

## 强酸性 溶液中에서 Cinnamitrile 의 加水分解 反應메카니즘

權奇星, 成洛道<sup>\*†</sup>, 全溶求<sup>\*\*</sup>, 金泰麟<sup>\*\*\*</sup>

忠南大學校 理科大學 化學科

\*忠南大學校 農科大學 農化學科

\*\*大田機械廠

\*\*\*高麗大學校 理科大學 化學科

(1984. 9. 4 접수)

## Mechanism on the Hydrolysis of Cinnamitrile in Strong Acid

Ki-Sung Kwon, Nack-Do Sung<sup>\*†</sup>, Young-Gu Cheun<sup>\*\*</sup> and Tae-Rin Kim<sup>\*\*\*</sup>

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

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

\*\*Daejeon Machine Development, Daejeon P.O. Box. 35, Daejeon 300, Korea

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

(Received September 4, 1984)

**요약.** Cinnamitrile의 산-가수분해 반응속도상수를 25°C, HClO<sub>4</sub> 1~5M의 센산성 용액속에서 UV 분광법으로 측정하고 Bunnett 관계식에 적용하여  $w=9.8$ ,  $w^*=0.42$  및  $\phi=1.6$  등의 hydration parameter를 구하였다. 이는 결소원자에 양성자화하가 이루어진 착산에 대하여 속도결정단계에서 친핵체로 물분자가 첨가된 다음에 양성자 전달체로 작용한다는 것을 시사한다. Cinnamitrile 분자의 궤도함수를 CNDO/2 방법으로 계산한바, 형태이성체의 안정도는 (E)-planar > (Z)-planar 이었으며 음하전의 크기는 C<sub>8</sub>(β) < N 이었고 전이상태에서 물분자는 착산의 양하전이 큰 C<sub>7</sub>(α) 원자에 대하여 σ 접근함을 알았다. 이상의 결과로 부터, 센산성속에서 cinnamitrile의 가수분해 반응은 특정 산-촉매작용을 수반하는 A-2형의 산-가수분해 반응메카니즘에 의하여 진행됨을 알았다.

**ABSTRACT.** Rate constants for the hydrolysis of cinnamitrile in the concentration range of 1~5M of perchloric acid at 25°C have been determined by UV spectrophotometry and from the Bunnett equations, hydration parameters ( $w=9.8$ ,  $w^*=0.42$  &  $\phi=1.6$ ) were obtained. CNDO/2 MO calculations were performed to determine relative stability, net charges, and overlap population of various conformational isomers. The results show that the (E)-planar is more stable than the (Z)-planar and protonation is favored on the nitrogen atom. On the basis of above findings, the acid hydrolysis is initiated by the protonation of the nitrogen atom of cinnamitrile and then water molecule acting as nucleophile and as a proton transfer agent in the rate determining step. In the transition state of the acid hydrolysis, nucleophilic addition of water molecule occurs by sigma approach to the positively charged C<sub>7</sub>(α) atom of the conjugate acid. As the results, we may conclude that the hydrolysis of cinnamitrile in the strong acidic media proceeds through the A-2 type mechanism.

서 론

탄소-탄소 이중결합 화합물은 일반적으로 친 전자성 첨가반응이 일어나지만, 이중결합 옆에 전자를 당기는 원자나 원자단이 결합되어 있으면, 친핵체가 첨가되는 이른바, Michael 형의 반응이 일어나게 되며<sup>1</sup>, 전자끌게로서 carbonyl, nitro 및 nitrile 기들이 있게되면 α 탄소에 대한 친핵성첨가가 일어나 공명효과가 나타나게 된다.

