

## Benzenesulfonylimido Phosgene의 가수분해 반응메카니즘과 반응속도론의 연구

成洛道<sup>†</sup> · 韓善鎭\* · 權奇星\* · 金泰麟\*\*

忠南大學校 農科大學 農化學科

\*忠南大學校 理科大學 化學科

\*\*高麗大學校 理科大學 化學科

(1984. 2. 15 접수)

### Kinetics and Mechanism of Hydrolysis of Benzenesulfonylimido Phosgene

Nack-Do Sung<sup>†</sup>, Sun-Ho Han\*, Ki-Sung Kwon and Tae-Rin Kim\*\*

Department of Agricultural Chemistry, Chungnam National University, Daejeon, 300-31, Korea.

\*Department of Chemistry, Chungnam National University, Daejeon, 300-31, Korea

\*\*Department of Chemistry, Korea University, Seoul, 132, Korea

(Received February 15, 1984)

**요 약.** 1 : 4 dioxane-물의 혼합용매중에서 benzenesulfonylimido phosgene의 가수분해 반응속도 상수를 자외선 분광법으로 측정하여 넓은 pH 범위에서 잘 맞는 반응속도식을 구하였다. Grunwald-Winstein 식에 적용하여 pH 4.0에서  $m=0.4$ 의 값을 얻었으며 열역학적 활성화 파라미터 값은 pH 4.0에서  $\Delta H^\ddagger=15\text{kcal/mol}$ 과  $\Delta S^\ddagger=-21\text{e.u}$  그리고 pH 10.0에서는  $\Delta H^\ddagger=8\text{kcal/mol}$ ,  $\Delta S^\ddagger=-39\text{e.u}$ 이었다. 이와 같은 결과로부터 잘 알려져 있지않은 benzenesulfonylimido phosgene의 친핵성 첨가-제거 반응메카니즘을 정량적으로 잘 설명할수 있었다.

**ABSTRACT.** The rate constants for the hydrolysis of benzenesulfonylimido phosgene at various pH were determined by ultraviolet spectrophotometry in 1 : 4 dioxane-water mixed solvents at 25°C and a rate equation which can be applied over a wide pH range was obtained. Based on the Grunwald-Winstein equation,  $m=0.4$  was obtained. The thermodynamic activation parameters for the hydrolysis were  $\Delta H^\ddagger=15\text{kcal mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger=21\text{e.u.}$  at pH 4.0 and  $\Delta H^\ddagger=8\text{kcal. mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger=-39\text{e.u.}$  at pH 11.0, respectively. It was concluded that the hydrolysis of benzenesulfonylimido phosgene in 1 : 4 dioxane-water mixed solvents proceed via nucleophilic addition-elimination.

#### 서 론

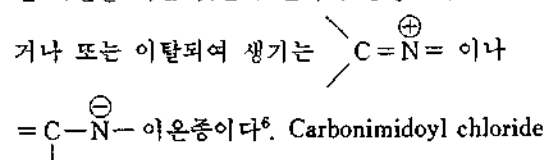
탄소를 포함하는 불포화 이중결합중에서 탄소-질소 이중결합 이른바, azomethine기는 보통의 탄소-탄소 이중결합과 카르보닐기의 중간적인 성질을 띄고 있다.

일반적으로 azomethine 탄소 원자에 작용기가

없을 경우에는 비공유 전자쌍을 갖는 N원자에 대한 친전자성 첨가반응이 일어나지만, 전자를 끄는기가 있을 경우에는 azomethine 탄소 원자에 대한 친핵성 치환반응이 일어나게 된다<sup>1</sup>. 특히, 유기합성에 유용하게 쓰이는 imidoyl chloride는 azomethine 탄소원자에 여러가지 작용기가 결합되어 있을경우 다양한 반응을 한다는 것

이 알려져 있다.<sup>2,3</sup>

Carbonimidoyl dichloride와 같이 두개의 이탈기를 가진 화합물은 단일 작용기에 친핵체 또는 이작용기성 시약들과 빠르게 반응하여 헤테로고리화합물의 합성 중간체로서<sup>4</sup> 널리 사용되고 있으며<sup>3,5</sup> azomethine기가 반응메카니즘에 중요한 역할을 하는 것은 N원자에 양성자가 첨가되거나 또는 이탈되어 생기는



