△—△— 40°C, —▲—▲— 30°C, —○—○— 20°C,
—●—●— 15°C, —×—×— 4.5°C.

Fig. 4. Variation of G_1/G_0 with reaction time for the Cannizzaro reaction of furfural at various temperature.

—△—△— 40°C, —▲—▲— 30°C, —○—○— 20°C,
—●—●— 15°C, —×—×— 0°C.

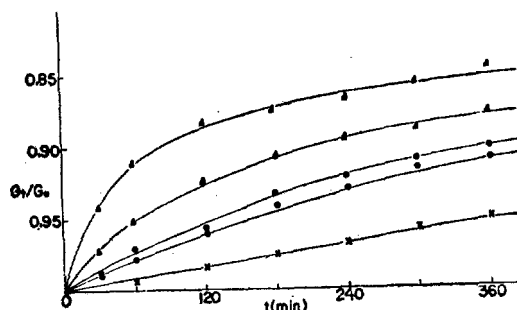


Fig. 5. Variation of G_t/G_0 with reaction time for the Cannizzaro reaction of 5-methylfurfural at various temperature.

—△—△— 40°C, —▲—▲— 30°C, —○—○— 20°C,
—●—●— 15°C, —×—×— 4.5°C.

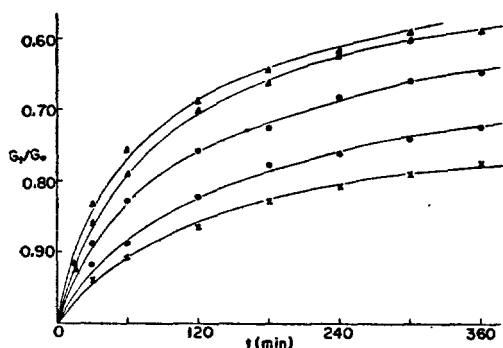


Fig. 6. Variation of G_t/G_0 with reaction time for the Cannizzaro reaction of 5-bromofurfural at various temperature.

—△—△— 30°C, —▲—▲— 25°C, —○—○— 20°C,
—●—●— 10°C, —×—×— 0°C.

된 aldehyde의 농도이고 t 는 반응시간, k_c 는 반응속도 정수이며

$$F_t = F_0 - f \quad (2)$$

$$G_t = G_0 - \frac{f}{2} \quad (3)$$

(2)와 (3)식을 (1)식에 대입하여 적분하면

$$k_c \cdot t = \frac{4}{(F_0 - 2G_0)^2} \left\{ \frac{1}{F_0 - f} + \frac{1}{2G_0 - f} - \frac{2}{F_0 - 2G_0} \ln \frac{(F_0 - f)}{(2G_0 - f)} \right\} \div C^* \quad (4)$$

$t \rightarrow 0$ 이면 $f \rightarrow 0$ 이므로

$$C^* = -\frac{4}{(F_0 - 2G_0)^2} \left(\frac{1}{F_0} + \frac{1}{2G_0} + \frac{2}{F_0 - 2G_0} \ln \frac{F_0}{2G_0} \right) \quad (5)$$

따라서 (4)식을 정리하면 다음과 같다.

$$k_c = \frac{1}{t} \cdot \frac{4}{(F_0 - 2G_0)^2} \left(\frac{1}{F_t} - \frac{1}{F_0} + \frac{1}{2G_t} - \frac{1}{2G_0} - \frac{2}{F_0 - 2G_0} \ln \frac{G_0 F_t}{F_0 G_t} \right) \quad (6)$$

여기서 k_c 를 알기 위한 계산에 사용된 값들과 결과는 Table 4, 5, 6에 일괄하여 표시하였다.

3-2. activation parameter 이 실험 결과 FF, MF, BF에 관한 Arrhenius plot는 Fig. 7과 같이 매우 좋은 직선관계를 나타내었다. 여기서 activation energy (E_a)를 구하였고, 다음

Table 4. Observed fourth-order rate constants ($l^3 \text{ mole}^{-3} \text{ min}^{-1}$) for the Cannizzaro reaction of furfural at various temperature.