Michael 형의 반응에 대한 정성적인 연구는 많이 이루어지고 있으나 정량적인 연구가 미흡한 실정이며 특히, 산성 용액속에서의 반응에 관하여는 많이 알려져 있지 않다. 탄소-탄소 이중결합 옆에 +M 기가 결합되어 있을 경우에는 산성 용액속에서 일어나는 첫단계의 양성자화 반응은 보다 전기음성도가 큰 원자에 양성자가 결합하는 반응이 먼저 일어나기 때문에<sup>2</sup> A-1이나 A-2 또는 A-SE<sub>2</sub> 형의 반응이 일어날수 있다. 이들 유형의 반응을 서로 판별하는 방법으로는 용매 동위원소효과, 엔트로피 변화, 반응속도상수, Brønsted의 α 값 등을 비교하는 실험방법 등이 있으나<sup>3</sup>, 화합물에 따라서는 확실한 결과를 얻지 못하는 경우도 있다<sup>4</sup>. 그러므로 산-촉매 반응에서 산도함수에 대한 반응속도 의존성을 취급하는 경험식이 Bunnett에 의하여<sup>5,6</sup> 제안되어 활성화 착물과 기질사이의 수화정도를 나타내는 척도인 w 값 등의 hydration parameter로부터 전이상태에서 물분자의 역할과 양성자화 위치 등을 추측할수 있다.

본 연구에서는 cinnamitrile의 분자궤도 함수를 CNDO/2 방법으로 계산하여 양성자의 첨가위치 및 물분자의 첨가배향을 검토하고, 1~5 M HClO<sub>4</sub> 용액속에서 cinnamitrile의 산-가수분해 반응 메카니즘을 제안하고자 한다.

실 험

1. Cinnamitrile의 합성. Klein<sup>7</sup>의 방법에 따라 α-cyanoacetic acid와 benzaldehyde로부터 α-cyanoacetic acid (yield; 75%, mp: 186~187°C(lit, 185°C))를 얻어 pyridine 용액속에서 탈 카르복시화하여 145°C : 30mmHg(lit, 135°C;

25mmHg)에서 감압증류하였다. (sp, gr, 1, 028) 생성물을 확인하기 위하여 JASCO DS701G Grating ir spectrophotometer와 Varian 60MHz NMR spectrometer를 사용하였으며 기기분석 결과는 다음과 같다.

IR(KBr) cm<sup>-1</sup>; 690, 740~750(s, phenyl), 960~970, 3030~3060(s, w, CH=CH), 2200(s, CN) NMR(CDCl<sub>3</sub>, TMS); 5.84 (d, 1H, AB; J=16.6Hz), 7.35 (d, 1H, AB, J=16.6Hz), 7.43(s, 5H, phenyl) UV(MeOH); λ<sub>max</sub>=275nm, ε<sub>max</sub>=3.0×10<sup>4</sup>

2. 반응속도 상수의 측정. HClO<sub>4</sub> 1~5M의 반응용액을 항온조속에서 25°C를 유지하면서 cinnamitrile-알코올용액 2×10<sup>-3</sup>M 1ml를 넣어 혼합한 다음에 pye-unicam sp1800 UV spectrophotometer를 이용하여 275nm 부근에서 시간의 경과에 따르는 흡광도변화를 측정하였다.

가수분해 생성물을 확인하기 위하여 1M HClO<sub>4</sub> 용액에 cinnamitrile 용액 1.3ml를 넣고 (1M) 5시간 이상 환류후 NaOH 용액으로 중화하고, 침전물을 여과한 다음에 ether로 추출하여 점적시험한 결과<sup>8</sup>, benzaldelyde와 methylecyanide이었다.

결과 및 고찰

1. 계 산. 유기화합물의 전자분포와 반응성을 검토하기 위하여<sup>9</sup> through-bond와 through-space interaction에 대한 MO론적인 연구가 이용되고 있다<sup>10</sup>. Cinnamitrile의 궤포계산은 Hildebrandt<sup>11</sup>의 프로그램으로 계산하였으며, 이에 이용된 bond parameter는 Niemeyer<sup>12</sup>가 CNDO/2 계산방법<sup>13</sup>에 의하여 정한 값을 취하였다.

