

## Phenylvinylsulfone 의 가수분해 반응메카니즘과 그의 반응속도론적 연구

金 泰 麟 · 崔 俊 鉄\*

고려대학교 이공대학 화학과

(1974. 9. 12 접수)

### Kinetics and Mechanism of the Hydrolysis of Phenylvinylsulfone

Tae Rin Kim and Choon-Chuel Choi

Department of Chemistry, College of Science and Engineering,

Korea University, Seoul, Korea.

(Received Sept. 12, 1974)

**요 약.** Phenylvinylsulfone 의 가수분해 속도상수를 자외선분광기를 사용하여 구하였으며 아울러 넓은 범위에서 잘맞는 반응속도식도 얻었다. 이 식에 의하면 넓은 pH 범위, 특히 중성에 잘 규명된 바 없는 산성용매 속에서의 반응 및 수산화이온의 촉매역할등도 정량적으로 잘 설명할 수 있음을 알았다. 즉 pH 7 이하에서는 물의 첨가로 부터 반응이 시작됨을 알 수 있었으며 pH 9 이상에서는 수산화이온만이 반응에 참여함을 알았다.

**Abstract.** The rate constants of the hydrolysis of phenylvinylsulfone were determined by ultraviolet spectrophotometry at various pH and a rate equation which can be applied over wide pH range was obtained. The reaction mechanism of hydrolysis of phenylvinylsulfone and especially the catalytic contribution of hydroxide ion which did not study carefully before in acidic media, can be fully explained by the rate equation obtained.

The rate equation reveals that: below pH 7, the reaction is initiated by the addition of water molecule to phenylvinylsulfone. At above pH 9, the over-all rate constant is only dependent upon the concentration of hydroxide ion.

### 서 론

탄소-탄소 이중결합에 대한 첨가반응은 양이온의 첨가로써 친전자성 첨가반응이다. 그러나 탄소 이중결합옆에 전자를 끄는기가 있으면 이중결합은 보통의 이중결합과는 달리 음이온의 첨가단계가 전체이온속도를 지배하는 친핵성 첨가반응인 이른바 Michael 반응을 한다. 이와 같은 친핵성 첨가로써 첨가되는 반응은 또다시 진

행되어 첨가반응, 치환반응 및 분해반응등 여러 가지 생성물이 생기게 된다. Michael 형 반응에 대한 정성적인 연구와 합성에의 응용은<sup>2-4</sup> 많이 보고되어 있을 뿐 아니라 그의 반응 메카니즘도 정성적으로는 잘 설명되고 있다. 염기성에서의 첨가반응에 관한 연구는 비교적 잘 알려져 있고 그 반응 메카니즘도 간단하기 때문에 반응속도론적 연구도 일부 보고되고 있다<sup>1</sup>. Ogata<sup>5</sup>는 methylvinylketone 에 아닐린을 첨가하여 1-aniline-*o*-butan-2-one 이 염기성 촉매하에서 만들어 질때의 반응 메카니즘을 설명하였으며 Davis, Hardisty, Nevell 및 Peters<sup>6,7</sup>는 염기성 촉매하에

\* National Industrial Standards Research Institute, Seoul, Korea.

서 알코올에 vinylsulfone 과 sulfonamide 에 첨가될때의 용매효과와 반응 메카니즘을 규명하였고 극성반양자성용매에서 vinylsulfone 혹은 sulfonamide 에 1 차 및 2 차 아민이 첨가될때의 반응 메카니즘을 밝혔다. 여기서 중간체인 carbanion 이 반응속도를 조절하는 것임을 규명하였다. 이외에도 methylvinylsulfone 과 active methylene group 과의 친핵성 첨가반응<sup>8</sup>, 올레핀에 대한 아민의 친핵성 첨가반응<sup>9</sup>, phenylvinylsulfone 에 enamine(morphorino-cyclohexene)의 첨가반응<sup>10</sup> 등에 관한 연구들이 있다.

윗 연구들은 염기성 용매속에서 일어나는 반응에 관한 정량적인 반응속도론적 연구는 극히 드물다. Crawell 및 Kim 은 산성용매 속에서 가수분해할 때의 반응 메카니즘은 염기성<sup>11,12</sup> 촉매하의 반응과는 달리 매우 복잡함을 밝힌 바 있다. 또 저자들은 넓은 pH 범위에서  $\beta$ -nitrostyrene 에 대한 mercaptan 의 첨가반응 메카니즘을 반응속도론적으로 밝힌 바 있다<sup>13</sup>.