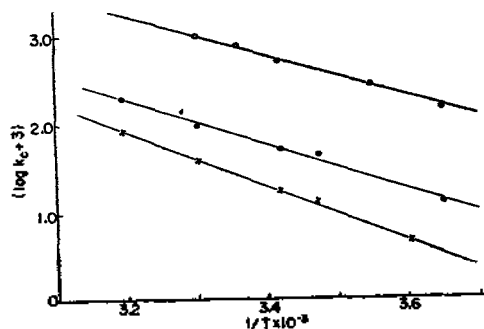
$t(\text{min})$	0°C			15°C			20°C			30°C			40°C		
	F_t	$2G_t$	$k_c \times 10^2$	F_t	$2G_t$	$k_c \times 10^2$	F_t	$2G_t$	$k_c \times 10^2$	F_t	$2G_t$	$k_c \times 10^2$	F_t	$2G_t$	$k_c \times 10^2$
0	0.285	1.427		0.286	1.429		0.286	1.426		0.286	1.429		0.285	1.428	
30	0.270	1.408	1.391	0.240	1.380	4.568	0.235	1.373	5.189	0.204	1.347	9.840	0.168	1.269	18.476
60	0.255	1.396	1.389	0.205	1.345	4.862	0.203	1.341	5.085	0.161	1.302	9.839	0.120	1.221	18.961
120	0.231	1.371	1.409	0.163	1.305	4.745	0.157	1.296	5.560	0.119	1.262	9.947	0.081	1.179	18.351
180	0.212	1.350	1.417	0.134	1.289	4.831	0.129	1.268	5.924	0.094	1.235	9.648	0.060	1.157	18.709
240	0.198	1.336	1.365	0.117	1.258	4.844	0.107	1.257	5.538	0.077	1.208	9.692	0.049	1.146	18.160
300	0.184	1.322	1.380	0.104	1.242	4.777	0.097	1.249	5.273	0.065	1.196	9.919	0.039	1.137	19.069
360	0.173	1.311	1.379	0.092	1.230	4.883	0.092	1.215	4.940	0.060	1.182	9.309	0.035	1.132	18.837
mean			1.390			4.787			5.311			9.742			18.652

Table 5. Observed fourth-order rate constants ($l^3 \text{ mole}^{-3} \text{ min}^{-1}$) for the Cannizzaro reaction of 5-methylfurfural at various temperature.

$t(\text{min})$	4.5°C			15°C			20°C			30°C			40°C		
	F_t	$2G_t$	$k_t \times 10^3$	F_t	$2G_t$	$k_t \times 10^3$	F_t	$2G_t$	$k_t \times 10^3$	F_t	$2G_t$	$k_t \times 10^3$	F_t	$2G_t$	$k_t \times 10^3$
0	0.299	1.794	—	0.299	1.496	—	0.296	1.492	—	0.299	1.494	—	0.294	1.471	—
30	—	—	—	0.281	1.479	1.289	0.273	1.478	1.734	0.252	1.452	3.823	0.214	1.386	8.437
60	0.288	1.483	4.164	0.266	1.464	1.257	0.253	1.448	1.848	0.216	1.412	3.617	0.174	1.342	8.127
120	0.274	1.472	4.687	0.247	1.437	1.261	0.221	1.425	1.826	0.177	1.381	3.535	0.128	1.291	7.960
180	0.264	1.463	4.578	0.219	1.404	1.309	0.200	1.395	1.772	0.150	1.354	3.735	0.100	1.288	8.179
240	0.255	1.450	4.556	0.203	1.386	1.303	0.181	1.376	1.800	0.131	1.337	3.710	0.081	1.278	8.538
300	0.251	1.432	4.273	0.187	1.370	1.236	0.166	1.359	1.798	0.114	1.330	3.811	0.070	1.258	8.514
360	0.243	1.424	4.361	0.177	1.360	1.283	0.152	1.345	1.836	0.103	1.307	3.767	0.063	1.239	8.203
mean			4.436			1.277			1.802			3.714			8.280

Table 6. Observed fourth-order rate constants ($l^3 \text{ mole}^{-3} \text{ min}^{-1}$) for the Cannizzaro reaction of 5-bromofurfural at various temperature.