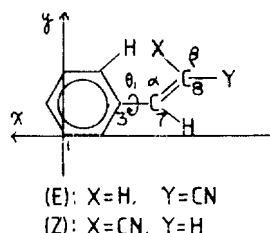


Fig. 1. Molecular geometry and numbering scheme of cinnamitrile.

Table 1. Formal charges, overlap population and total energies for four conformational isomers of cinnamitrile

Conformer	Angle ( $\theta_1$ )	Formal charges					Overlap population				$E_T$ (a. u.)	$\Delta E_T$ (kcal/M)	Stability
		C <sub>3</sub>	C <sub>7</sub> ( $\alpha$ )	C <sub>8</sub> ( $\beta$ )	C <sub>9</sub>	N	C <sub>3</sub> ~C <sub>7</sub>	C <sub>7</sub> ~C <sub>8</sub>	C <sub>8</sub> ~C <sub>9</sub>	C <sub>9</sub> ~N			
(E)-I	0.0	0.032	0.025	-0.020	0.066	-0.136	1.564	2.172	1.608	2.771	-80.35188	0.0	1
(E)-II	90.0	0.042	0.035	-0.028	0.081	-0.156	1.551	2.176	1.606	2.771	-80.34456	4.6	2
(Z)-I	0.0	0.038	0.022	-0.001	0.134	-0.210	1.564	2.169	1.605	2.759	-80.33864	8.3	4
(Z)-II	90.0	0.043	0.035	-0.027	0.087	-0.161	1.551	2.174	1.603	2.753	-80.34145	6.5	3

Table 2. The AO coefficients of LUMO( $\pi$ ) for the unprotonated and protonated of cinnamitrile

TYPE	C <sub>3</sub>	C <sub>7</sub> ( $\alpha$ )	C <sub>8</sub> ( $\beta$ )	C <sub>9</sub>	N
(Z)-I	-0.3450	-0.4224	0.4658	0.1697	-0.2995
(E)-I	-0.3554	-0.4275	0.4748	0.1576	-0.2859
(E)-I-(N)H <sup>+</sup>	-0.0980	-0.5496	0.2721	0.4855	-0.4561
(E)-I-(N)H <sup>+</sup> -( $\alpha$ )H <sub>2</sub> O	-0.0998	-0.5482	0.2680	0.4883	-0.4567

2. Cinnamitrile의 산-가수분해. Fig. 1에 cinnamitrile 분자를 구성하는 H 이의 원자들의 번호표지와 좌표를 나타내었으며 Table 1에는 C<sub>3</sub>~C<sub>7</sub> 결합을 회전축으로 한 여러 형태 이성체들의 알짜전하와 overlap population 및 전체 에너지( $E_T$ )값들을 정리하였다. Table 1에 의하면, (E)-I( $\theta=0^\circ$ )형태가 제일 안정하며  $90^\circ$ 회전 시 회전 장벽에너지는 4.6kcal/mole, 이며 C<sub>7</sub>( $\alpha$ )의 bridged H원자와 ortho 위치 H원자간의 상호작용이 크기때문에 (Z)-I형태가 가장 불안정한 형태이므로 안정성은 (E) > (Z)임을 잘 나타내 준다. 특히, (E)-I 형태에서는 전하분리가 적은 반면에 overlap population은 비교적 크게 나타남으로서 안정한 형태임을 알 수 있다.

