

치환 브롬화벤질류의 가용매분해반응

呂壽東[†] · 金惠鈴 · 金成洪 · 朴炳洙^{*}

경북대학교 사범대학 화학교육과

^{*}안동대학 화학과

(1988. 5. 9 접수)

Solvolysis of Substituted Benzyl Bromides

Soo-Dong Yoh[†], Hye-Ryung Kim, Sung-Hong Kim, and Byung-Soo Park^{*}

Department of Chemistry Education, Kyungpook National University, Taegu 701-701, Korea

^{*}Department of Chemistry, Andong University, Andong 760-380, Korea

(Received May 9, 1988)

요 약. EtOH-H₂O, Acetone-H₂O 의 이성분 혼합용매에서 치환 브롬화벤질류의 가용매분해 반응을 25°C 와 45°C 에서 전기전도도법으로 연구하였다. 반응속도상수는 벤젠고리에 전자주게 치환기가 도입되거나, 물함량이 증가할수록 컷으며 전자받게 치환기로 바뀔에 따라 용매의 이온화능, Y 에 대한 치환 브롬화벤질류의 가용매분해반응의 감도, *m* 은 연속적으로 감소하였고, 반면에 친핵도에 대한 감도는 증가하였다.

이 결과로부터 전자주게에서 전자받게로 치환기가 변함에 따라 전이상태는 loose 한 결합상태에서 tight 한 상태로 변함을 알 수 있었다. 이 결과는 PES 모형과 양자역학적 해석 방법에 의한 전이상태 구조변화의 논의와도 일치하였다.

ABSTRACT. The solvolysis of substituted benzyl bromides was studied in binary solvent mixtures of acetone-water and ethanol-water at 25°C and 45°C. The rate constants increase with electron-donating substituents in benzene ring and increasing of water contents in both of solvent mixtures. The sensitivity parameter (*m*) of the solvolysis of substituted benzyl bromides to solvent ionizing power (Y) was decreased in going from the electron-donating group to electron-withdrawing one, whereas their nucleophilic sensitivity increased continuously in going to above same substituents. It was shown that electron-donating (electron-withdrawing) groups make the transition state looser (tighter).

The above results were consisted with the account for the potential energy surface model and the quantum mechanical approach.

서 론

벤질계의 가용매분해반응에 있어서는 치환기 효과와 용매 효과에 관한 많은 연구가 보고되어 있다^{1~7}. Hammond⁸는 치환 benzyl tosylate 의 acetolysis 속도에 대한 Hammett plot 이 concave

한 곡선을 나타내는 사실로부터, 전자주게 치환기의 S_N1 성이 큰 전이상태로부터 전자받게 치환기의 S_N2 성이 큰 전이상태로 메카니즘이 변한다는 사실을 보고하였다.

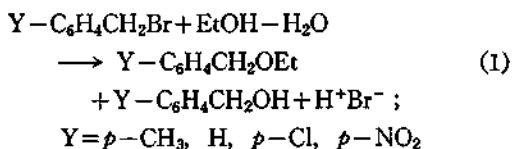
이에 대해 Okamoto와 Brown⁹은 전자주게 치환기는 S_N1 메카니즘을 가지며, 전자받게 치환

기는 S_N2 메카니즘을 가진다고 해석하였다. 용매 효과에 관해서는 Winstein¹⁰ 등이 무치환 benzyltosylate의 가용매분해반응의 파라미터 Y 를 이용하여 친핵력이 관여함을 지적 하였으며, Schleyer¹¹ 등이 이를 정량적으로 계산하여 $m=0.64$, $l=0.75$ 의 값을 얻었다.

즉 약간의 이온성(m)과 큰 친핵관여(l)를 갖고 있는 메카니즘으로 해석하였다.

또 용매효과의 치환기 의존성에 의한 메카니즘 변화의 연구에는 Harris,¹² Jencks¹³, 등의 연구가 있다. Harris 등은 Ethanol-Trifluoroethanol 용매계에서 *p*-methoxy benzyl chloride의 가용매분해반응에는 k_s^* 메카니즘이 관여되지 않는다는 사실을 보고하였다. Bentley¹¹ 등은 EtOH-H₂O 혼합용매계의 경우 에탄올 함량이 30%~100%로 될 때 따라 용매의 친핵도 N 값은 $-0.35 \sim -0.00$ 으로 증가하는 반면 Acetone-H₂O 용매계에서는 아세톤의 함량이 30%~80%로 증가하여도 N 값은 -0.40 ± 0.04 로 거의 일정한 등친핵성 용매군임을 보고하였다.

