

## α-Bromophenylacetamide 의 가수분해 반응연구

金寅圭 · 尹容鏞

한국화학 주식회사 연구실 1

(1978. 5. 24 접수)

## Studies on the Hydrolysis of α-Bromophenylacetamide

In Kyu Kim and Young Jin Yoon

Korea Explosives Company, Seoul, Korea

(Received May 24, 1978)

**요 약.** α-Bromophenylacetamide 를 황산중에서 가수분해시키면 대개의 경우 mandelic acid 와 α-bromophenylacetic acid 의 혼합물이 얻어지고, 염산의 경우에는 α-chlorophenylacetic acid 만이 얻어졌다. 그러나 조건을 잘 조절하면 mandelic acid 와 α-chlorophenylacetic acid 는 각각 86, 95 % 이상의 좋은 수율로 순수하게 생성되지만, α-bromophenylacetic acid 만을 순수하게 생성시키는 최적 조건은 찾지 못하였다. 즉 이들 조건에서 α-탄소의 브롬이 각각 OH<sup>⊖</sup> 와 Cl<sup>⊖</sup> 로 쉽게 치환되었다.

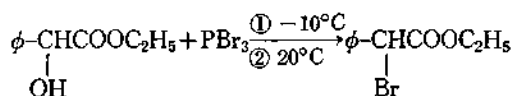
**ABSTRACT.** The hydrolysis of α-bromophenylacetamide in the acidic media has been studied. The reactions in sulfuric acid and *p*-toluenesulfonic acid afforded mainly mandelic acid; on the other hand, in hydrochloric acid α-chlorophenylacetic acid was the main product. In either case, it was difficult to obtain α-bromophenylacetic acid without concomitant formation of mandelic acid and α-chlorophenylacetic acid respectively from the hydrolysis of α-bromophenylacetamide.

Mandelic acid and α-chlorophenylacetic acid were obtained in good yields (86, 95 %) in sulfuric and hydrochloric acid respectively; the reactions are therefore potentially useful processes for obtaining them.

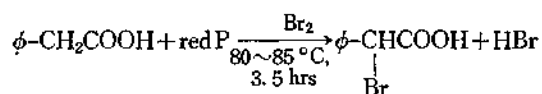
### 서 론

국내의 전담 살충제로써 많이 이용되고 있는 ethyl *o*,*o*-dimethyl phosphorodithioyl phenylacetate<sup>1</sup> 의 합성\*을 위해 저자들은<sup>2</sup> benzyl cyanide 로부터 새로운 방법으로 ethyl α-bromophenylacetate 를 합성하였다.

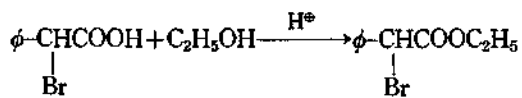
문헌에 이미 보고된 합성방법으로는 ethyl(+)-mandelate 로부터 만드는 Gerrard 방법<sup>3</sup> Hell volhard Zelinsky 반응을 이용



한 Edwards 방법<sup>4</sup> 등이 있다.



\*Unpublished work, Korea Explosives Company, Seoul, Korea.



본 연구에서는 ethyl  $\alpha$ -bromophenylacetate의 합성과정에서 생성되는  $\alpha$ -bromophenylacetamide가 ethyl  $\alpha$ -bromophenylacetate 이외의 다른 화합물로 변화하는 조건을 이해함으로써, 궁극적으로 ethyl  $\alpha$ -bromophenylacetate의 수율 및 순도를 높이기 위해 유사한 조건하에서  $\alpha$ -bromophenylacetamide의 반응성을 검토하고, 나아가서 이 조건에서 생성되는 화합물을 합성 목적에 이용할 수 있도록 최적 반응조건을 찾고자 했다.

실 험

1.  $\alpha$ -Bromophenylacetamide의 가수분해 시도

1.1  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 에 의한 시도

(1) 둥근바닥 3구플라스크에 온도계, 교반기, 냉각기를 설치하고, 43% 황산용액 530g을 가하고,  $\alpha$ -bromophenylacetamide 64g을 가해 80~85°C로,

가. 2시간 반응시킨 후 냉각시키면 유기층과 물층으로 분리된다. 유기층을 분리시켜 무수  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 로 건조시킨후 방치시켜 7g의 백색 결정을 얻었다.