본 실험에서는 아직 잘 알려지지 않은 산성 및 중성용매 속에서 phenylvinylsulfone 의 친핵성 첨가반응중 분해반응이 일어나 알데히드와 phenylmethylsulfone 이 생기는 가수분해반응 메카니즘을 밝히고자 한다.

## 실 험

Phenylvinylsulfone(PVS)은 디오페놀과 2-클로로에탄올을 축합하여 만들었으며<sup>6</sup> 완충용액은 일본 Cica (reagent grade) 시약을 사용하였다. 완충용액의 pH는 Zerometric II pH meter(Beckman)로 측정하였으며 모든 반응용액은 나트륨용액을 가하여 이온의 세기가 0.1이 되게 하였다.

반응속도는 25°C의 항온기 속에서 100 ml 용량 플라스크속에 PVS의 메탄올용액 0.3 ml을 넣어 그 농도가  $3 \times 10^{-5} M$ 로 일정하게하고 시간에 따르는 PVS의 농도변화를 분광광도계(Beckman Model DU)로 224 m $\mu$ 에서 측정하였다. PVS의 가수분해에 의해 포름알데히드가 생성되는가를 확인하기 위하여 2,4-dinitrophenylhydrazine을 가해 2,4-dinitrophenylhydrazone을 만들어 응점

을 측정한 결과 문헌치 166°C<sup>14</sup>와 잘 일치하였다.

## 결 과

여러가지 pH에서 PVS의 농도를  $3 \times 10^{-5} M$ 로 일정하게 하고 시간에 따르는 농도변화 즉 흡광도(OD)를 측정하여 log OD를 시간에 대해 그려 본 결과 전형적인 1차 반응임을 알았다.

한 예로 pH 5.0에서 PVS의 흡광도 변화를 측정한 결과는 다음 Table 1과 같으며 Fig. 1은 시간에 따르는 log OD의 변화를 나타낸 것이다.

다음 Table 2와 Fig. 2는 PVS가 가수분해 할 때 여러 pH에서 측정된 속도상수  $k_1$  값과 뒤에 나오는 반응속도식(10)에 의해 계산한 이론치를 비교한 값들이다.

Table 1. The change of optical density(OD) of phenylvinylsulfone(PVS) with time at pH 5.0 & 25°C.

[PVS] <sub>0</sub> = $3.0 \times 10^{-5} M$	
Time(sec.) $10^{-4}$	OD
0	
0.1	0.577
8.4	0.574
18.5	0.570
25.3	0.560
34.3	0.556
41.9	0.548

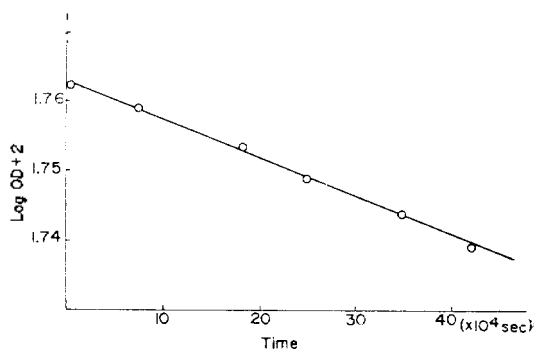


Fig. 1. The plots of log[PVS] vs. time at pH 5.0 and 25°C.

Table 2. Rate constants for the hydrolysis of phenylvinylsulfone at various pH and 25°C.