본 연구에서는 치환 브롬화벤질류와 물 함량에 따라 용매의 친핵도가 변하는 EtOH-H₂O 계, 친핵도가 거의 일정한 Acetone-H₂O 계와의 가용매분해반응(1)에 대한 속도상수를 비교하여 용매의 친핵도가 반응에 미치는 영향을 예측하고 Winstein-Grunwald 식을 적용하여 반응속도의 정량적 해석과 메카니즘의 구체적인 변화에 관하여 논의하였다. 또한 Potential Energy Surface (PES) 모형과 양자역학적 해석방법으로 전이상태의 구조 변화에 관하여 설명하였다.



실 험

시약, 실험에 사용된 시약은 TOKYO KASEI의 특급 시약을 그대로 사용하였으며, 용매로 사용한 물은 KMnO₄로 증류한 후 재증류한 3차 증류수를 사용하였다. 에탄올은 1*l*의 absolute ethanol에 7g의 Sodium과 27.5g의 ethylph-

halate를 넣어 2시간 환류시킨 후 증류하여 사용하였으며¹⁴, 아세톤은 KMnO₄를 보라색이 없어지지 않을 때까지 연속적으로 첨가하여 약 1시간 환류시킨 후 무수 K₂CO₃로 건조시킨 것을 증류하여 사용하였다.

반응속도의 측정. 반응속도 상수는 전기전도도법으로 측정하였으며, 전도도 기기는 Conductivity Bridge Model PM-70CB (Barnsted, U. S. A.)를 사용하였다. 반응에 사용한 용매는 30%~80% 아세톤-물, 30%~100% 에탄올-물이며, 25°C, 45°C에서 반응 결과 생성되는 proton과 bromide ion 증가에 따른 전기전도도 변화를 측정하였다. 전기전도도는 $25m^l \cdot 10^{-3} \sim 10^{-4}M$ 용액을 이용하여 백금 전극을 가진 측정 용기를 사용하여 측정하였으며 반응온도는 $\pm 0.05^\circ C$ 범위에서 일정하게 조절하였다. 반응속도 상수는 친핵체인 용매의 농도를 반응기질에 비해 상당히 크게 하여 유사 1차 반응속도 상수를 무한대법으로 구하였다.

결과 및 고찰

EtOH-H₂O, Acetone-H₂O 이성분 혼합용매계에서 치환 브롬화벤질류의 가용매분해반응에 대한 속도상수를 25°C와 45°C에서 각각 구하여 Table 1과 Table 2에 요약하였다.

치환기 및 용매효과. 반응속도 상수는 기질의 치환기가 전자주개인 경우에 가장 크게 나타났으며 혼합용매계의 물 함량이 증가할수록 반응속도 상수는 컸다. 또한 EtOH-H₂O 용매계의 반응속도 상수가 Acetone-H₂O 계보다 큰 것은 EtOH-H₂O 계의 경우가 Acetone-H₂O 계에 비해 큰 친핵도를 가질 뿐만 아니라^{11, 15, 16}, 수소결합 능력의 증가에 따른 전이상태의 안정화도 한 원인이라고 생각된다. 25°C에서 브롬화벤질의 가용매분해반응 속도상수를 Winstein-Grunwald 관계식¹⁷, (2)에 의해 Fig. 1에 도시하였다.

$$\log(k/k_0) = mY_B \quad (2)$$

관계식 (2)에서 Y_B 값은 1-Adamantyl Bromide를 기준으로 하여 구한 Y 값을 사용하였다¹⁵.