적외선스펙트럼으로  $\alpha$ -bromophenylacetic acid와 amide가 섞여 있음을 확인했고,

나. 3시간 환류시켰을 경우에는 28.5g의 결정(m.p 100~105°C)을 얻었다. 적외선스펙트

럼과 핵자기공명 스펙트럼(Fig. 1)으로부터  $\alpha$ -bromophenylacetic acid와 mandelic acid가 섞인 혼합물임을 확인했다.

(2) 실험 1.1(1)과 같이 장치하고 물 1.12g과 95% 황산 13.6g(0.13 mole)을 가한 후 amide 21.5g(0.1 mole)을 가하여 85~90°C에서 30분간 반응시킨후 냉각하여 ether 300ml로 3번 추출하여 12g의 결정을 얻었다. 적외선스펙트럼으로 대부분이 mandelic acid인 것으로 관찰되었다.

반응온도를 낮추어 55~60°C에서 22시간 반응시켜(다만, 사용한 물은 50ml) 곧 두 층을 분리하고 유기층을 냉각시키면 미반응 amide가 얼어지고, 물층에서 5g의 mandelic acid(m.p 110°C)가 얻어진다. 그러나 온도를 높여 105~110°C에서 2시간 환류시켜도 적외선스펙트럼에서 mandelic acid(m.p 105°C~110°C)만이 관찰된다.

(3) 실험 1.1(1)과 같이 장치하고 물 100ml에 95% 황산 6.7g(0.065 mole)을 가하고 amide 21.5g(0.1 mole)을 가하여 1시간 환류하여 냉각시킨 후 200ml ether로 추출하여 10g의 mandelic acid(m.p 105~110°C)을 얻었다.

1.2 *p*-Toluenesulfonic Acid에 의한 시도

실험 1.1(1)과 같이 장치하고 물 100ml에 *p*-Toluenesulfonic acid 20.9g(0.11 mole)을 녹인 후 amide 21.5g(0.1 mole)을 가하고, 75~80°C로 3시간 반응시키면 맑은 용액이 된다. 냉각시킨 후 300ml ether로 3번 추출하여 13g의 백색 결정인 mandelic acid(m.p 104~110°C)을 얻었다.

1.3 35% c-HCl에 의한 시도

실험 1.1(1)과 같이 장치하고 35% conc. -HCl 22.8g(0.11 mole)에 amide 21.5g(0.1 mole)을 가해 1시간 동안 80~85°C에서 반응시킨 후 실온 이하로 냉각하여 결정을 석출시켜 거른다. 얻은 결정을 벤젠으로 재결정하여 15g의 결정을 얻었다. 적외선스펙트럼으로 amide와  $\alpha$ -chlorophenylacetic acid의 혼합물임을 확인했다.

2. Mandelic acid의 합성

(1) 250ml 둥근바닥 3구플라스크에 물 50ml

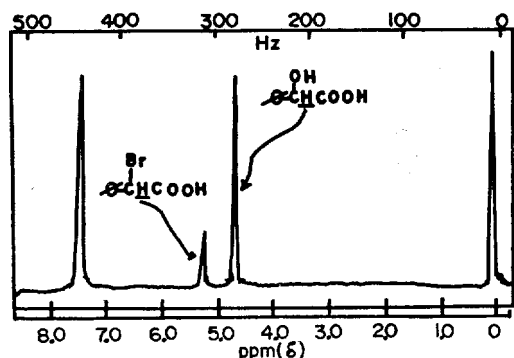


Fig. 1. Product from the hydrolysis of  $\alpha$ -bromophenylacetamide in sulfuric acid.

를 가하고 여기에 95% 진한 황산 26.8g(0.26 mole)을 서서히 가하면서 교반한다. 여기에 분말의  $\alpha$ -bromophenylacetamide 43g(0.2 mole)을 가하여 온도를 105~110°C로 올려서 7시간 동안 환류시킨다.