Buffer solution	pH	$k_{obs.} (\text{sec.}^{-1})$	$k_{calc.} (\text{sec.}^{-1})$
HCl	1.5	$1.31 \times 10^{-7}$	$4.51 \times 10^{-7}$
	2.0	$1.32 \times 10^{-7}$	$2.20 \times 10^{-7}$
	2.5	$6.98 \times 10^{-8}$	$1.47 \times 10^{-7}$
	3.0	$9.63 \times 10^{-8}$	$1.24 \times 10^{-7}$
Acetate	3.5	$1.05 \times 10^{-7}$	$1.17 \times 10^{-7}$
	4.0	$1.01 \times 10^{-7}$	$1.15 \times 10^{-7}$
	4.5	$1.14 \times 10^{-7}$	$1.15 \times 10^{-7}$
	5.0	$1.23 \times 10^{-7}$	$1.15 \times 10^{-7}$
	5.5	$9.21 \times 10^{-8}$	$1.15 \times 10^{-7}$
Phosphate	6.0	$1.15 \times 10^{-7}$	$1.15 \times 10^{-7}$
	6.5	$6.60 \times 10^{-8}$	$1.15 \times 10^{-7}$
	7.0	$1.67 \times 10^{-7}$	$1.15 \times 10^{-7}$
	7.5	$1.54 \times 10^{-7}$	$1.15 \times 10^{-7}$
Borate+NaOH	8.0	$1.96 \times 10^{-7}$	$2.84 \times 10^{-7}$
	8.5	$3.16 \times 10^{-7}$	$6.64 \times 10^{-7}$
	9.0	$3.36 \times 10^{-7}$	$1.75 \times 10^{-7}$
	9.5	$7.92 \times 10^{-7}$	$3.35 \times 10^{-6}$
	10.0	$1.75 \times 10^{-6}$	$1.75 \times 10^{-6}$
	10.5	$5.83 \times 10^{-6}$	$4.75 \times 10^{-6}$
	11.0	$2.30 \times 10^{-4}$	$1.74 \times 10^{-4}$
	11.5	$2.20 \times 10^{-4}$	$2.18 \times 10^{-4}$
NaOH	12.0	$3.50 \times 10^{-4}$	$3.00 \times 10^{-4}$
	12.5	$3.70 \times 10^{-4}$	$3.40 \times 10^{-4}$
	13.0	$3.60 \times 10^{-4}$	$3.55 \times 10^{-4}$

## 고찰

여러 pH에서 측정된 PVS의 가수분해 반응속도는 Fig. 1에서 보는바와 같이 일정한 pH에서는 sulfone 농도의 일차에 비례한다. 그리고 Fig. 2에서 보는 바와 같이 pH에 따르는 반응속도상수의 변화하는 모양으로부터 직접 측정할 수 있는 1차 반응속도상수( $k_{obs}$ )는 수산화이온농도에 비례하는 부분과, pH에 따라 복잡하게 변화하는 부분과, 높은 pH에서는 수산화이온 농도에 무관함을 알 수 있다. 따라서 전체 반응속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{Rate} &= -\frac{d(\text{PVS})}{dt} = k_{obs}(\text{PVS}) \\ &= \{k_{i1} + k_{OH}(\text{OH}^-)\}(\text{PVS}) \end{aligned}$$

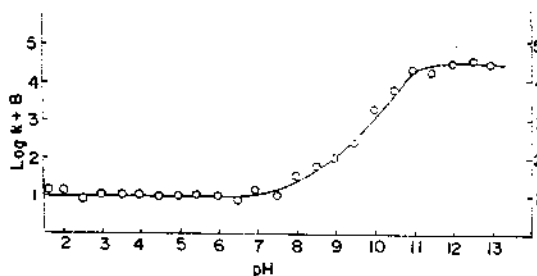
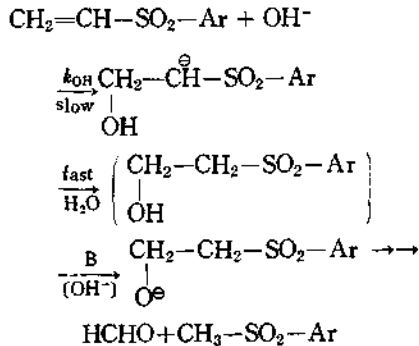


Fig. 2. pH-rate profile for the hydrolysis of phenylvinylsulfone at 25°C. The points are experimental; The solid line is drawn according to equation (10).

