DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(Journal of the Korean Chemical Society)
Vol. 34, No. 5, 1990
Printed in the Republic of Korea

살충성 2-Chloro-1-(2, 4, 5-trichlorophenyl)vinyldimethylphosphate (Gardona®)의 가수분해 반응메카니즘

成洛道† · 尹泰龍 · 權奇星* · 金泰燁**
충남대학교 농과대학 농화학과
*충남대학교 자연과학대학 화학과
**고려대학교 이과대학 화학과
(1990. 1. 17 접수)

Kinetics and Mechanism of Hydrolysis of Insecticidal 2-chloro-1-(2,4,5-trichlorophenyl)vinyldimethylphosphate (Gardona®)

Nack-Do Sung†, Tae-Yong Yun, Ki-Sung Kwon*, and Tae-Rin Kim**
Department of Agricultural Chemistry, Chungnam National University, Daejon, 305-764, Korea
**Department of Chemistry, Chungnam Natinal University, Daejon, 305-764, Korea*
***Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea*
(Recieved January 17, 1990)

요 약. 25% methanol-수용액 속에서 살충성 2-chloro-1-(2, 4, 5-tri-chloropheny)vinyldimethylphosphate(Gardona)의 가수분해 반응을 관찰하였다. 다양한 pH에서의 연구결과는 용매효과($m<0.4$, $n<0.7$, $|m| \ll |l|$ (화합 S_N2형)), 열역학적 파라미터($\Delta S^* = -27 \sim -32$ e.u., $\Delta H^* = 13 \sim 18$ Kcal/mole), 반응속도($k = k_A + k_B[OH^-]$), 일반염기 촉매 효과 및 가수분해 생성물 분석에 의하여 Gardona의 가수분해 반응이 전이상태와 carbanion 중간체를 포함하는 2분자적(Ad_{N-E}) 메카니즘으로 일어남을 암시하고 있다.

ABSTRACT. The rate of hydrolysis of insecticidal 2-chloro-1-(2,4,5-trichlorophenyl)-vinyldimethylphosphate (Gardona) have been investigated in 25% aqueous methanol. Studies at varying pH suggest that the hydrolysis of Gardona proceeds through the bimolecular (Ad_{N-E}) mechanism involving the transition state and carbanion intermediate as evidenced by solvent effect ($m<0.4$, $n<0.7$, $[m] \ll [l]$(associative SN_2 type)), thermodynamic parameters ($\Delta S^* = -27 \sim -32$ e.u. & $\Delta H^* = 13 \sim 18$ Kcal/mole), hydrolysis rate equation ($k = k_A + k_B[OH^-]$), general base catalysis and hydrolysis product analysis, respectively.

서 론

(E)형의 살충성 2-chloro-1-(2, 4, 5-trichlorophenyl)vinyldimethylphosphate(상품명 Gardona)는 (Z)형보다 독성이 클 뿐만 아니라[1] acethylcholinesterase의 serine hydroxyl group에 대한 phosphorylation 반응으로 살충작용이 설명되고 있다[2].

식물체의 foliage 중에서는 빛에 의하여 *cis-trans* 전환[3]이 일어나지만, 동물체에서는 demethylation 반응으로 dimethylhydrofenphosphate와 α-chloroacetophenone을 생성하며 α-chloroacetophenone은 oxidative demethylation과 glutathion에 의존적인 demethylation에 의하여 benzoic acid로 분해되든가 microsomal system에서 complex를 형성하여 mendelic acid를 생성하는 것으로 알려져 있다[4].