반응이 끝나면 10°C 이하로 냉각시킨다. 이때 용액중에 mandelic acid와 암모늄염이 석출된다. 걸러서 얻은 결정을 ether 150~200ml로 추출하고 거른액을 150~200ml의 ether로 2~3번 추출하여 두 ether 용액을 합쳐 회전식 감압 증류기로 용매를 날린다. 남은 여액을 냉각시켜 얻은 갈색의 불순한 mandelic acid를 벤젠 400ml로 재결정하면 26g의 비교적 순수한 mandelic acid를 얻는다. m. p 116~118°C(lit.<sup>11</sup> m. p 115~117°C). 적외선스펙트럼이 문헌과 일치했다.

(2) 실험 2(1)과 같이 장치하고 물 100ml에 95% 황산 13.4g(0.13 mole)을 가한 용액에 amide 21.5g(0.1 mole)을 가하고, 75~80°C에서 4~5시간 반응시킨 후 여액을 상온 이하로 냉각시키고 300ml의 ether로 3번 추출하여 실험 2(1)과 같은 수율로 mandelic acid(m. p 116~118°C)를 얻었다.

### 3. $\alpha$ -Chlorophenylacetic Acid의 합성

동근바닥 3구플라스크에 온도계, 교반기, 냉각기를 설치하고 35% conc. HCl 68.4g(0.33 mole)을 가하고 여기에 amide 21.5g(0.1 mole)을 가하여 75~80°C로 3~4시간 반응시키면 맑은 노랑색 용액이 된다. 이 용액을 10°C 이하로 냉각시키면 결정이 석출된다. 걸러서 ether 200~

300ml로 2~3회 추출하고 앞의 여액을 ether 200ml로 두번 추출하여 두 ether 용액을 합쳐 회전식 감압 증류기에서 ether를 제거하면 백색 결정의 불순한  $\alpha$ -chlorophenylacetic acid를 17~18g 얻는다. *n*-Hexane으로 재결정하여 16~16.5g의 순수한  $\alpha$ -chlorophenylacetic acid를 얻었다. 적외선스펙트럼은 문헌과 일치하였다. m. p 76~78°C(lit.<sup>9</sup> m. p 78~79.5°C), NMR (Fig. 2).

### 결과 및 고찰

본 연구에 사용된  $\alpha$ -bromophenylacetamide는<sup>2</sup> 해당되는 nitrile을 산 존재하에서 가수분해시켜 얻었다. 황산을 사용한 경우 반응은 거의 정량적으로 일어났으며, 얻어진  $\alpha$ -bromophenylacetamide는 기체 크로마토그래프로 98%의 순도를 보여 주었고, 핵자기공명스펙트럼 및 적외선스펙트럼을 사용하여  $\alpha$ -bromophenylacetamide를 확인하였다.

$\alpha$ -Bromophenylacetamide는 적외선스펙트럼에서 3400, 3200  $\text{cm}^{-1}$ 에서  $-\text{NH}_2$ 기의 피이크를

나타내며, 1660  $\text{cm}^{-1}$ 에서 amide의  $-\text{C}-$ 를 나타낸다. 그러나 2250  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나던  $\alpha$ -bromobenzyl cyanide의  $-\text{CN}$ 기는 나타나지 않는다. 핵자기공명스펙트럼은 DMSO- $d_6$  용액중에서  $\delta=7.6(m, 5H, C_6H_5)$ ,  $\delta=5.58(s, 1H, -\text{CHBr})$ ,  $\delta=3.81(d, 2H, J=4\text{ Hz}, -\text{NH}_2)$ 의 값을 주었다.

일반적으로 nitrile은 30~40% 수산화나트륨 용액이나 50~70% 황산용액에서 여러 시간 반응시키면 amide의 intermediate를 거쳐 carboxylic acid로 가수분해된다.<sup>5</sup>  $\alpha$ -bromobenzyl cyanide의 가수분해에서는  $\alpha$ -탄소의 브롬이 염기성하에서  $-\text{OH}$ 기로 치환될 가능성 때문에 산을 택하였다.