Fig. 1에서 각 용매계는 서로 다른 상관 관계

Table 1. Rate constants, activation enthalpy and activation entropy for solvolysis of substituted benzyl bromides in ethanol-water

Substi- tuent	Ethanol V/V(%)	Rate Constants 10 ⁵ k (sec ⁻¹)		ΔH^* (Kcal/ mole)	$-\Delta S^*$ (e. u.)
		25°C	45°C		
p-CH ₃	30	82.68	338.4	12.6	30.2
	40	40.53	145.4	11.4	35.7
	50	15.59	67.94	13.3	31.5
	60	7.522	43.41	15.9	24.1
	70	4.283	24.05	15.6	26.1
	80	3.013	13.68	13.5	33.5
	90	1.364	7.654	15.6	28.4
	100	0.5782	4.221	18.1	21.7
H	30	10.36	68.43	17.2	19.2
	40	5.225	39.84	18.5	16.1
	50	2.737	23.81	19.8	13.1
	60	2.023	15.51	18.6	16.9
	70	1.075	10.35	20.7	11.2
	80	0.5462	6.485	22.7	6.5
	90	0.3309	3.623	21.9	10.0
	100	0.1649	1.098	17.2	27.2
p-Cl	30	3.667	18.70	14.7	29.4
	40	2.216	11.29	14.7	30.5
	50	1.013	5.166	14.7	32.0
	60	0.7088	3.614	14.7	32.7
	70	0.5396	2.753	14.7	33.2
	80	0.3392	1.730	14.7	34.1
	90	0.1722	0.8787	14.7	31.7
	100	0.0922	0.4705	14.7	36.7
p-NO ₂	30	0.5384	1.841	11.0	46.0
	40	0.3926	1.499	12.0	43.0
	50	0.3483	1.166	10.8	47.3
	60	0.2673	0.9117	10.9	47.3
	70	0.2143	0.7323	11.0	47.7
	80	0.1641	0.6745	12.7	42.4
	90	0.1194	0.5271	13.4	40.8
	100	0.0573	0.3225	15.7	34.5

Table 2. Rate constants, activation enthalpy and activation entropy for solvolysis of substituted benzyl bromides in acetone-water

Substi- tuent	Acetone V/V(%)	Rate Constants 10 ⁶ (sec ⁻¹)		ΔH^* (Kcal/ mole)	$-\Delta S^*$ (e. u.)	
		25°C	45°C			
p-CH ₃	30	29.72	166.5	15.6	22.3	
	40	12.71	63.53	14.5	27.6	
	50	5.086	46.84	20.3	10.1	
	60	2.619	16.35	16.6	23.7	
	70	0.9922	5.810	16.0	27.6	
	80	0.5330	2.548	14.1	35.3	
	H	30	4.165	27.57	17.2	21.0
		40	2.177	13.92	16.9	23.3
50		1.079	7.610	17.8	21.6	
60		0.6130	6.324	21.4	7.3	
70		0.2852	1.027	11.5	25.4	
80		0.1448	0.8738	16.3	30.5	
p-Cl		30	1.382	10.66	18.6	18.3
		40	0.6982	5.394	18.6	19.6
	50	0.3351	2.590	18.6	21.0	
	60	0.1684	1.299	18.6	22.5	
	70	0.1015	0.7841	18.6	23.4	
	80	0.0597	0.4609	18.6	24.5	
	p-NO ₂	30	0.3~67	1.442	12.8	40.5
		40	0.2191	0.8912	12.6	42.2
50		0.2312	0.5409	8.7	55.4	
60		0.1675	0.5042	9.8	52.2	
70		0.1212	0.3593	9.6	53.3	
80		0.0741	0.1889	8.3	59.0	

에 있으며, 단일 직선 관계를 가지지 않는다. 즉 Acetone-H₂O 계의 직선이 EtOH-H₂O 계에 비해 아래에 위치함을 보여주고 있으며, 이는 Acetone-H₂O 계의 더 작은 친핵도에 기인하므로 브롬화벤질의 경우 용매의 친핵도가 반응에 상당한 영향을 미침을 알 수 있다. EtOH-H₂O 계,

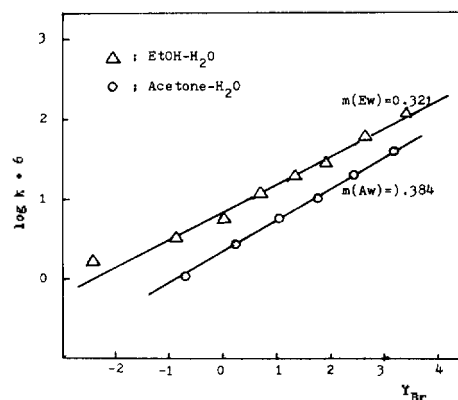


Fig. 1. The plots of log k for benzyl bromide vs. Y_{Br} at 25°C.