의 azomethine 탄소에 N, O 및 S와 같은 헤테로원자가 결합되어 있을 경우 이들 원자들의 배열에 따라 반응메카니즘에 미치는 영향이 매우 복잡하다는 것이 보고된바 있다.<sup>7</sup>

대부분 이 반응들은 친핵성 치환반응으로 설명되고 있으나<sup>8</sup>, aroylcarbonimidoyl dichloride의 경우에는 azomethine 탄소 원자에 대한 이분자적 친핵성 첨가-제거 반응으로 설명되기도 한다.<sup>9</sup> 한편, benzimidate<sup>10</sup>의 가수분해 반응에서는 aryl기가 4원자 고리의 전이상태를 거쳐 1.3-shift 하는 Chapman 자리옮김 반응으로 진행된다.<sup>11</sup> 앞서 언급한바와 같이 azomethine 탄소 원자에 하나의 이탈기만이 결합된 imidoyl halide 유도체들에 대하여는 많은 연구가 이루어져 있으나<sup>3</sup>, 2개의 이탈기를 가진 경우에는 가수분해 반응 메카니즘이 잘 규명되어 있지 않다.<sup>9,10</sup>

특히, N원자와 phenyl기 사이에 센 전자 끄는기인 sulfonyl기가 있고, azomethine 탄소원자에 Cl원자와 phenoxy group 같은 서로 다른 이탈기가 있는 aryl N-arylsulfonylchloroformimidate의 경우에는 N원자의 전자 결핍성이 크기 때문에 4원자 고리의 전이상태가 이루어지기 어려운 관계로 carbamate가 생성되어 E<sub>1</sub>CB 반응<sup>12,13</sup>으로 진행되는 일련의 복잡한 반응메카니즘으로 가수분해된다고 보고된바 있다.<sup>14</sup> 따라서 azomethine기를 갖는 화합물은 앞서 설명한 반응외에 1.3-dipolar cyclo addition<sup>15,16</sup>을 하프고리화합물을 생성할수도 있다.<sup>17</sup>

이 연구에서는 2개의 이탈기가 결합된 benzenesulfonylimido phosgene을 합성하고 dioxane-

수용액중에서 반응속도 상수를 측정하여 용매효과, 열역학적 활성화파라미터 및 반응속도식으로 부터 실험사실을 합리적으로 설명할수 있는 가수분해 반응메카니즘을 제안하였다.

## 실 험

### 1. Benzenesulfonylisothiocyanate의 합성.

Frank<sup>18</sup>의 방법을 이용하여 dry benzene 200ml 중에 benzenesulfonyl chloride 176g(5M)을 녹이고, KSCN 150g을 100°C에서 6시간 이상 건조시킨후 잘 갈아 분말로 만들어 128g을 가하고 100°C 부근에서 7시간 정도 환류하였다. 반응이 진행됨에 따라 용액의 색이 노란색으로 짙게 변화하였으며 이 용액을 실온으로 냉각한 다음에 여과하고 벤젠을 증발시킨후 110~113°C : 20mmHg(lit.<sup>19</sup> 69~72°C : 0.15mmHg)에서 감압 증류하여 무색의 액체 120g을 얻었다. IR(JASCO IRA Diffraction Grating ir Spectrophotometer) 및 NMR(Varian 60MHz Spectrophotometer) 스펙트럼 분석결과는 다음과 같다.

IR(NaCl),  $\lambda_{\max}$ . cm<sup>-1</sup>; 3040(m. C-H st.) 1900(m. N=C=S), 1580(m. C=N st.), 1370(vs. anti. sym. SO<sub>2</sub> st.), 1180(vs. sym. SO<sub>2</sub> st.) NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>);  $\delta$ 7.4ppm(m. & p. proton),  $\delta$ 7.8ppm(O proton)

2. Benzenesulfonylimido phosgene (BSIP)의 합성. Ander<sup>20,21</sup>등의 방법에 따라 용매없이 100g의 benzenesulfonylisothiocyanate를 55~65°C의 온도범위에서 과량의 SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>를 가하고 7일간 염소화<sup>22,23</sup>시켰다. 이 용액을 143~145°C : 23mmHg (lit.<sup>20</sup> 122~125°C : 0.1mmHg)에서 감압증류하여 옅은 노란색 액체 75g을 얻어 재증류하였으며 분석결과는 다음과 같다.