한편, cinnamitrile에 대한 산-촉매 친핵성 첨가반응성을 알아보기 위하여 우선 양성자의 첨가위치를 결정하여야 하는데 Table 1에서 음하전의 크기가 C<sub>8</sub>( $\beta$ ) < N이기 때문에 N원자에 대한 양성자의 친전자성 첨가가 먼저 일어난 다음에 친핵체인 물분자가 양하전이 큰 C<sub>7</sub>( $\alpha$ )원자에 친핵첨가하게 된다. 양성자는 hard acid이므로 전하조절 과정<sup>15</sup>에서는 보다 큰 음하전을 띄고있는 N원자에 양성자가 첨가될 것이며 이는 CNDO/2계산과 실험결과가 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

Table 2에는 가장안정한 (E)-I 형태와 (E)-I 형태의 N원자에 양성자화된 (E)-I-(N)H<sup>+</sup> 형태의 LUMO AO 계수를 비교한 것인데 후자의 경우에 C<sub>7</sub>( $\alpha$ )원자의 AO 계수가 커지기 때문에 물분자의 공격이 용이한 전하조절 반응임을 설명해 주고 있다.

Frontier orbital 이론<sup>16</sup>에 의하면, 친핵성반응은 LUMO에 의하여 주로 좌우되므로 C<sub>7</sub>( $\alpha$ )를 포함한 LUMO의  $\pi$ -MO는 양성자가 첨가하지 않은 무른 친핵체<sup>15</sup>에서도 C<sub>7</sub>( $\alpha$ )-C<sub>8</sub>( $\beta$ ) 사이에 강한 반결합성이 나타난다. 양성자가 첨가된 경우에 C<sub>7</sub>( $\alpha$ )의 AO 계수 증가는 반응성을 더욱 크게하므로 케도함수 조절반응에서도 전하조절반응과 같은 경향을 보여준다.

Cinnamitrile 분자와 물분자 사이의 상호작용을 고찰하기 위하여 상호작용계의 좌표를 Fig. 2에 나타내었다. 반응중심 탄소(C<sub>7</sub>( $\alpha$ ))에 수직인 Z축상에 물분자의 산소원자가 놓여있고, 이 축 주위의 회전을  $\phi$ 로 그리고 물분자 평면 Y축 주위의 회전을  $\theta$ 로 표시하였다. C<sub>7</sub>( $\alpha$ )원자에 대한 물분자의 접근방법에 따른 전체에너지( $E_T$ )값을 Table 3에 정리하였다. 안정성은  $\sigma > \pi$ 이므로 물분자가  $\sigma$  접근( $\theta$ 와  $\phi=90^\circ$ )방법으로 친핵첨가가 이루어진다고 생각된다.

### 3. 반응속도 상수 및 속도식, 일정한 산 농도

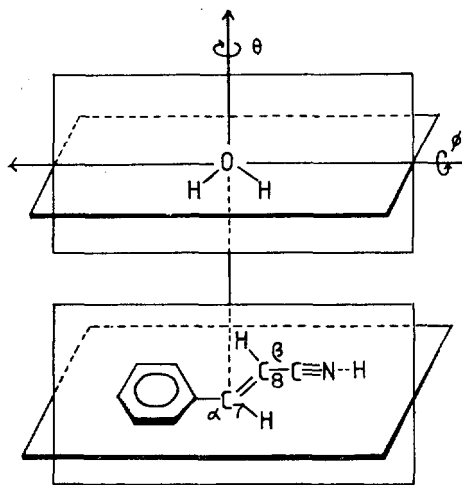


Fig. 2. Coordinates axes for the interacting system. The spatial arrangement corresponds to the  $\pi$ ,  $\sigma$ -approach ( $\theta=0^\circ$  and  $\phi=0^\circ$ ) to E-planar ( $C_7$ ).

Table 3. Total energies for various rotational conformations of  $C_6H_5CH=CHCN \cdot H^+ \cdots (\alpha)H_2O$ , complex

Approach methods	Rotation angles ( $^\circ$ )		$E_t$ (a. u.)	$\Delta E_t$ (kcal/M)	Stability
	$\theta$	$\phi$			
Sigma ( $\sigma$ )	0	90	-100.5358	85.0	3
	90	90	-100.6713	0.0	1
pi ( $\pi$ )	0	0	-100.6688	1.6	2
	90	0	-100.4941	111.2	5
	180	0	-100.5318	87.6	4
	270	0	-100.2969	239.7	6

에서 시간에 따르는 기질의 농도변화인 흡광도의 대수값을 그린결과, 전형적인 1차반응이었으며 이 결과와 Hammett의  $H_0$  함수<sup>17</sup> 및 물분자의  $\log a_{H_2O}$  값<sup>18</sup>을 Table 4에 정리하였다.