Table 3. Results of mY_{Br} correlations for solvolysis of substituted benzyl bromides at 25°C

Substituent	Solvent	mY_{Br}	
		m	r^c
<i>p</i> -CH ₃	Aw ^a	0.464	0.995
	Ew ^b	0.380	0.998
H	Aw	0.384	0.999
	Ew	0.321	0.991
<i>p</i> -Cl	Aw	0.361	0.991
	Ew	0.282	0.993
<i>p</i> -NO ₂	Aw	0.159	0.982
	Ew	0.165	0.995

^a aq. acetone. ^b aq. ethanol. ^c correlation coefficient.

Acetone-H₂O 계의 Y_{Br} 에 대한 기울기(m)가 각각 0.321, 0.384로서 1보다 상당히 작은 값을 가지며 이 결과는 k_r^* 메카니즘이 감소되고, 전이상태에서 S_N2 성이 크게 포함되어 있음을 의미한다. 또한 Acetone-H₂O 계의 경우 용매의 친핵도, N 는 -0.4 ± 0.04 로 거의 일정한 동친핵성 용매군에 의해^{11,16}, 그 기울기 0.384로부터 브롬화벤질의 가용매분해반응에는 약간의 이온화 능력의 기여가 포함됨을 알 수 있다. 즉 약간의 카르보양이온성이 포함된 전이상태를 가짐을 시사한다.

Table 3에서는 치환 브롬화벤질에 대해 식, (2)로부터 구한 m 값을 나타내었다.

m 값의 변화는 전자주개 치환기에서 전자받개 치환기로 갈수록 감소하고 있으며 이 결과로부터 기질의 카르보양이온성은 *p*-CH₃, H, *p*-Cl, *p*-NO₂ 브롬화벤질의 순으로 감소함을 알 수 있다.

또한, Table 1과 2에서 기질의 치환기가 전자받개인 *p*-NO₂의 경우 ΔH^* 는 감소했고 ΔS^* 는 음으로 매우 컸다. 이는 전자받개 치환기가 됨에 따라 전이상태에서 결합형성의 정도가 증가되고 카르보양이온성이 저하됨을 보여주는 또 다른 증거가 된다. 그리고 *p*-NO₂ 치환기를 제외한 치환 브롬화벤질의 경우 Acetone-H₂O 계가 EtOH-H₂O 계에 비해 큰 m 값을 가지는데 이와 같은 결과는 이미 다른 문헌에서도 보고된

바 있다¹⁸. 즉 Acetone-H₂O 계는 물 함량이 감소함에 따라 혼합용매계와 기질간의 수소결합 능력이 감소하게 되며, 반양성자성 용매인 아세톤은 이러한 수소결합 능력의 감소를 보충시켜 줄 수 없기 때문에 이온화 능력이 반응기질에 미치는 효과가 상대적으로 크게 나타나는 것으로 볼 수 있다.

Fig. 2, Fig. 3에는 치환 브롬화벤질의 가용매 분해반응에 대한 Hammett 도서를 하였다.

EtOH-H₂O 계와 Acetone-H₂O 계 모두 물 함

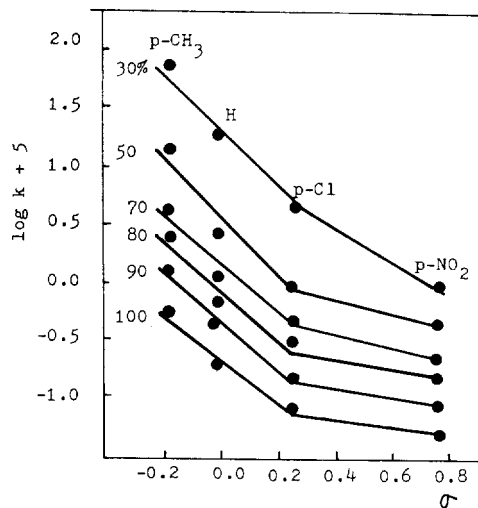


Fig. 2. Hammett plots for solvolysis of *p*-substituted benzyl bromides in aq. ethanol at 25°C.