$\alpha$ -Bromophenylacetamide를 ethanolsis하여 ethyl  $\alpha$ -bromophenylacetate를 합성하는 경우 반응용액중에 포함된 물의 양이 증가할 수록 TLC에서 더 많은 불순물을 보여 주었다. 이 반응에

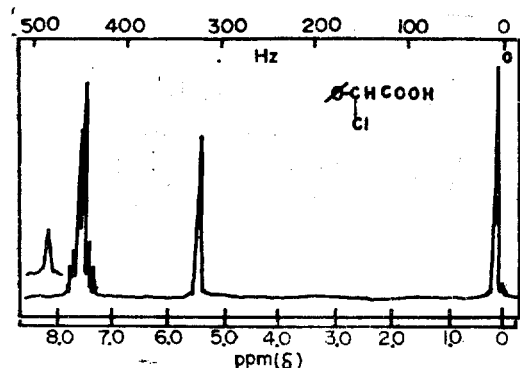


Fig. 2. Product from the hydrolysis of  $\alpha$ -bromophenylacetamide in hydrochloric acid.

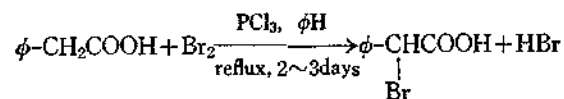
서 물을 완전히 제거하기는 어렵기 때문에 물에 의한 생성물을 확인 검토하기 위해 ethanolsis와 유사한 조건, 즉 진한황산 존재하에서  $\alpha$ -bromophenylacetamide를 가수분해 시켰다.

43% 황산용액을 과량 넣고  $\alpha$ -bromophenylacetamide를 80~85°C에서 2시간 반응시켜 얻은, 이 가수분해 생성물을 적외선스펙트럼으로 검토한 결과 3418, 3200  $\text{cm}^{-1}$ 에서  $-\text{NH}_2$  기의

피이크와 1650  $\text{cm}^{-1}$ 에서 amide의  $-\text{C}-$ 가 나타났고, 1710  $\text{cm}^{-1}$ 에서 carboxylic acid의  $-\text{C}-$

가 amide의  $-\text{C}-$ 와 같은 세기로 나타났다. 이 결정의 녹는점 81~82°C가  $\alpha$ -bromophenylacetic acid의 문헌치 82~86°C와 유사하였지만, 미반응 amide가 적외선스펙트럼에서 나타나므로 순수한  $\alpha$ -bromophenylacetic acid를 합성하여 비교 검토하고자 했다.

이미 알려진 방법들 중에서\* organic syntheses에 보고된 방법으로<sup>6</sup> 소량의  $\alpha$ -bromophenylacetic acid를 얻었다.\*\*



이  $\alpha$ -bromophenylacetic acid의 녹는점과 적외선스펙트럼이 문헌과 일치하였으므로 이를 표준물질로 사용했다: m. p 86.7°C(lit<sup>7,8</sup> m. p 82

\* $\alpha$ -Bromophenylacetic acid를 만드는 기타 방법은 Org. Syn., 50, P. 35 참조.

\*\*Org. Syn.<sup>6</sup>에서는 phenylacetic acid,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\phi\text{H}$ 을 각각 230, 288, 15g, 750ml을 사용하여 60~62%의 수율로  $\alpha$ -bromophenylacetic acid를 얻었다고 보고하고 있다. 저자들은 1/10로 scale down시켜 여러 차례 시도했으나, 문헌치와는 달리 수율이 나쁘고, 순도도 나빴고, 실지로 NMR에서 대부분이 phenylacetic acid인 것으로 나타났다. n-Hexane으로 재결정하여 극소량의 순수한  $\alpha$ -bromophenylacetic acid의 결정을 (2~3% 수율) 얻었다. 이 물질의 m. p, IR, NMR이 문헌치와 일치했다. 그러나 1/5로 scale down시켰을 때는 더 좋은 수율로(20~30%) 비교적 순수한  $\alpha$ -bromophenylacetic acid를 얻을 수 있었다.

~86°C), 순도 95% ( $\alpha$ -bromophenylacetic acid 및 phenylacetic acid의  $\alpha$ -수소의 NMR 피이크의 상대면적 비를 순도로 가정하였음)(Fig. 3).