그러나, 넓은 pH 범위의 수용액 속에서는 유기 ester 화합물이 나타내는 전형적인 8가지 유형의 반응뿐만 아니라[5], vinyloxy group으로 인하여 AsE_1, AsE_2, A_1, A_2, Ad_E2 및 Ad_{N-E}형 등의 여러가지 다양한 가수분해 반응메카니즘이 예상된다. 예컨데, 산성용액 속에서 α-arylvinylphosphate[6]나 α-치환 vinylphosphate[7]는 모두 AsE_2형 메카니즘으로 가수분해 반응이 진행됨을 보고한 바 있다. α-치환 vinylphosphate 유도체들은 α-치환체가 methyl>phenyl >H의 순서로[8] 그리고 α-phenyl group의 치환기는 전자 밀게 치환체 일수록($\rho<0$) 산촉매 가수분해 반응이 촉진되며[9], anionic micelle의 촉매[10]작용이 연구되었다. 또한 중성이나 알칼리성에서 dimethyl-2, 2-dichlorovinylphosphate(DDVP)의 가수분해 반응이 Ad_{N-E} 반응으로 진행됨이 보고되기도 하였다[11].

본 연구에서는 정량적으로 다루어진 바 없는 Gardona의 가수분해 반응메카니즘을 제안하기 위하여 반응속도식, 용매효과, 열 역학적 활성화 파라미터, 일반염기 효과, 가수분해 생성물 분석 등의 결과로부터 실험 사실을 합리적으로 설명할 수 있는 가수분해 반응 메카니즘을 제안하여 검토하고자 한다.

실 험

시약 및 기기. Gardona의 합성과 가수분해 반응속도상수 측정에 사용된 1, 2, 4-trichlorobenzene과 dichloroacetone 및 trimethylphosphite 등은 Aldrich(GR)제, 그리고 pentane 및 dioxane과 methanol 등 용매는 Junsei(GR)제 이었으며 기타 완충용액제조시 사용한 시약들은 Sigma 및 Fluka(GR)제 들이었다.

합성물질과 가수분해 생성물의 확인 및 반응속도상수 측정에 이용한 기기로는 Pye Unicam Sp 3200 IR Spectrophotometer, Pye Unicam Pu 8800 UV/Visible Spectrophotometer, Varian EM 360 NMR Spectrometer 및 JEOL JMS-DX 303 Mass Spectrometer이었고 화합물의 녹는점은 Fisher-Johns Hot Stage MP App.로 측정하였으며 반응 용액의 pH는 Fisher Accumet Model 525 Digital pH/ion meter로 조절하였다.

Gardona의 합성. Whestone 등의 방법[12]에 따라 Perknow 반응[13]을 이용하여 aluminum chloride를 촉매로 한 1, 2, 4-trichlorobenzene과 dichloroacetylchloride와의 반응으로부터 얻은 dichloroaceto-2, 4, 5-trichlorophenone (b.p. 103~105℃)에 trimethylphosphite를 반응시켜 6.3g(수율 약 72%)의 (E), (Z) 혼합물(obs. mp.96~98℃. (lit. 97~98℃)을 합성하였으며 분석 결과는 다음과 같다.

IR(KBr)cm^{-1} ; 3100(vs. aro. CH st.), 1640(m. vinyl st.), 1300~1250(vs. P=O st.), 1150~1190, 950~975 (s. P-O-C aro. st.), NMR ($CDCl_3$/TMS) δ(ppm) ; 3.75(d. 6H dimethoxy, J=6 Hz), 6.10(s. 1H βCH), 7.58(two s. 2H ph)., MS(m/e %) : 129 (75), 331(100), 366 M^+(5), UV(25% aq. MeOH) λnm(log ε) ; λ_1=215(4.68), λ_2=240~245(4.15).

속도상수의 측정과 가수분해 생성물. 25%(v/v)의 methanol-물로 혼합된 반응용액의 pH와 이온의 세기(0.1 *M*)는 소정의 완충용액과 sodium chloride를 가하여 조절하고 25℃의 항온기 속에서 시간에 따르는 Gardona의 농도변화를 자외선 분광법[14] (λ_2=240~245 nm)으로 측정하여 kinetic program[15]으로 1차 반응속도상수를 구하였다.

또한 pH 3.0, 7.0 및 12.0에서의 가수분해 반응 생성물은 모두 Brady 시약과 IR(KBr) spec.으로 carbonyl group(1705~1715 cm^{-1})을 확인하였으며 염기성 용액에서만은 silver nitrate 시약에 음성반응이었다. 그러므로 중성 이하의 용액에서는 2, 4, 5-trichlorophenacyl chloride 그리고 염기성에서는 2, 4, 5-trichlorophenacylglyoxalate임을 알 수 있었으며 이는 Shell의 문헌[16]과 일치하였을 뿐만 아니라 dimethylphosphoric acid의 생성으로 인하여 모든 반응 용액에서 pH의 감소가 현저하였다.