$t(\text{min})$	0°C			10°C			20°C			25°C			30°C			
	F_t	$2G_t$	$k_t \times 10$	F_t	$2G_t$	$k_t \times 10$	F_t	$2G_t$	$k_t \times 10$	F_t	$2G_t$	$k_t \times 10$	F_t	$2G_t$	$k_t \times 10$	
0	0.280	0.570	—	0.281	0.570	—	0.283	0.571	—	0.284	0.571	—	0.284	0.569	—	
10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.241	0.524	9.988
30	0.228	0.526	1.448	0.241	0.530	2.649	0.218	0.507	4.775	0.249	0.515	7.691	0.192	0.473	9.955	
60	0.209	0.510	1.424	0.214	0.503	2.612	0.184	0.473	4.796	0.198	0.461	7.377	0.149	0.428	10.206	
120	0.196	0.492	1.408	0.177	0.466	2.717	0.141	0.431	5.068	0.142	0.403	7.481	0.109	0.388	10.164	
180	0.180	0.472	1.442	0.151	0.441	2.780	0.127	0.427	5.207	0.102	0.387	7.684	0.088	0.367	10.081	
240	0.168	0.460	1.477	0.135	0.434	2.431	0.105	0.389	5.262	0.092	0.355	7.783	0.075	0.355	9.925	
300	0.157	0.449	1.448	0.124	0.422	2.450	0.092	0.376	5.391	0.078	0.346	7.951	0.065	0.344	9.389	
360	0.150	0.440	1.463	0.113	0.411	2.574	0.085	0.369	5.215	0.068	0.335	7.316	0.052	0.336	9.957	
mean			1.444			2.602			5.102			7.612			9.958	

Fig. 7. Arrhenius plot for the data of Table 4 (furfural: \bullet — \bullet —), 5 (5-methylfurfural: \times — \times —), and 6 (5-bromofurfural: \circ — \circ —).

과 같은 Eyring의 식²¹에서

$$k_c = \kappa \cdot \frac{kT}{h} \cdot e \cdot e^{\Delta S^\ddagger/R} \cdot e^{-E_a/RT} \quad (7)$$

$\kappa=1$ 로 하면

$$A = \frac{kT}{h} \cdot e \cdot e^{\Delta S^\ddagger/R} \quad (8)$$

ΔS^\ddagger 는 (8)식으로 부터 계산하였다. 이 계산을 위하여 사용된 frequency factor (A)는 다음과 같다.

FF는 3.58×10^6 , MF는 2.27×10^6 , BF는 7.35×10^6 . 이 결과는 Table 7에 일괄하여 표시하였다. Table 7에 표시된 E_a 의 값으로 예측되는 바 BF, FF, MF의 순으로 반응이 늦어진다.

Table 7. Activation parameter for the Cannizzaro reaction of furfural, 5-methylfurfural and 5-bromofurfural.

E_a (Kcal)	5-methylfurfural 16.27		furfural 10.46		5-bromofurfural 9.61	
	temp. (°C)		temp. (°C)		temp. (°C)	
$-\Delta S^*$ (e. u)	4.5	12.99	0	28.93	0	30.35
	15	13.07	15	28.99	10	30.45
	20	13.10	20	29.07	20	30.49
	30	13.17	30	29.08	25	30.56
	40	13.24	40	29.13	30	30.63
ΔH^* (Kcal)	4.5	15.72	0	9.92	0	9.06
	15	15.70	15	9.89	10	9.04
	20	15.68	20	9.87	20	9.02
	30	15.66	30	9.85	25	9.01
	40	15.64	40	9.83	30	8.99

이 반응에서의 용매효과 및 치환기효과에 관하여는 더욱 자세하게 연구하여야 겠으나 BF, FF, MF의 순으로 ΔH^* 와 ΔS^* 가 증가 되었으므로 여기서 일단 치환기 효과를 고려할 수 있겠으나 이른바 linear enthalpy-entropy relationship²²에 관하여는 앞으로 더욱 많은 여러가지 유도체에 대하여 실험한 다음 검토하고자 한다.