이 표준  $\alpha$ -bromophenylacetic acid와 전술한 가수분해 조건에서 얻은 amide의 적외선스펙트럼을 비교한 결과 일부만이  $\alpha$ -bromophenylacetic acid로 된것을 알았다. 반응을 더 진행시키기 위해 3시간 동안 환류시켜 얻는 결정의 녹는점은 100~105°C로  $\alpha$ -bromophenylacetic acid의 녹는점 82~86°C와 큰 차이를 보였고, 적외선스펙트럼은  $\alpha$ -bromophenylacetic acid의 표준스펙트럼에서 나타나지 않는 alcoholic  $-\text{OH}$  피이크가 3400  $\text{cm}^{-1}$ 에서 sharp하게 나타나고, 1060  $\text{cm}^{-1}$ 에서 alcoholic C-O의 흡수피이크가 나타났다. 따라서  $\alpha$ -탄소의 브롬이  $-\text{OH}$  기로 치환된 것으로 추정하고 mandelic acid의 표준 적외선스펙트럼과 비교한 결과 거의 일치하였고, 얼마간의  $\alpha$ -bromophenylacetic acid가 섞여있는 것으로 생각되었다. 이 물질의 핵자기공명스펙트럼(Fig. 1)을 표준스펙트럼들(mandelic acid,  $\alpha$ -bromophenylacetic acid)과 비교한 결과  $\alpha$ -bromophenylacetic acid의  $\alpha$ -수소가  $\delta=5.28$ 부근에서 나타나고,  $\delta=4.7$ 에서 mandelic acid의  $\alpha$ -수소 피이크가 나타난다\*. 핵자기공명스펙트

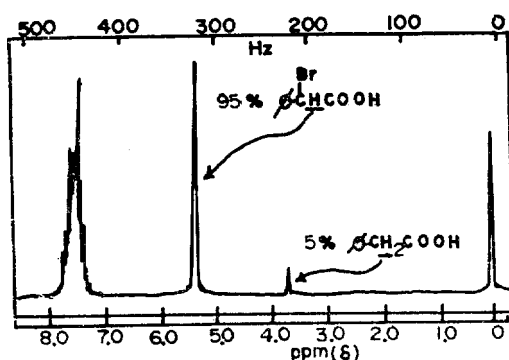


Fig. 3. Bromination of phenylacetic acid.

\*순수한 mandelic acid의  $\alpha$ -탄소의 수소,  $\delta=4.9$ 에 비해 0.2 ppm 정도 shift한 값이지만 이는 사용한 용매가 서로 다르기 때문인 것으로 생각되며, (문헌:  $\text{CDCl}_3$ , 본 연구:  $\text{D}_2\text{O}$ ), 반응 온도가 높아질수록 또 반응 시간이 길어지거나 물의 양이 많을수록 mandelic acid의 수율이 증가하고, 적외선스펙트럼이 일치하는 등의 실험 결과로 보아  $\delta=4.7$ 은 mandelic acid에 해당되는 것으로 생각된다.

럼의 피이크 면적으로부터 mandelic acid 가 76%였고,  $\alpha$ -bromophenylacetic acid 는 24%였다. 그러나 이 혼합물로부터  $\alpha$ -bromophenylacetic acid 와 mandelic acid 를 각기 순수하게 분리하기는 어려웠기 때문에 보다 순수한 mandelic acid 를 합성하여, 이 생성물들과 비교하였다.

반응조건을 amide :  $H_2SO_4$  = 1 mole : 1.3 mole 의 비로 사용하고 과량의 물을 가해 40~45°C 에서 6시간 방치시키고, 이 용액을 10분간 끓인 후 얻은 결정을 같은 방법으로 분석하여 소량의 미반응 amide 와 mandelic acid 그리고 이들 보다 많은 양의  $\alpha$ -bromophenylacetic acid 가 관찰되었다. 그러나 2시간 환류시키면 amide 는 거의 다 mandelic acid 로 되었다.