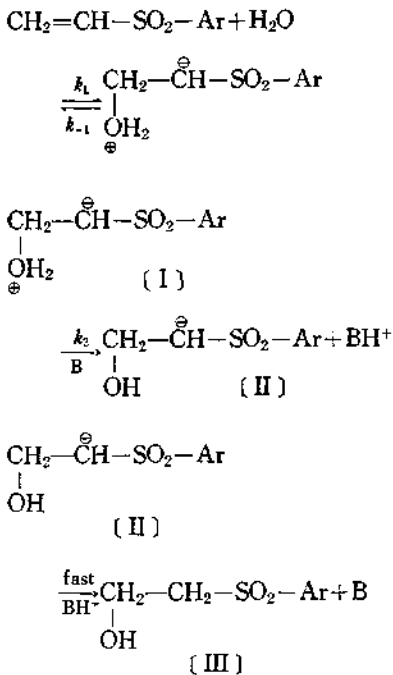
$$k_i = k_{i1} + k_{OH}(\text{OH}^-) \quad (1)$$

(1)식에서  $k_{i1}$ 은 pH에 따라 복잡하게 변화하는 부분이며  $k_{OH}(\text{OH}^-)$ 는 수산화이온 농도에 비례하

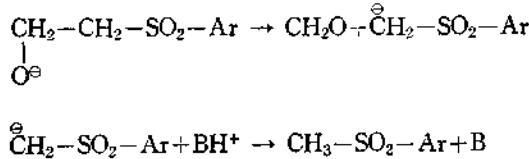
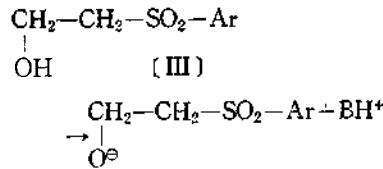
는 부분이다. pH 9 이상의 수산화이온 농도에 비례하는 부분은 이중결합에 음이온이 먼저 첨가하는 이른바 Michael 형 첨가반응으로서 다음과 같은 반응 메카니즘으로 잘 설명할 수 있다.



낮은 pH 범위에서 가수분해 반응속도상수는 수산화이온 농도에 비례하지않아 그의 반응과정은 전연 다르리라 예상된다. 산성용매 속에서  $\beta$ -nitrostyrene 등의 가수분해반응 메카니즘을<sup>13</sup> 토대로 다음과 같은 반응 메카니즘을 가정하면 실험사실을 잘 설명할 수 있다.



이 중간체 (III)은 다음과 같이 반응하여 최종 가수분해물이 생길 것이다.



이 반응 메카니즘의 특색은 중성의 물 분자가 제일먼저 이중결합에 반응하여 (I)과 같은 dipolar ion이 생기며 이것이 다시 general base B에 의해 deprotonation이 되어 음이온 (II)가 생긴다음 general acid가 빨리 반응하여 첨가생성물 (III)이 생긴다는 점이다. 물론 이때 제일먼저 첨가되는 친핵제로써 물 이외에 수산화이온도 생각할 수 있으나 낮은 pH에서는 수산화이온 참여를 무시할 수 있다. (I)과 같은 쌍극이온의 존재는 아직 실증할 수 없지만  $\beta$ -nitrostyrene이 가수분해 될 때 이와 유사한 쌍극이온을 가정하므로써 실험결과를 잘 설명할 수 있었다<sup>11,15</sup>. 중간 생성물 (II)와 같은 음이온이 옥소늄이온( $\text{H}_3\text{O}^+$ )과 같은 센 산으로부터 양성자를 받아드리는 속도는 대단히 빠름으로<sup>16</sup> 전체반응속도를 지배하는 곳은 제 1과 제 2단계 반응이 될 것이다. General base(B) 농도가 매우 큰 경우는 제 2단계 반응이 빨리 일어나 물이 첨가되는 제 1단계가 반응속도 결정단계가 되며 낮은 pH에서 general base의 농도가 매우 묽으면 제 2단계가 반응속도 결정단계가 되며 중간 농도에서는 제 1과 제 2단계가 다같이 전체 반응속도상수에 영향을 미치기 때문에 측정할 수 있는 겉보기속도상수( $k_{11}$ )은 여러가지 상수를 내포하게 된다.

일반적으로 제 1단계가 가역반응이고 제 2단계가 비가역반응이며 중간생성물 (II)가 대단히 불안정하여 반응도중 농도는 변하지 않고 미량 존재한다면 (I)에 대해 정류상태근사법을 적용시켜 다음 식을 얻을 수 있다.

$$k_{11} = \frac{k_1 k_2 \sum (\text{B})}{k_{-1} - k_2 \sum (\text{B})} \quad (2)$$

혹은

$$\frac{1}{k_{11}} = \frac{k_1 + k_2 \sum [B]}{k_1 k_2 \sum [B]} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_1/k_{-1} \times k_2 \sum [B]} \quad (3)$$

general base 로써 물과 수산화이온만을 생각하면 (3)식은 다음과 같이 된다.

$$\frac{1}{k_{11}} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_1/k_{-1}(k_2^{H_2O}[H_2O] + k_2^{OH^-}[OH^-])} \quad (4)$$

(4)식에 general base 로써 수산화이온 농도가 커지면 전체 반응속도상수  $k_{11}$  은 일정한 극대값  $k_1$  을 취하게 됨을 알 수 있다.