IR(NaCl)  $\lambda_{\max}$ . cm<sup>-1</sup>; 3040(w. C-H st.) 1580(w. C=N st.) 1370(vs. anti. sym. SO<sub>2</sub> st.) 1170(vs. sym. SO<sub>2</sub> st.) 770-710(s. monosub. phenyl st.) NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>);  $\delta$ 7.4ppm(m. & p. proton)  $\delta$ 7.8ppm(O. proton) UV(Dioxane);  $\lambda_{\max}$ . 240~245nm,  $\epsilon_{\max}$ . = 5.15 × 10<sup>3</sup>

3. 반응속도 상수의 측정. 반응용액으로는 dioxane과 물(1:4(v/v))의 혼합용매를 사용하여

pH를 조절하고 이온의 세기는  $\text{NaClO}_4$ 를 가하여 1.0이 되도록 하였다. Fig. 1은 BSIP  $0.238\text{g}$ 을  $100\text{ml}$  dioxane에 녹여  $1 \times 10^{-4}\text{M}$ 액을 만든 후  $1 \times 10^{-4}\text{M}$  용액으로 희석시켜 반응 전과, 산성 및 염기성에서 가수분해 생성물의 UV스펙트럼을 (Pye Unicam SP1800 UV-visible Spectrophotometer)그린것인데 이미 알려져 있는 스펙트럼<sup>24</sup>과 비교한바, benzamide가 aroylcarbonimidoyl dichloride<sup>9</sup>의 가수분해 생성물이었던 경우와 같이 BSIP의 가수분해 생성물이 benzenesulfonamide임을 알았다.

반응속도는  $25^\circ\text{C}$ 에서 BSIP  $1 \times 10^{-2}\text{M}$  용액에 혼합용액을 가하여 약  $1 \times 10^{-4}\text{M}$ 로 한다음 시간에 따르는 흡광도 변화를 측정된 결과 전형적인 1차반응임을 알수 있었다. 반응속도 측정시 pH 3.0이하를 제외하고는 완충용액이 일정한 농도 ( $0.01 \sim 0.02\text{M}$ )가 되도록 하였으므로 일반 산-염기촉매는 존재하나 완충용액의 농도변화에 따른 반응속도상수의 변화를 측정하지 않아 일반 산-염기촉매 반응여부를 확인하지 못하였으며 여러 pH에서 측정된 1차반응 속도상수는 완충용액의 농도가 0일때로  $k$ 값을 외삽하여 얻은것을 Table 1에 정리하였다.

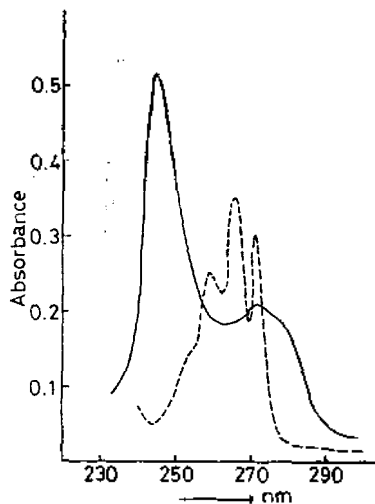


Fig. 1. UV spectrum of benzenesulfonylimido phosgene ( $c=1.0 \times 10^{-4}\text{M}$ ) (—) and hydrolysis product (---) in 1 : 4 dioxane-water.

결과 및 고찰

1. 반응 속도식. 여러 pH에서 구한 1차반응 속도상수를 Table 1에 정리하고 이를 Fig. 2에 나타내었는데 반응속도 상수의 변화는 pH에 무관한 부분 (pH 0.0~8.0)과 hydroxide 이온 농도에 비례하는 부분 (pH 10.0~)으로 구분되며 높은 pH에서는 특정 염기촉매반응이 일어남을 알수 있다. 이 변화로부터 반응속도 식은 (3)식과 같이 쓸수 있다. 여기서  $k_0$ 는 반응속도가 pH에 무관한 부분 즉, 물분자가 친핵체로 작용하는 가수분해 반응속도상수이며,  $k_{\text{OH}}$ 는 hydroxide 이온농도에 비례하는 부분이다.