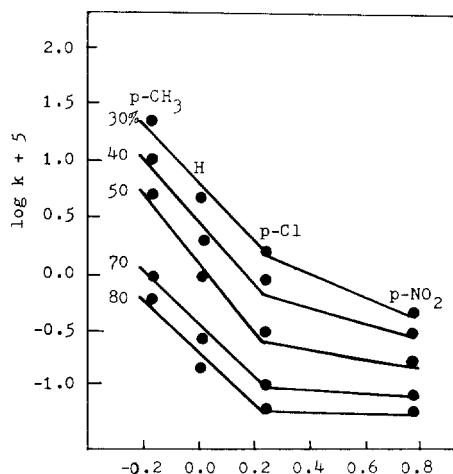


Fig. 3. Hammett plots for solvolysis of *p*-substituted benzyl bromides in aq. acetone at 25°C.

량이 높은 곳에서는 좋은 직선성을 보이거나 물 함량이 감소됨에 따라 전자 받게 치환기 쪽에서 직선으로부터 벗어나고 있다. 직선부분의 기울기에서 구한 ρ 값은 EtOH-H₂O 계의 경우, 30%~100%로 메탄올의 함량이 증가함에 따라 ρ 값은 -2.89에서 -1.96으로 절대값이 감소하며, Acetone-H₂O 계의 경우, 30%~80%로 아세톤의 함량이 증가함에 따라 ρ 값이 -3.29에서 -2.36으로 그 절대값이 감소하고 있어, Acetone-H₂O 계가 EtOH-H₂O 계에 비해 더 큰 음의 ρ 값을 가짐을 알 수 있다. 즉 물 함량이 감소함에 따라 전이상태에서 카르보양이온성이 점점 감소함을 의미하며, 특히 *p*-NO₂ 치환기의 경우 물 함량의 감소에 따라 직선성에서 크게 벗어나음을 보여주며, 결합형성이 결합절단에 비해 크게 진전된 전이상태임을 알 수 있다. 일반적으로 유사한 반응계열의 가용매분해반응에 대한 메카니즘은 어느 한 기질을 기준으로 상대적인 m 값을 구하여 추정하는 것이 편리하다. 따라서 용매의 이온화능(Y)에 대한 민감도(m)가 가장 큰 *p*-methyl 브롬화벤질의 가용매분해반응의 용매변화에 따른 속도상수를 다른 치환 기질의 용매 의존성과 비교하여 상대적인 m 값에 대한 민감도를 구하였다. Fig. 4에는 *p*-methyl 기의 속도

변화에 대한 브롬화벤질의 속도 변화를 도시하였다.

EtOH-H₂O 계와 Acetone-H₂O 계에 대한 기울기는 각각, 0.835, 0.824로 1 보다 작게 나타나며, 두 용매계 간에 친핵도가 작은 Acetone-H₂O 계의 직선이 아래에 위치하는 것으로부터 용매의 nucleophilic assistance가 작용함을 알 수 있다. 따라서 브롬화벤질의 경우 *p*-methyl 브롬화벤질보다 친핵도의 관여가 더 크다는 것을 알 수 있다.

Table 4는 *p*-methyl 브롬화벤질에 대한 각 치환기의 상대적인 m 값을 나타낸 것으로 전자받게 치환기로 갈수록 m 값은 연속적으로 감소함을 보여주며 이러한 결과는 *p*-methyl 브롬화벤질로 부터 무치환, *p*-chloro, *p*-nitro 브롬화벤질로 갈수록 전이상태에서 S_N2성이 증가함을 의미한다.

PES 모형과 양자역학적 해석.

Table 4. Relative m values based on *p*-methyl benzyl bromide for solvolysis of substituted benzyl bromides at 25°C

Substituent	aq. Ethanol	aq. Acetone
<i>p</i> -CH ₃	1.000	1.000
H	0.835	0.824
<i>p</i> -Cl	0.774	0.780
<i>p</i> -NO ₂	0.418	0.338

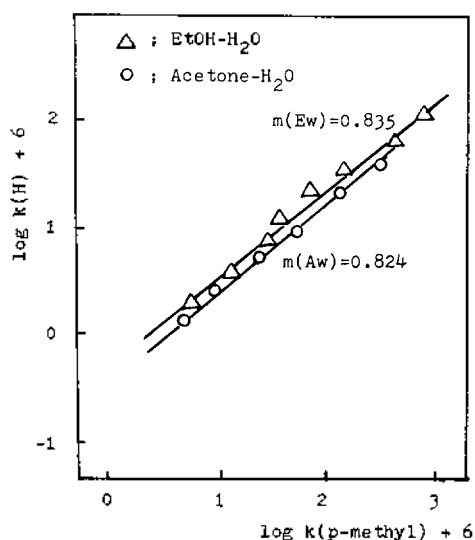


Fig. 4. The plots of benzyl bromide vs. *p*-methyl benzyl bromide at 25°C.