결과 및 고찰

반응속도식. pH에 따른 가수분해 반응속도상수 (*Table* 1)의 변화(*Fig.* 1)로 부터 pH 8.0 이하에서는 가수분해가 잘 이루어지지 않은 (평균 반감기 58일) 일정한 반응속도(k_A)상수를 나타내지만, pH 11.0 이상에서는 pH에 비례하는 특정 염기 촉매 반응(k_B)이 일어나므로 반응속도식은 (1)식과 같이 쓸 수 있다.

Table 1. First-order rate constants and half life (*T*½) for the hydrolysis of Gardona in 25% aqueous methanol at 25 °C.

pH	Obs.k 10^7/s	*T*½	Calc.k 10^7/s*
0.0	1.28	62.7 D	1.28
1.0	1.40	57.3 D	1.28
2.0	1.38	58.1 D	1.28
3.0	1.35	59.4 D	1.28
4.0	1.42	56.5 D	1.29
5.0	1.52	52.8 D	1.30
6.0	1.40	57.7 D	1.39
7.0	1.28	62.7 D	1.48
8.0	1.50	53.5 D	1.54
9.0	2.30	34.9 D	1.95
10.0	7.56	10.6 D	6.00
11.0	58.6	1.4 D	46.5
12.0	450.	4.3 H	451.
13.0	4500.	0.4 H	4500.
14.0	45500.	2.5 M	45000.

*The values were calculated by the eq. (2). D: day, H: hour, M: minute.

$$k\ \text{obs.} = k_A + k_B[OH^-] \quad (1)$$

또한, 중간체에 대하여 정류상태 근사법을 적용한 다음에 (1)식과 같은 형태의 식[14]으로 정리하여 나타낸 반응속도식은 (2)식과 같이 표현된다.

$$k\ \text{obs.} = \frac{1.31\times10^{-13} + 1.53\times10^{-5}[OH^-]}{1.02\times10^{-6} + 102[OH^-]} + 4.58\times10^{-3}[OH^-] \quad (2)$$

(2)식은 pH 9.5를 중심으로 물 분자와 hydroxide 이온(B)이 친핵첨가하는 두 반응이 경쟁적(1 : 1)으로 일어나며 k_A 항은 단순히 반응속도상수가 pH에 무관한 직선관계를 나타내는 것이 아니고 물 분자의 촉매상수(8.73×10^{-7}/s.)와 hydroxide 이온의 촉매상수(102/s.)를 포함하고 있음을 설명하고 있다.

일반염기 효과. 반응속도상수가 pH 변화에 무관하게 진행되는 pH 4.75에서 acetate 이온의 농도변화[17](0.0010~0.050 *M*)에 따른 반응속도상수를 측정한 바, 평균 1.15×10^{-7}/s.로 일정한 경향을 나타내므로(*Fig.* 2) Gardona의 가수분해 반응은 물 분자와 같은 일반염기에 의하여 촉진되지 않고 중간체(Ib)내에 생성된 음이온에 의하여 양성자의 전이가

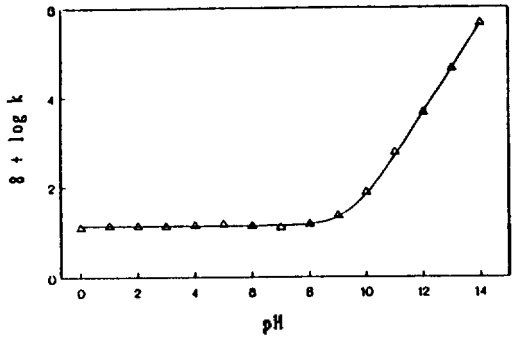


Fig. 1. pH rate profile for the hydrolysis of Gardona at 25 °C. The triangles are experimental values (Obs.k) and the solid line is calculated values (Cal.k) by the equation (2).