낮은 pH 에서 수산화이온 농도는 매우 작으므로  $k_2^{OH^-}[OH^-]$  는  $k_2^{H_2O}[H_2O]$  에 비해 무시할 수 있어 (4)식은 다음 (5)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{1}{k_{11}} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_1/k_{-1} \times k_2^{H_2O}[H_2O]} \quad (5)$$

$k_1$  으로는 Fig. 2 에서 pH 7.5 부근의 곡선위에서 구한 모든 상수들 (4)식에 대입하면  $k_{11}$  은 다음과 같은 (6)식으로 된다.

$$\frac{1}{k_{11}} = \frac{1}{1.42 \times 10^{-7}} + \frac{1}{1.01 \times 10^{-7} + 2.02 \times 10^{12} [OH^-]} \quad (6)$$

혹은

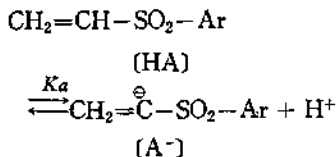
$$k_{11} = \frac{2.15 \times 10^{-7} + 2.30 \times 10^5 [OH^-]}{2.15 \times 10^{-7} + 2.02 \times 10^{12} [OH^-]} \quad (7)$$

식 (6)과 (7)에서  $k_{11}$  과 hydroxide ion 은 단순한 직선관계가 아님을 알 수 있다. 한편  $k_1^{OH^-}$  는 옥소늄이온 농도를 무시할 수 있는 높은 pH 에서의 측정치 예컨대 pH 10.0 에서의  $k_1 = 1.75 \times 10^{-5}$  과 수산화이온 농도 및  $k_{11}$  극대값인  $k_1 = 1.01 \times 10^{-7}$  을 (1)식에 대입하면  $k^{OH^-} = 1.74 \times 10^{-1}$  을 얻을 수 있다.

위에서 구한 모든 상수들 (1)식에 대입하면 pH 에 따르는 전체 반응속도상수  $k_1$  는 다음 (8)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$k_1 = k_{11} + k_{OH^-} [OH^-] = \frac{2.15 \times 10^{-7} + 2.30 \times 10^5 [OH^-]}{2.15 \times 10^{-7} + 2.02 \times 10^{12} [OH^-]} + 1.74 \times 10^{-1} [OH^-] \quad (8)$$

한편 높은 pH 에서의 반응속도상수가 일정한 값을 취하는 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다. 즉 sulfone 기 옆에 있는 수소는 다음과 같이 해리할 것이다.



평형상태에 있는 PVS 과 그의 짝 염기농도를 각각 (HA) 및 (A<sup>-</sup>)라 하면 PVS 의 산 해리상수  $K_a$  는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}$$

혹은

$$[A^-] = \frac{K_a [HA]}{[H^+]}$$

처음에 가한 PVS 의 전체농도를 (HA)<sub>T</sub> 라 하면

$$\begin{aligned} [HA]_T &= [HA] + [A^-] \\ &= [HA] + [HA] \left( \frac{K_a}{[H^+]} \right) \\ &= [HA] \left\{ 1 + \frac{K_a}{[H^+]} \right\} \end{aligned}$$

$$\therefore [HA] = \frac{[HA]_T}{1 + K_a/[H^+]}$$

한편 전체 반응속도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} Rate &= k_1 (HA)_T \\ &= \{k_{11} + k_{OH^-} [OH^-]\} [HA] \\ &= \{k_{11} + k_{OH^-} [OH^-]\} \frac{[HA]_T}{1 + K_a/[H^+]} \\ &= \left\{ \frac{k_{11} + k_{OH^-} [OH^-]}{1 + K_a/[H^+]} \right\} (HA)_T \\ &= \left\{ \left( \frac{k_{11} [H^+]}{[H^+] + K_a} \right) + \left( \frac{k_{OH^-} K_w}{K_a + [H^+]} \right) \right\} (HA)_T \end{aligned}$$

$k_{11}$  은 낮은 pH에서 속도상수이며 이때는  $(H^+)$  라 믿는다.