Amide :  $H_2SO_4$  :  $H_2O$  = 1 mole : 1.3 mole : 1 mole 의 비로 하고 85~90°C 에서 30분간 반응시켰더니 생성물의 대부분이 mandelic acid 였다. 또 1 mole 의 amide 에 대해 화학양론적으로 0.5 mole 의 황산만이 필요하므로 0.65 mole 의 황산과 100 ml 의 물을 사용하여 1시간 환류시켰을 때에도 mandelic acid 를 얻을 수 있었다. 황산 대신 *p*-toluenesulfonic acid 를 사용해도 마찬가지로 mandelic acid 가 얻어질 뿐  $\alpha$ -bromophenylacetic acid 는 얻어지지 않았다.

황산이나 *p*-toluenesulfonic acid 대신 염산을 사용하여  $\alpha$ -bromophenylacetamide 의 가수분해를 시도하여 80% 이상의 좋은 수율로 결정을 얻었으나, 이 물질의 녹는점은  $\alpha$ -bromophenylacetic acid 의 녹는점보다 10°C 나 낮으며, 적외선스펙트럼도  $\alpha$ -bromophenylacetic acid 의 표준스펙트럼과 상당히 달랐다. 녹는점과 적외선스펙트럼으로 보아, 이 조건에서  $\alpha$ -bromophenylacetamide 는  $\alpha$ -bromophenylacetic acid 이외의 미지 생성물로 변하지만, 황산이나 *p*-toluenesulfonic acid 에서처럼 mandelic acid 는 생기지 않는 것을 알 수 있었다. 때문에 이 물질을 순수하게 얻고자 amide : 35% conc. -HCl = 1 mole : 1.1 mole 의 비로 하고 한시간 동안 80~85°C 에서 반응시켜 미반응 amide 를 제거하고 용액중에서 소량의 결정을 얻었다.

이 물질의 녹는점이 76~78°C 로 phenylacetic

acid 의 문헌치와 일치하지만, 적외선 스펙트럼이 phenylacetic acid 나  $\alpha$ -bromophenylacetic acid 의 표준스펙트럼과는 달랐다. 따라서  $\alpha$ -탄소의 브롬이 염소로 치환될 수도 있기 때문에 알려진  $\alpha$ -chlorophenylacetic acid 의 녹는점과<sup>9</sup> 표준 적외선스펙트럼을 비교한 결과 녹는점이  $\alpha$ -chlorophenylacetic acid 의 문헌치 78~79.5°C 에 일치하며 또한 적외선스펙트럼도 일치했다.

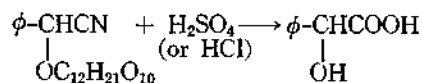
35% conc-HCl 용액을 과량(amide : HCl = 1 mole : 3.3 mole) 사용하고 50°C 에서 오랜 시간 반응시키거나, 75~80°C 에서 3시간 반응시켜 비교적 좋은 수율로  $\alpha$ -chlorophenylacetic acid 를 얻을 수 있었으나, 저온에서 황산을 사용하여 얻은 결정에서 관찰되던  $\alpha$ -bromophenylacetic acid 의 피이크가 진한 염산중에서는 관찰되지 않았다.

$\alpha$ -Bromophenylacetamide 의 가수분해로부터 쉽게 mandelic acid 와  $\alpha$ -chlorophenylacetic acid 가 얻어지는 것은 이미 알려진 mandelic acid 나  $\alpha$ -chlorophenylacetic 의 합성방법보다 간단하기 때문에 이에 흥미를 갖고, 이들을 합성목적에 이용할 수 있도록 순도와 수율을 향상시키는 실험을 시도했다.

Amide, 43 g (0.2 mole), conc. - $H_2SO_4$  (95%) 26.8 g (0.26 mole) 에  $H_2O$  50 ml 를 가해 7시간 반응시켜 비교적 순수한 mandelic acid 를 86% 이상의 높은 수율로 얻을 수 있었다(실험 2(1) 참조). 또 amide 21.5 g (0.1 mole), c- $H_2SO_4$  (95%) 13.4 g (0.13 mole) 에  $H_2O$  100 ml 를 가해 4~5시간 환류시켜 같은 수율로 mandelic acid 를 얻었다(실험 2(2) 참조)

또 amide 1 mole 에 대해 35% c-HCl 용액을 3.3 mole 가하고 3시간 동안 75~80°C 에서 반응시켜 순수한  $\alpha$ -chlorophenylacetic acid 를 95% 이상의 수율로 얻었다.