Fig. 3에는  $-H_0$  함수에 대한  $\log k$ 의 변화를 나타낸 것인데,  $\log k$ 가 산도함수에 무관함을 알 수 있다. pH 변화에 따르는  $\log k$ 의 의존성은 전이상태에서 기질분자에 물분자와 양성자가 첨가함을 뜻하지만,  $\log k$ 와  $H_0$  함수가 좋은 상관관계를 가지면 전이상태는 기질분자에 대한 양성자의 첨가만이 이루어진다. 그러므로 산-촉매반응의 반응속도는 산의 농도에 의존하기 때문에 산-촉매효과가 있게되면,  $\log k$ 와  $H_0$  함수와의 관계에서 기울기는 음의 값을 갖게 된

Table 4.  $H_0$ ,  $\log a_{H_2O}$  and  $k_p$  of acidic hydrolysis of cinnamionitrile in  $HClO_4 - H_2O$  mixture at  $25^\circ C$

$[HClO_4]$ (M/l)	$H_0$	$\log a_{H_2O}^*$	$k_p$ (sec $^{-1}$ )
1.0	-0.22	-0.018	$2.30 \times 10^{-7}$
1.5	-0.53	-0.030	$2.30 \times 10^{-7}$
2.0	-0.78	-0.043	$2.06 \times 10^{-7}$
2.5	-1.01	-0.063	$2.30 \times 10^{-7}$
3.0	-1.23	-0.085	$1.92 \times 10^{-7}$
3.5	-1.47	-0.111	$1.73 \times 10^{-7}$
4.0	-1.72	-0.142	$2.25 \times 10^{-7}$
4.5	-1.97	-0.176	$2.30 \times 10^{-7}$
5.0	-2.23	-0.219	$1.25 \times 10^{-7}$

\*Logarithm of the activity of water in concentrated acid at  $25^\circ C$ .

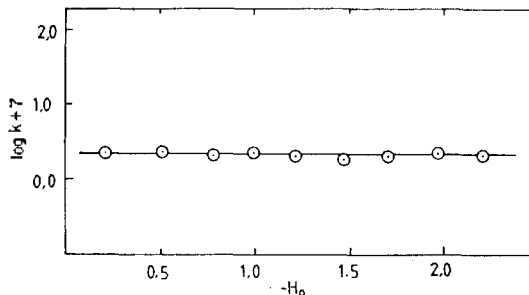


Fig. 3. The plots of Hammett acidity function vs. rate constants for the acidic hydrolysis of cinnamionitrile at  $25^\circ C$ .

다.

그러나, Fig. 3에서는  $H_0$  함수에 무관한  $\log k$ 의 변화가 나타남으로 속도결정단계에서 양성자보다 우선하여 물분자의 친핵성 첨가가 일어남을 의미한다. 본 반응은 1차반응이며 산도함수에 무관한 반응속도를 나타내기 때문에 속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{Rate} = -d[S]_T/dt = k_p[S]_T \quad (1)$$

$$\therefore k_p = 2.05 \times 10^{-7} \text{sec}^{-1} \quad (2)$$

Bunton<sup>20</sup>에 의하면, 비교적 낮은 산용액 ( $1 \sim 9.5M$ )에서의 산-촉매효과는  $H_2SO_4 > HCl > HClO_4$ 의 순으로 감소하여 A-2 반응과 관련이 있다고 보고한바 있다. Hammett-Zucker 식의 개량형으로 생각할수 있는 Bunnett 식은  $1M$  이상의 비교적 묽은 산의 수용액속에서만 적용되

며 산도가 커지면,  $H_0$  함수와  $\log k$  간의 직선성이 잘 성립하지 않는 경우가 많다.