$$\text{Rate} = -\frac{d[\text{BSIP}]}{dt} = k_{\text{obs.}} [\text{BSIP}] \quad (1)$$

$$= \{k_0 + k_{\text{OH}}[\text{OH}^-]\} [\text{BSIP}] \quad (2)$$

$$\therefore k_{\text{obs.}} = k_0 + k_{\text{OH}}[\text{OH}^-] \quad (3)$$

(3)식에서  $k_0$  값은 pH 8.0이하의 낮은 pH에서 측정된 속도상수 값을 평균하여  $k_0 = 9.33 \times 10^{-4} \text{ sec.}^{-1}$ 을 얻었으며  $[\text{OH}^-]$ 에 비례하는 기울기로부터  $k_{\text{OH}} = 42.3$ 을 구하여 (3)식에 대입하면, (4)식과 같다.

$$k_{\text{obs.}} = 9.33 \times 10^{-4} + 42.3[\text{OH}^-] \quad (4)$$

또한, (3)식은 (5)식과 같이 쓸수 있으므로 전체 반응속도식은 (6)식과 같다. 식(4)~(6)은 측정된 pH에서  $[\text{OH}^-]$ 값을  $K_w = 10^{-14}$ 으로 가정하여 구한것이다.

$$k_{\text{obs.}} = k_0 + k_{\text{OH}}(K_w / [\text{H}_3\text{O}^+]) \quad (5)$$

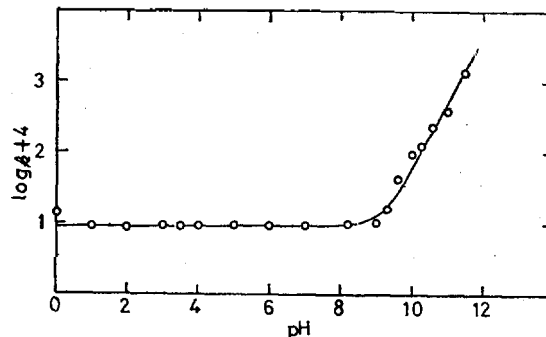


Fig. 2. pH rate profile for the hydrolysis of benzenesulfonylimido phosgene in 1 : 4 dioxane-water at  $25^\circ\text{C}$ . ( $\mu=1.0$ ,  $\text{NaClO}_4$ ).

$$\therefore k_{obs.} = 9.33 \times 10^{-4} + 4.23 \times 10^{-13} / [H_3O^+] \quad (6)$$

Table 1 중의  $k_{calc}$  값은 Fig. 2에 실선으로 나타내었으며 유도된 속도식(6)에 의하여 계산된 값이다.

2. 용매 효과. 용매효과를 검토하기 위하여 dioxane-물의 혼합비율이 다른 용매계에서 측정된 가수분해 반응속도상수를 Table 2에 정리하였으며 조성변화에 따르는 가수분해 반응속도

Table 1. The rate constants for the hydrolysis of benzenesulfonylimido phosgene in 1 : 4 dioxane-water at 25°C. ( $\mu=1.0$ ,  $NaClO_4$ )

Buffer solution	pH	$k_{obs.} \cdot sec^{-1}$	$k_{calc.} \cdot sec^{-1}*$
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0	$1.41 \times 10^{-3}$	$9.33 \times 10^{-4}$
	1.0	$9.40 \times 10^{-4}$	$9.33 \times 10^{-4}$
	2.0	$9.08 \times 10^{-4}$	$9.33 \times 10^{-4}$
	3.0	$9.29 \times 10^{-4}$	$9.33 \times 10^{-4}$
CH <sub>3</sub> COOH + CH <sub>3</sub> COONa	3.5	$9.28 \times 10^{-4}$	$9.33 \times 10^{-4}$
	4.0	$9.18 \times 10^{-4}$	$9.33 \times 10^{-4}$
	5.0	$9.63 \times 10^{-4}$	$9.33 \times 10^{-4}$
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	6.0	$9.24 \times 10^{-4}$	$9.33 \times 10^{-4}$
	7.0	$9.28 \times 10^{-4}$	$9.37 \times 10^{-4}$
	8.2	$9.60 \times 10^{-4}$	$1.00 \times 10^{-3}$
	8.5	$9.47 \times 10^{-4}$	$1.07 \times 10^{-3}$
NaOH + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	9.0	$9.79 \times 10^{-4}$	$1.36 \times 10^{-3}$
	9.3	$1.52 \times 10^{-3}$	$1.78 \times 10^{-3}$
	9.6	$4.55 \times 10^{-3}$	$2.62 \times 10^{-3}$
	10.0	$1.00 \times 10^{-2}$	$5.16 \times 10^{-3}$
	10.3	$1.20 \times 10^{-2}$	$9.37 \times 10^{-3}$
	10.6	$2.12 \times 10^{-2}$	$1.78 \times 10^{-2}$
11.0	$3.92 \times 10^{-2}$	$4.32 \times 10^{-2}$	
NaOH	11.5	$1.38 \times 10^{-1}$	$1.35 \times 10^{-1}$

\* $k_{calc}$  values were calculated according to equation(6).