알려진 mandelic acid 의 합성방법은 amygdalin 의 산 촉매 가수분해<sup>10</sup> 혹은  $\alpha$ -bromophenylacetic



acid 의 가수분해<sup>11</sup> 등등이 문헌에 보고되어 있으

며\*, 저자들의  $\alpha$ -chlorophenylacetic acid의 합성방법은 "Org. Syn." 방법<sup>9</sup>보다 훨씬 간편하고 고수율로 얻을 수 있다.

황산 촉매하에서는 대부분의 경우  $\alpha$ -bromophenylacetic acid와 mandelic acid의 혼합물이 얻어지나, 진한염산 존재하에서는 적외선스펙트럼으로 보아  $\alpha$ -chlorophenylacetic acid가 주 생성물이었다.

이 혼합물들을 분리 확인하기 위해 TLC를 여러 전개용매에서 시도했으나, 뚜렷한 분리를 할 수는 없었다. 그러나 적외선스펙트럼으로는 TLC에서 보다 훨씬 용이하게 이들 혼합물을 관찰할 수 있었다.

반응이 완결되지 않았을 경우, 반응혼합물을 재결정법에 의해 순수하게 분리하고자 시도했으나 성공하지 못하였다. 그러나 반응이 완결되어 주로 mandelic acid 혹은  $\alpha$ -chlorophenylacetic acid가 생성되었을 경우에는 재결정 방법으로 이들을 각각 순수하게 분리할 수 있었다.

## 결 론

$\alpha$ -Bromophenylacetamide를 황산중에서 가수분해 시키면 대개의 경우 mandelic acid와  $\alpha$ -bromophenylacetic acid의 혼합물이 얻어지고 염산의 경우에는  $\alpha$ -chlorophenylacetic acid만이 얻어졌다. 반응 조건을 잘 조절하면 mandelic acid와  $\alpha$ -chlorophenylacetic acid는 각각 86, 95% 이상의 우수한 수율로 순수하게 생성되지만,  $\alpha$ -

bromophenylacetic acid만을 순수하게 생성시키는 최적 조건은 찾지 못하였다. 즉 이들 조건에서  $\alpha$ -탄소의 브롬이 각각 OH<sup>⊖</sup>와 Cl<sup>⊖</sup>로 쉽게 치환되었다.

## REFERENCES

1. 농약년보, 농약공업협회 발행, P. 88, 122, 1976.
2. The research report, Korea Explosives Company, Seoul, Korea (1976).
3. W. Gerrard, *J. Chem. Soc.*, 848~53 (1945).
4. B. K. Edwards & A. A. Goldberg, *J. Pharm. & Pharmacol.*, **12**, 179~86 (1950).
5. A. I. Vogel, "Practical Org. Chem.", 3rd. Ed., P. 1075, ELBS & Longman, 1971.
6. R. Breslow, *Org. Syn.*, **50**, 31 (1970).
7. C. J. Pouchert, "The Aldrich Library of IR spectra," 2nd Ed., P. 816D, P. 817D, Aldrich Chemical Co., Inc., 1975.
8. J. R. A. Pollock and R. Stevens, "Dictionary of Organic Compounds," 4th Ed., Vol. 3, P. 479, Eyre & Spottiswoode Publishers Ltd., 1975.
9. H. E. Baumgarten, *Org. Syn. Coll.* **4**, 169 (1963).
10. "The Merck Index", 9th Ed., P. 742, Merck & Co., Inc., 1976.
11. H. E. Baumgarten, *Org. Syn., Coll.* **3**, 538 (1955).
12. C. J. Pouchert, "The Aldrich Library of NMR Spectra," Vol. **6**, P. 108B, P. 109D, Aldrich Chemical Co., Inc., 1974.
13. "Sadtler Standard Spectra," P. 1003K, Sadtler Research Laboratories, Philadelphia, Pennsylvania.

\*Mandelic acid를 만드는 기타방법은 *Org. Syn. Coll.*, **3**, P. 540 참조