4. 산-가수분해 반응메카니즘, Cinnamionitrile의 산 가수분해 반응은 속도식 (2)로부터 알 수 있는 바와같이  $\log k$ 가  $H_0$  함수에 무관하기 때문에 속도결정 단계에서 양성자화가 일어나는 A-1이나 A-SE2형의 반응이 아닌 특정 산-촉매반응에 따른 A-2형의 2분자적인 반응이 일어난다고 판단된다<sup>22</sup>. 따라서 산-촉매반응 메카니즘을 제안하기 위하여  $H_0$  함수에 대한 반응속도 의존성을 다룬 Bunnett 관계식<sup>5,6</sup> (3) 및 (4)에 적용하여 hydration parameter,  $w$  및  $w^*$  값을, 그리고 Bunnett-Olsen 관계식<sup>23</sup> (5)에 의하여  $\phi$  값을 구하였다.

$$\log k_p + H_0 = w \log aH_2O + \text{const}, \quad (3)$$

$$\log k_p - \log(H^+) = w^* \log aH_2O + \text{const}, \quad (4)$$

$$\log k_p + H_0 = \phi(H_0 + \log(H^+)) + \text{const}, \quad (5)$$

Fig. 4는 Table 4의 결과를 (3)식에 적용한 것이며 Table 5는 Bunnett의 관계식 (3)~(5)로부터 hydration parameter 값들을 구하여 정리한 것이다.

일반적으로  $w$  값은 활성화착물과 기질사이의 수화정도의 차이를 뜻하는 척도로서 ester나 amide는  $w > 0$ , acetal은  $w < 0$ 의 값을 나타내며  $[SH^+]/[S]$ 의 비가 커지는 경우에는  $\phi < 0$ 의 값을 갖는다고 알려져 있다<sup>25</sup>. 또한,  $w < 0$ 이면 A-1 반응이 그리고  $w > 0$ 이면 A-2 반응이 일어나며  $w \approx 6$ 에 가까운 값을 나타내면 속도결정단

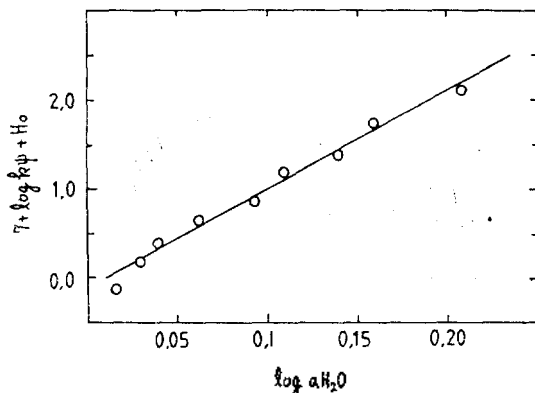


Fig. 4. Hydrolysis of cinnamionitrile in  $HClO_4$ -water mixture; plots of  $\log k_p + H_0$  against  $\log aH_2O$ .

Table 5. Rate correlations of cinnamionitrile in 1~5M  $HClO_4$  at 25°C

Coordinate	$w$	$w^*$	$\phi$	Intercept	$r$
$(\log k_p + H_0)$ vs. $\log aH_2O$	+9.8	—	—	-0.02	0.960
$(\log k_p - \log(H^+))$ vs. $\log aH_2O$	—	+0.42	—	-6.64	0.968
$(\log k_p + H_0)$ vs. $\log(H^+) + H_0$	—	—	+1.6	+0.10	0.994