Table 3. The rate constants and activation parameter for the hydrolysis of benzenesulfonylimido phosgene in 1 : 4 dioxane-water at pH 4.0 and 10.0.

pH	$k(\text{sec.}^{-1})$			$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ e. u	$E_{act.}$ (kcal/mol)
	298(°K)	308(°K)	318(°K)			
4.0	$9.18 \times 10^{-4}$	$2.27 \times 10^{-3}$	$4.94 \times 10^{-3}$	15.	-21.	15.
10.0	$1.00 \times 10^{-2}$	$1.58 \times 10^{-2}$	$2.62 \times 10^{-2}$	8.	-39.	9.

\* error:  $k_{obs.} = \pm 2.5\%$ ,  $\Delta H^\ddagger = \pm 0.5 \text{ kcal/mol}$ ,  $\Delta S^\ddagger = \pm 1.5 \text{ e. u.}$

상수값을 Grunwald-Winstein 식(7)<sup>25</sup>에 대입하였다.

$$\log(k/k_0) = mY \quad (7)$$

pH 4.0에서 반응속도 상수를 혼합용매의 이온화력 척도인  $Y$ 값<sup>26</sup>에 대하여 나타낸 Fig. 3으로부터  $m=0.4$ 를 얻었는데 이 값은 용매의 이온화력에 대하여 큰 영향을 받지 않음을 뜻한다. 그러므로 본 반응은 2분자적 친핵치환 반응메카니즘 형으로 가수분해가 진행됨을 알수 있다<sup>26</sup>.

Fig. 4에 나타낸 pH 4.0에서의  $\log k$ 와 dioxane 물분율과의 관계는 반양자성 용매인 dioxane의 양이 증가하면 용매의 극성이 감소하고 전이상태의 안정화에 에너지가 작아지므로 반응속도가 느려지는 것으로 설명된다.

3. 열역학적 활성화 파라미터. 화학반응에서 반응속도상수와 활성화 파라미터 사이에는 다음 관계가 있다.

$$\ln(k/T) = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \ln(k/h) \quad (8)$$

(8)식에 의하여 구한 pH 4.0과 pH 10.0에서의 열역학적 활성화 파라미터를 Table 3에 정리하

Table 2. The rate constants for the hydrolysis of benzenesulfonylimido phosgene in various aqueous dioxane at pH 4.0 and 25°C. ( $\mu=1.0$ ,  $NaClO_4$ )

Dioxane-Water % (v/v)	$Y$	Rate Constants $k_{obs.} (\text{sec.}^{-1})$
33.3-66.7	2.30	$5.25 \times 10^{-4}$
25.0-75.0	2.70	$7.66 \times 10^{-4}$
20.0-80.0	2.96	$9.18 \times 10^{-4}$
16.7-83.3	3.04	$1.07 \times 10^{-3}$

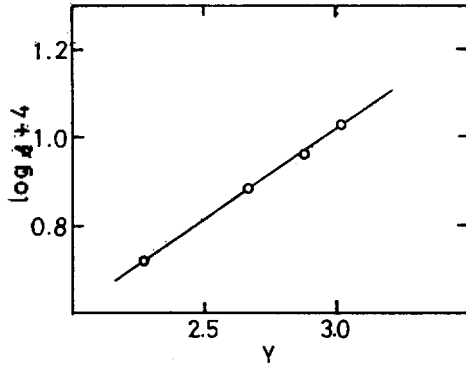


Fig. 3. The plots of  $\log k$  vs.  $Y$  for the hydrolysis of benzenesulfonylimido phosgene in various aqueous dioxane at pH 4.0 and 25°C. ( $\mu=1.0$ ).