$\gg Ka$  이므로  $\frac{k_{11}(H^+)}{(H^+)+Ka} = k_{11}$  로 된다.

따라서 전체 반응속도식은

$$\text{Rate} = \left[ k_{11} + \frac{k_{OH}Kw}{Ka} \right] (HA)_T \quad (9)$$

여기서  $Kw$  는 물의 ionization product 이다. 높은 pH에서는 수소이온농도  $(H^+)$  및  $k_{11}(H^+)$  은  $Ka$  및  $k_{OH}Kw$  에 비해 각각 무시할 수 있으므로  $k_t = \frac{Kwk_{OH}}{Ka}$  가 되며 pH에 무관한 일정한 값을 취하게 된다. 한편 pH 13에서의  $k_t = 3.60 \times 10^{-4}$  및  $k_{OH} = 1.74 \times 10^{-15}$  을 앞식에 대입하면 PVS의  $Ka$  값으로  $4.80 \times 10^{12}$  을 얻을 수 있다. 아직 PVS의  $Ka$  측정치가 없어 비교할 수는 없지만 장차 이것이 확인되면 이 반응 메커니즘을 실증하는 좋은 자료가 될 것이다.

이상 모든 상수를 (9)식에 대입하면 전체 반응속도상수  $k_t$  는 다음 (10)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$k_t = k_{11} + \frac{k_{OH} \cdot Kw}{(H^+) + Ka} \\ = \frac{2.15 \times 10^{-7} + 2.30 \times 10^5 (OH^-)}{2.15 \times 10^{-7} + 2.02 \times 10^{12} (OH^-)} \\ + \frac{1.74 \times 10^{-15}}{(H^+) + 4.80 \times 10^{12}} \quad (10)$$

Table 2에서 볼 수 있는 바와같이 (10)식에 의한 계산치와 실험치가 잘 일치함을 알 수 있다. (10)식에 의하면 특히 넓은 pH범위에서 전에 규명되지 않았던 산성 및 중성에서의 가수분해 반응 메커니즘을 정량적으로 잘 설명할 수 있다. 즉 pH 7이하에서는 물분자의 첨가로 가수분해반응이 진행되며 pH 7과 9 사이에서는 물분자와 수산화이온의 첨가가 경쟁적으로 반응에 참여하며 pH 9 이상에서는 수산화이온에 의해서만 반응이 진행됨을 알 수 있다. 다시 말하면 센 염기성 속에서만 진행되리라 생각되었던 Michael 반응이 pH 9에서도 일어날 수 있음을 알 수 있다. 장차 pH 1 이하의 센 산성 용매속에서의 가수분해 속도상수를 측정하면 이 반응 메커니즘 규명에 더욱 좋은 자료를 제공해 주리

## 결 론

Phenylvinylsulfone의 가수분해 반응속도를 측정하여 넓은 pH범위에서 잘 맞는 반응속도식을 구해 염기성 용매속에서 뿐만 아니라 아직 잘 규명된 바 없는 산성에서의 반응 메커니즘을 반응속도론적으로 규명하였다. 즉

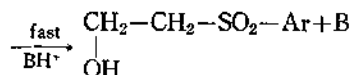
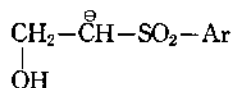
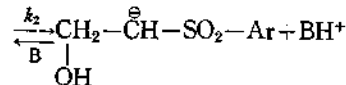
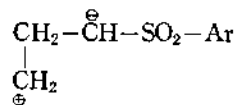
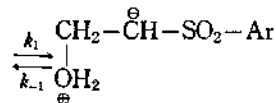
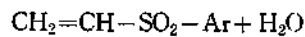
(1) 넓은 pH범위에서 잘 맞는 반응속도식의 일반 형은 다음과 같다.