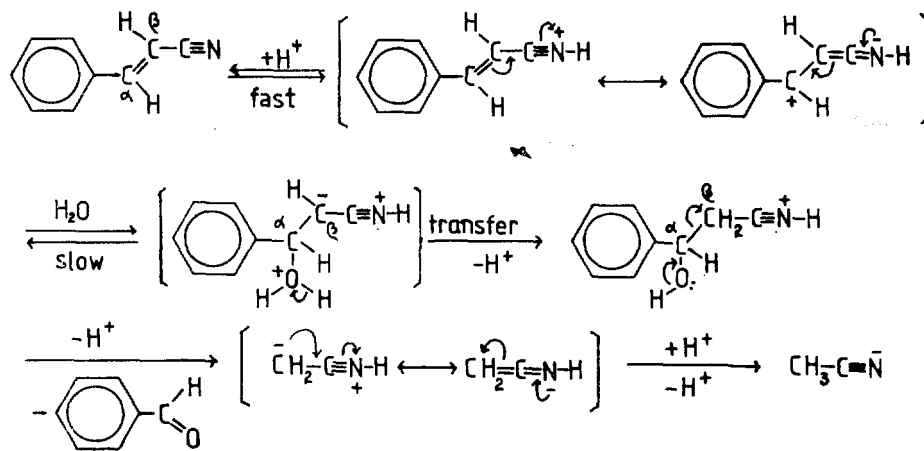
$\phi$ : Bunnett and Olsen's  $H_0$ - $\phi$  acidity function.  $r$ : correlation coefficient.

계에서 불안정한 사면체 중간체의 분해가 이루어진다고 시사하고 있다<sup>26</sup>.

Bunnett의 기준에 의하면, 속도결정단계에서 물분자가 친핵체로 작용하는 경우에는  $w \approx 3.3$ ,  $w^* < -2$  및  $\phi > 0.22$  ( $\phi = 0.56$ )의 값을, 그리고 양성자 전달체로 작용하는 경우에는  $w > 3.3$ ,  $w^* > 2$  및  $\phi = 0.58$ 의 값을 나타낸다고 알려져 있다<sup>5,6</sup>. 이 값들에 의하면 본 반응에서는 hydration parameter가 각각  $w = 9.8$ ,  $w^* = 0.42$  및  $\phi = 1.6$ 의 값을 나타내므로 속도결정단계에서 물분자가 양성자 전달체로만 작용하는 것으로 생각되지만 비교적 큰  $w$ 값들을 나타내는 경우에는 물분자가 양성자 전달체이자 친핵체로 작용한다고 논의될바 있다<sup>5</sup>.

이상과 같은 결과로부터 실험사실을 합리적으로 설명할수 있는 scheme과 같은 cinnamionitrile의 산-가수분해 반응메카니즘을 제안하였다.

즉, 반응의 1 단계는 안정한 (E)-planar 형태의 음하전이 큰 N원자에 대한 양성자화 평형반응에 의하여 특정 산-촉매반응이 일어나며<sup>27</sup>, 생성된 Arrhenius complex은 짝산( $SH^+$ )의 반응심중인 양하전이 큰  $C_7(\alpha)$ 원자에 2 단계로 친핵체인 물분자가 시그마-접근방법으로 첨가하여 전이상태인 활성화 착물을 생성하게 된다. 이때 일반염기인 또한 분자의 물분자가 첨가된 물분자의 양으로 하전된 수소원자를 동시에 이탈시키므로써 protolytic 메카니즘형으로 반응이 진행되어 2 단계인 속도결정단계에서 물분자는 친핵체이자 양성자 전달체로 작용하게 된다. 이 과정에 의하여 생성된 알콜화합물의 hydroxyl기는



Scheme. A-2 mechanism of cinnamotrile in aqueous HClO<sub>4</sub>.

탈양성자화에 의하여 carbonyl기가 되면서 C<sub>7</sub> (α)~C<sub>8</sub>(β) 결합이 분열되어 benzaldehyde 와 methylcyanide 를 생성하게 된다.