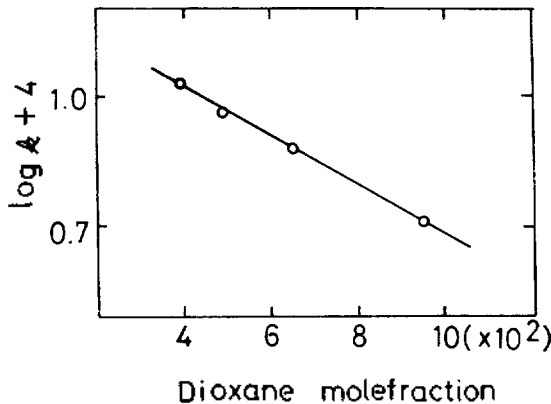
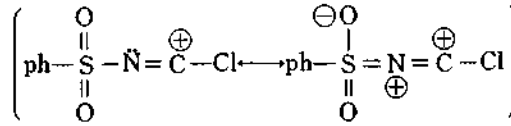


Fig. 4. Plots of  $\log k$  vs. mole fraction of dioxane in dioxane-water binary mixture for the solvolysis of benzenesulfonylimido phosgene.

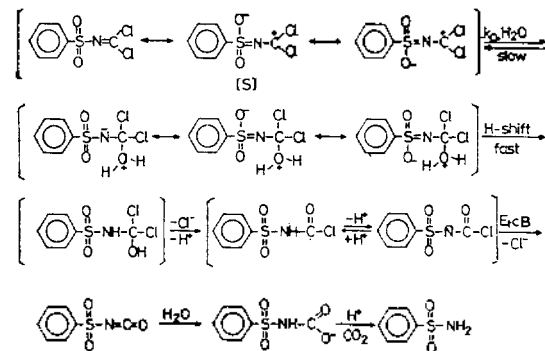
였으며 pH는  $k_{obs}$ 에서 계산하여 정하였다. pH 변화에 대한  $\log k$ 가 pH에 무관한 부분과  $[OH^-]$ 에 비례하는 부분이  $SN_2$ 형 반응의 특징으로 알려진바와 같이<sup>27</sup>  $\Delta H^\ddagger$  값은 비교적 작은편이고  $-\Delta S^\ddagger$  값은 크게 나타나고 있으므로 이 반응은 전이상태에서 결합생성이 이루어지는 2분자적 친핵치환반응이 일어난다고 생각된다<sup>28</sup>.

4. 가수분해 반응메카니즘. 용매효과와 열역학적 활성화 파라미터의 값은 모두 2분자적 친핵성 치환반응을 암시하였다. 만일, BSIP의 azomethine 탄소원자에 1개의 염소원자가 이탈되면 다음과 같은 매우 불안정한 중간체가 형성되므로  $SN_1$  반응은 일어나지 않을 것이다.

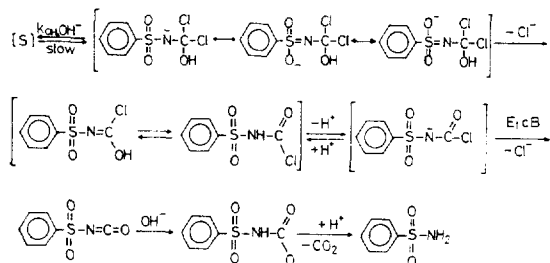


그러나 염소원자의 영향으로 azomethine 탄소원자에 양하전이 생기므로 친핵체의 첨가가 용이하게 이루어 질 것이며, 이때 생성된 4면체 중간체는 공명에 의하여 안정화되기 때문에 2분자적 친핵성 첨가반응은 쉽게 일어날수 있다. 이 중간체의 azomethine 탄소원자와 친핵체사이에는 완전한 결합이 형성되어 있으므로 이것은 고전적인  $SN_2$  전이상태와는 다른 구조이다. 따라서 낮은 pH에서는 물분자가, 높은 pH에서는  $OH^-$  이온이 azomethine 탄소원자에 친핵첨가하여 aroylcarbonimidoyl dichloride의 분해반응과 비슷한 경로로 진행되는 BSIP의 가수분해 반응메카니즘을 제안하였다.

pH 8.0이하에서는 (Scheme 1) 먼저 물분자가 azomethine 탄소원자에 친핵첨가하는 단계가 속도 결정단계가 될 것이며 dipolar 이온을 거쳐 H-shift가 일어나 benzenesulfonyl carbamoylchloride가 되는데 전자끄는기인 sulfonyl 및 carbonyl기의 영향으로 imid group의 산성수소이탈이 용이하여 짝염기를 생성하는  $E_1CB$  반응메카니즘으로<sup>12,13</sup> 반응성이 큰 benzenesulfonyl isocyanate가 된다. isocyanate는 가수분해되어 benzenesulfonyl carbamate 음이온이 생성되며 높은 pH에서도 용이하게 미량의 양성자에 의하



Scheme 1. Addition-Elimination mechanism of Benzenesulfonylimido phosgene in the range of pH 0.0-8.0.