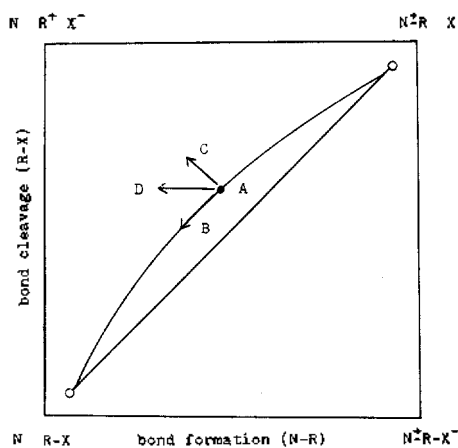


Fig. 5. A More O'Ferrall plot for the solvolysis of substituted benzyl bromides.

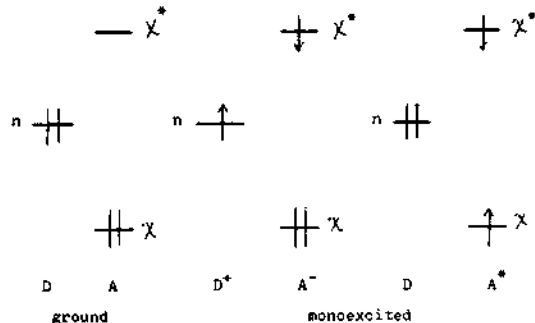
본 반응에서 기질의 치환기 변화에 따른 가용매 분해반응의 전이상태 변화를 PES 모형과 양자역학적 해석을 통하여 고찰하였다. 할로젠화 벤질의 친핵성 치환반응은 dissociative S_N2 반응으로 진행되며¹⁹, Fig. 5와 같은 PES 모형의 S_{N1} 과 S_{N2} 사이의 경로를 거친다고 알려져 있다^{20, 21}.

PES 모형을 이용한 치환기나 친핵체로서의 용매 변화에 따른 전이상태 변화의 연구에서 벤젠 고리에 전자주개 치환기인 p - CH_3 를 치환시키면 왼쪽 위 모서리를 안정화 시키므로 Thornton 규칙에 의해서 Fig. 5의 전이상태 A는 B로 이동하게 될 것이다. 이 때의 전이상태 구조는 용매-기질사이의 결합형성의 감소와 기질-이탈기사이의 결합파괴가 증가한 loose한 전이상태가 예상된다. 실험결과를 보면 Table 3과 4에서 m 값이 같은 용매계에서는 p - $CH_3 > H > p$ - $Cl > p$ - NO_2 순으로 작아지고 있어 이를 뒷받침하고 있다.

즉 전이상태에서 p - CH_3 의 경우 S_{N1} 성이 증가한 상태가 된다. 또 Fig. 2, 3의 Hammett 도서를 보면 p - CH_3 경우에 반응성이 크게 증가하는 것은 기질-이탈기 사이의 결합파괴가 증가한 것으로 해석되므로 치환기 변화에 따른 PES 모형 예측과 실험 결과는 잘 일치함을 알 수 있다. 또 이 경우를 양자역학적인 해석 방법에 적용하면 치환기가 p - CH_3 와 같이 전자주개인 경우 Scheme 1과 Table 5와 같이 DA^* 를 안정화시킬 것이므로 loose한 전이상태의 구조가 예상된다.

이 때 본 연구의 결과는 ρ 값이 음의 값이므로 반응중심의 전하가 양하전인 것이다. 따라서 결합형성의 감소가 예상된다. 한편으로, EtOH-H₂O, Acetone-H₂O 혼합용매계에서 어느 경우나 물의 함량이 증가하면 PES 모델인 Fig. 5의 왼쪽 모서리를 안정화 할 것이므로, Hammond 규칙에 의해서는 전이상태 A가 B로, Thornton 규칙으로서는 A가 C로 이동되어 결국 전이상태는 D로 이동된다.