도움말 주신 McGill대 화학과 Dr, Chan 에게 감사드리며 문교부 연구비 지원에 사의를 표합니다.

### 인용 문헌

1. R. C. Denny, "Named Organic Reaction," London Butterworths & Co. Ltd., P43, 1969.
2. J. March, "Advanced Organic Chemistry," 2nd Ed., P. 235, McGraw-Hill Ltd. 1977.
3. (a) Jee-young H. Chu, B. S. R. Muty and Leo Fedor, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 3632 (1976); (b) Steven D. Brynes and Leo R. Fedor., *ibid.*, **94**, 7016 (1972); (c) Leo R. Fedor and John McLanghlin, *ibid.*, **91**, 3594 (1969); (d) T. H. Fife and L. K. Jao, *ibid.*, **90**, 4081 (1968).
4. S.D. Brynes and L.R. Fedor, *J. Org. Chem.*, **44**, 1928 (1979).
5. J. F. Bunnett, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 4956, 4968, 4973 & 4978 (1961).
6. (a) R. D. Gilliom "Introduction to physical Organic Chemistry," Ch. 10, P.197, Addison-Wesley Pub. Co. London 1970; (b) T. H. Lowry and K. S. Richardson "Mechanism and Theory in Organic Chemistry," 2nd Ed., Harper & Row Pub. New York Ch. 3, P.245, 1981.
7. J. Klein and A. Y. Meyer, *J. Org. Chem.*, **29**, 1038 (1963).
8. Fritz Feigl, "Spot Test in Organic Analysis," Elsevier Pub. Co. Ltd., Ch. 4, P.183 & P.223 1960.
9. A. Streitwieser Jr., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemistry," John-Wiley & Sons Inc., 1961.
10. N. P. Epiotis, *et al.*, "Structural Theory of Organic Chemistry," Topic in current chemistry **70**, Springer-Verlag, Berlin, 1977.
11. R. L. Hidebrandt, *J. Chem. Phys.*, **51**, 1654 (1969).
12. H. M. Niemeyer, *Tetrahedron*, **33**, 1369 (1977).
13. J. A. Pople and P. L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory," P.77 McGraw-Hill Book Co., N.Y., 1970.
14. Sung Nack-Do Kwon Ki-Sung, *J. Natural Science. Wnonkwang Univ.* **1**, 19 (1982).
15. G. Klopman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 223 (1968).
16. (a) K. Fukui *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **20**, 722 (1952); (b) *ibid.*, **22**, 1433 (1954).
17. M. A. Paul and F. A. Long, *Chem. Revs.*, **57**, 1 (1959).
18. (a) A. J. Gordon and R. A. Ford, "The Chemi-

- st's Companion," John Wiley & Sons New York, P. 65, 1972; (b) ref. 4a.
19. R. H. Dewulf, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1585 (1960).
  20. C. A. Bunton, J. H. Crabtree and L. Robinson, *ibid.*, **90**, 1258 (1968).
  21. Z. Said and J. G. Tillett, *J. Org. Chem.* **46**, 2586 (1981).
  22. (a) Nack-Do Sung, Yung-Hyang Lee and Tae-Rin Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **28**, 6 (1984); (b) S. Patai, "Double-Bond Functional Group," Part I, John Wiley & Sons, London, Ch. 4, P. 279, 1977.
  23. J. F. Bunnett and F. P. Olsen, *Can. J. Chem.*, **44**, 1899, 1917 (1966).
  24. Quoted in ref. 6 & 5.
  25. (a) J. F. Bunnett, R. L. McDonald and F. P. Olsen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 2855 (1974); (b) Quoted in ref. 2, P234.
  26. Quoted in ref. 6b, Ch. 8, P. 632~635 & ref. 5.
  27. (a) K. J. Laidler, "Reaction Kinetics," Vol. 2, Pergamon Press Oxford, Ch. 2, 1963; (b) Quoted in ref. 6b, Ch. 7., P. 507.