Scheme 2. Addition-elimination mechanism of Benzenesulfonylimido phosgene above pH 10.0.

여 탈카르복시화<sup>29</sup>가 일어나 최종생성물인 benzenesulfonamide가 된다.

pH 10.0 이상에서 일어나는 반응(Scheme 2)의 속도결정단계는 hydroxide 이온이 친핵침가하는 단계가 될 것이며  $\text{Cl}^-$ 이 어탈된 다음 carbamoyl chloride의 탈 양성자화가 쉽게 일어나<sup>30</sup> Scheme 1과 같은 과정으로 반응이 진행될 것이다.

반응속도식(6)으로 부터는 pH 변화에 대한 물 분자와 hydroxide 이온의 첨가비율을 정량적으로 알 수 있었다. 즉, pH 8.0 이하에서는 물 분자가, pH 10.0 이상에서는 hydroxide 이온이 그리고 pH 8.0~10.0 사이에서는 두 친핵체들이 활성화된 azomethine 탄소원자에 경쟁적으로 첨가한다는 사실을 알았다.

### 인 용 문 헌

1. S. Patai, "The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond," P. 2, Interscience New York, N. Y., 1970.
2. W. P. Jencks, "Catalysis in Chemistry and Enzymology," P. 409~496, McGraw-Hill, New York N. Y. 1969.
3. H. Ulrich, "The Chemistry of the Imidoyl Halides", Plenum Press, New York 1968.
4. E. H. Cordes and W. P. Jenks, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 832 (1962)
5. R. Bonnet, "The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond," P. 643, Interscience, New York 1970.
6. C. Sandorfy, "The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond," P. 36, Interscience, New

York, N. Y., 1970.

7. A. F. Hegarty, J. D. Cronin and F. L. Scott, *J. Chem. Soc., Perkin II* 429 (1975).
8. A. F. Hegarty, T. A. F. O'Mahony, P. Quain and F. L. Scott, *J. Chem. Soc., Perkin II* 2047 (1973).
9. A. F. Hegarty, K. J. Digman, *ibid.*, 1046 (1975).
10. S. Patai, "The Chemistry of Imidate and Amidine", Wiley & Sons, London Ch. 9, P. 418, 1975.
11. A. C. Cope *et al.*, Ed., "Organic Reactions," **14** Ch. 1, John-Wiley & Sons., Inc. 1967.
12. A. Williams and K. T. Douglas, *Chem. Rev.*, **75**, 627 (1975).
13. F. M. Menger and L. E. Glass, *J. Org. Chem.* **39**, 2469 (1974).
14. Sung Nack-Do. The thesis of ph.D. degree, Graduate School of Chungnam National University, 1981.
15. L. I. Smith, *Chem. Ber.* **23**, 193 (1938).
16. R. Huisgen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2** 565 (1963).
17. R. Huisgen, *ibid.*, 633 (1963).
18. Frank and Smith, *Org. Syn.*, **28**, 89(1948).
19. K. Dickore and E. Kuhl, *Angew. Chem.*, **99**, 2885 (1966).
20. E. Kuhle, B. Ander and G. Zumach. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **6**, 649 (1967).
21. B. Ander, E. Kuhl and Dickore, *Belg. Pat.* 656,843 (1968).
22. H. Holtschmidt, *Angew. Chem.*, **74**, 848 (1962).
23. E. Kuhl, *ibid.*, 861 (1962).
24. Sadtler Standard Spectrum 1606 UV. (1966).
25. E. Grunwald and S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 846 (1948).
26. A. H. Fainberg and S. Winstein. *ibid.*, **78**, 2770 (1956).
27. D. A. Brown and R. F. Hudson. *J. Chem. Soc.*, 3352 (1953).
28. W. Roger Alder, R. Baker and J. M. Brown. "Mechanism in Organic Chemistry", P. 5, Wiley-Interscience, 1975.
29. S. L. Johnson and D. L. Morrison, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 1325 (1972).
30. W. Theilheimer, "Synthetic Methods of Organic Chemistry," Vol. 19, P. 551, New York, 1965.