이 경우의 전이상태에서는 결합형성이 감소되고, 결합파괴는 별로 변화가 없게 된다. 이 경



Scheme 1. Ground and Excited Reactant Configurations for the Description of Nucleophilic Attacks*

*S. S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3692 (1981).

Table 5. Valence bond description of donor-acceptor configurations and their structural effect on the reaction Complex*

config-uration	valence bond description		structural effect on reaction complex	
	primary	secondary	N-R	R-X
DA	N:R· ·X	N:R ⁺ :X ⁻	loose	tight
D ⁺ A ⁻	N ⁺ · ·R:X ⁻	N ⁺ R: ⁻ ·X	tight	loose
DA [*]	N: R ⁺ :X ⁻	N: R· ·X	loose	loose

*A. Pross and S. S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3702 (1981).

우를 양자역학적 해석방법에 적용하면, 물의 함량이 증가하면 혼합용매의 친핵성이 증가되어 D^+A^- 배치를 또한 안정화시킬 것으로, Table 5에서 N-R 결합은 tight하고 R-X 결합은 loose하게 될 것이다. 물과 같은 양성자성용매의 함량이 증가하면 염화벤질의 경우 push-pull 메카니즘이 관여된다는 보고²²에서 N-R 결합은 tight하고, R-X 결합은 loose한 전이상태 구조가 예상되므로 이 경우에는 양자역학적 해석방법이 더욱 타당성이 있다고 하겠다.

이상의 결과들을 종합하면 치환브롬화벤질의 가용매분해반응은 기질의 치환기가 전자주개로 부터 전자받개로 갈수록 dissociative S_{N2} 에서 associative S_{N2} 로 메카니즘이 변화된다고 생각된다.

인 용 문 헌

* k_s : "nucleophilically solvent assisted process"

- k_c : "hypothetical limit which is approached when nucleophilic solvent assistance and anchimeric assistance approach zero"
1. C.G. Swain and R.W. Eddy, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2989 (1948).
 2. C.G. Swain, R.B. Mosely and D.E. Bown, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3731 (1955).
 3. C.G. Swain, D.C. Dittmer and L.E. Kaiser, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3737 (1955).
 4. J.W. Hill and A. Fry, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2763 (1962).
 5. J.B. Hyne, R. Wills and R.E. Wonkka, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2914 (1962).
 6. B.L. Murr. Jr and V.J. Shiner. Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4672 (1962).
 7. Y.J. Lim, S.D. Yoh and S.Y. Hong, *J. Korean Chem. Soc.*, **15**, 219 (1971).
 8. J.K. Kochi and G.S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3443 (1953).
 9. Y. Okamoto and H.C. Brown, *J. Org. Chem.*, **22**, 485 (1957).
 10. S. Winstein, E. Grunwald and H. Walter Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2700 (1951).
 11. F.L. Schadt, T.W. Bentley and P.v.R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7667 (1976).
 12. J.M. Harris, D.L. Mount, M.R. Smith, W. C. Neal. Jr., M.D. Dukes and D.J. Raber, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 8147 (1978).
 13. P.R. Young and W.P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3287 (1979).
 14. D.D. Perrin, W.L.F. Armarego and D.R. Rerrin: *Purification of Laboratory Chemicals*, 2nd edition, Pergamon Press, p.249.
 15. T.W. Bentley and G.E. Carter, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5741 (1982).
 16. T.W. Bentley and G.E. Carter, *J. Org. Chem.*, **48**, 579 (1983).
 17. (a) E. Grunwald and S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 846 (1948); (b) S. Winstein, E. Grunwald, and H.W. Jones, *ibid.*, **79**, 1602 (1957).
 18. I. Lee, S.C. Sohn, W.H. Lee, and I.H. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **31**, 419 (1987).
 19. F.P. Ballistreri, E. Maccarone and A. Mamo, *J. Org. Chem.*, **41**, 3364 (1976).
 20. I. Lee, S.C. Sohn, B.C. Lee and H.B. Song, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **4**, 208 (1983).
 21. J.M. Harris, S.G. Shafer, J.K. Moffatt and A.R. Becker, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3295 (1979).