결 론

heterocyclic aldehyde에 속하는 FF와 이것의 유도체 MF, BF는 과잉량의 alkali 존재하에서 Cannizzaro 반응이 진행되며 반응온도 0~40 °C 범위에서는 4차반응임을 알았다. 그리고 FF, MF, BF의 activation energy는 각각 10.46 Kcal/mole, 16.27 Kcal/mole, 9.61 Kcal/mole 이어서 BF, FF, MF의 순으로 반응이 느리며 이들의 반응속도는 BF는 FF보다 약 10배 빠르고, MF는 FF보다 약 3배 느리다. 그리고 ΔH^* 와 ΔS^* 는 BF, FF, MF의 순으로 증가한다.

감 사

이 연구는 "cyclitol 유도체 합성(제 5보)"과 관련 된다. 이 연구를 위하여 연구 조성비를 지급해 주신 문교부 그리고 인하산업과학기술연구소에 감사한다.

인 용 문 헌

- 1) S. Cannizzaro, *Ann.*, **88**, 129 (1853).
- 2) C. Pommeranz, *Monatsh*, **21**, 389 (1900).
- 3) A. Eitel and G. Lock, *ibid.*, **72**, 410 (1939).
- 4) Alexander, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 2592 (1948).
- 5) Donald R. Lachowicz and Roy J. Critter, *J. Org. Chem.*, **28**, 106 (1963).
- 6) R. A. Khaibullina, L. G. Fatkulina and Kh. R. Rustamov, *Uzb. Khim. Zh.*, **10** (4), 54 (1966) [*C. A.*, **66**, 10399q(1967)]; **11** (1), 65 (1967) [*C. A.*, **67**, 63485r (1967)].
- 7) L. R. Cramer and J. C. Berg, *J. Phys. Chem.*, **72** (10), 3686 (1968).
- 8) E. L. Molt, *Rec. Trav. Chim.*, **56**, 233 (1937).
- 9) Dieter Luther und Hartwig Koch, *Chem. Ber.*, **99**, 2227 (1966).
- 10) Abel, *Z. Physik. Chem.*, **1**, 201 (1954).
- 11) Van der Maeden F. P. B., Steinberg H., De Boer Th. J., *Rec. Trav. Chim.*, **91**, 221 (1972).
- 12) Stewart E. Hazlet and R. B. Callison, *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 1248 (1944).
- 13) Stewart E. Hazlet and Dale A. Stauffer, *J. Org. Chem.*, **27**, 2021 (1962).
- 14) Sen Gupta A. K., *Tetrahedron Lett.*, **50**, 5205 (1968).

- 15) K. H. Geib, *Z. Physik. Chem.*, **169 A**, 41 (1934).
- 16) Scott, Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**, 2553 (1932).
- 17) Hill and Jennings, *ibid.*, **15**, 161 (1893).
- 18) H. Saikachi et al., *J. Pharm. Soc. Japan*, **73**, 1132 (1953).
- 19) H. Gilman et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **52**, 1170 (1930).
- 20) Zagoumeny, *Ann.*, **184**, 174 (1877).
- 21) S. Glasstone, K. J. Laidler and H. Eyring, "Theory of Rateprocess Chem. 4, McGraw-Hill, N. Y., U. S. A., 1941.
- 22) R. F. Brown, *J. Org. Chem.*, **27**, 3015 (1962).