$$k_t = k_{11} + \frac{k_{OH} Kw}{(H^+) + Ka}$$

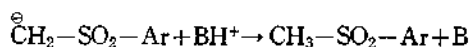
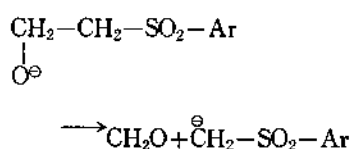
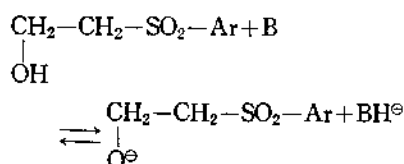
각 속도상수를 실험적으로 구해 대입하면 전체 반응속도상수( $k_t$ )는 농도에 따라 다음과 같이 변화함을 알 수 있었다.

$$k_t = \frac{2.15 \times 10^{-7} + 2.30 \times 10^5 (OH^-)}{2.15 \times 10^{-7} + 2.02 \times 10^{12} (OH^-)} \\ + \frac{1.74 \times 10^{-15}}{(H^+) + 4.80 \times 10^{12}}$$

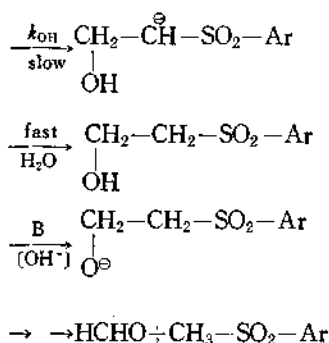
(2) 이 반응속도식을 설명하기 위하여 다음과 같은 반응메커니즘을 가정하였다.



이 중간체  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_2\text{-Ar}$  는 다음 여러 단계를 거쳐 최종 생성물이 될 것이다.



위 반응메카니즘은 염기성 용매속에서는 수산화이온의 첨가로 시작되는 다음과 같은 이른바 Michael형 가수분해 반응 메카니즘과 전혀 다르며 매우 복잡함을 알 수 있었다.



(3) 위 반응속도식에 의하면 염기성 뿐만 아니라 아직 잘 규명된 바 없는 산성에서의 복잡한 반응 메카니즘도 정량적으로 잘 설명할 수 있다. 즉 pH 7 이하에서는 물 분자의 첨가로 가수분해 반응이 시작되며 pH 7 과 사이에서는 물 분자와 수산화이온이 한편으로는 친핵체로써 또 한편으로는 염기로서 첨가와 촉매작용이 경쟁적

으로 일어나며 pH 9 이상에서는 수산화이온의 첨가에 의해서만 반응이 시작됨을 알 수 있었다.

### 인용문헌

1. S. Patai & Z. Rappoport, "The Chemistry of Alkenes" Ch. 8, John Wiley & Sons, New York, 1964.
2. Z. Rappoport, "Advances in Physical Organic Chemistry", Vol. 7, Academic Press, London & New York, 1969.
3. a) E. D. Bergmann, "Organic Reactions", Vol. 10, John Wiley & Sons, New York, 1959;  
b) C. K. Ingold, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", P. 193, Cornell Univ. Press, 1953.
4. P. Nobler, Jr., T. G. Borgardt and W. L. Reed, *Chem. Rev.*, **64**, 19(1964).
5. Y. Ogata and I. Kishi, *J. Chem. Soc.*, (B) 703(1968).
6. W. G. Davies and E. W. Hordisty, *ibid.*, (B), 998(1970).
7. W. G. Davies and E. W. Hardisty, *ibid.*, (B), 1004(1970).
8. W. E. Truce and E. Wellische, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 2881(1952).
9. Shenshav, Z. Rappoport and S. Patai, *J. Chem. Soc.*, (B), 469(1970).
10. A. Risaliti, S. Fattuta and M. Forchiassin, *Tetrahedron*, **23**, 1451(1967).
11. T. I. Crowell and Francis, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 591(1961).
12. T. R. Kim and T. I. Crowell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 6781(1973).
13. a) 金泰麟, 崔永翔, *대한화학회지*, **10**, 158(1966);  
b) 金泰麟, 崔永翔, *대한화학회지*, **12**, 4(1968);  
c) 金泰麟, 朴玉鉉, *대한화학회지*, **12**, 177(1968);
14. N. D. Cheronis, & J. B. Zatrikin, "Identification of Organic Compounds", P. 382, John Wiley & Sons, New York, 1963.
15. 金泰麟, *고대이공논집*, **8**, 29(1966).
16. K. T. Caldin, "Fast Reaction", P. 263, John Wiley & Sons, New York, 1964.