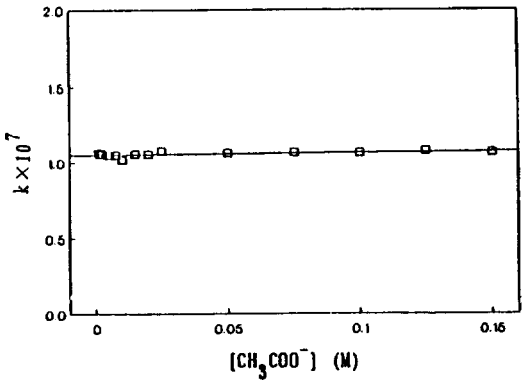


Fig. 2. Relationship between the hydrolysis rate constants of Gardona and acetate ion concentration (M) at pH 4.75 and 25 °C.

일어나는 전형적인 phosphate ester 화합물의 특징[18]을 잘 나타내 주고 있다.

용매효과[19]. 반응속도가 일정(pH 0.0~8.0)한 영역의 pH 5.0과 hydroxide 이온 농도에 비례하는 pH 12.5에서 반응용액의 조성변화에 따라 측정된 반응속도상수(*Table* 2)를 Kivinen의 물의 농도에 관한 가용매 분해반응속도식[20a]($\log k = n\log[H_2O]$)과 Grunwald-Winstein식[20b]($\log k = m$Y)에 적용하여 n =0.5~0.7과 m=0.2~0.4를 각 각 구하였다.

이는 본 반응이 carbocation을 중간체로 하는 1분자적인 반응($m>1$, $n>5\sim7$) 보다는 2분자적인 친핵성 치환반응($m<1$, $n<2$)으로 진행되고 있음을 설명하고 있다. 또한 확장 Grunwald-Winstein식($\log k = m$Y+lN)[20c]에 적용하여 얻은 식 [methanol(pH

Table 2. Rate constants (obs.k 10^7/s) for the hydrolysis of Gardona in various aqueous methanol and dioxane at low pH and high pH, and at 25 °C.

Org. solvent-H_2O (v/v)%	Methanol				Dioxane		
	Y[a]	N[b]	pH 12.5	pH 5.0	Y[a]	N[b]	pH 3.5
90-10	0.301	0.02	519	2.27	-2.303	-0.65	4.00
80-20	0.381	-0.02	557	2.45	-0.833	-0.43	3.30
70-30	0.961	-0.07	823	1.89	-0.013	-0.42	2.90
60-40	1.492	-0.13	916	1.23	-0.075	-0.41	2.20
50-50	1.592	-0.18	1120	1.39	1.361	-0.39	1.80
40-60	2.391	-0.21	1230	1.87	1.945	-0.33	2.20

[a]Ref. 20b, & [b]Ref. 20c.

Table 3. The rate constants and activation parameters for the hydrolysis of Gardona in 25% aqueous methanol at pH 7.0 and pH 12.0.

pH	Obs.k 10^8/s			ΔH^*	ΔS^*	Eact.[a]
	288 (°K)	298 (°K)	303 (°K)			
7.0	5.0	9.5	30.	18.62	-27.44	19.21
12.0	2000.	4500.	7000.	13.79	-32.07	14.38

*Error: k obs. = ±2.5%, ΔH^* = ±0.5 Kcal/mole, ΔS^* = ±1.5 e.u., a: Kcal/mole.

5.0) : $\log k = 0.083(\pm 0.18)Y + 1.32(\pm 1.87)N$, (pH 12.5) : $\log k = -0.028(\pm 0.10)Y - 2.322(\pm 0.99)N$, $r > 0.85$) 및 dioxane(pH 3.50) : $\log k = -0.126(\pm 0.045)Y + 0.414(\pm 0.560)N$, $r = 0.947$]으로부터 용매의 이온화력 척도(Y)와 용액의 친핵성 정도(N)의 절대값을 비교($|m| < |l|$)한 바, 두 pH에서 모두 친핵체와 기질사이의 결합형성(l)이 기질과 이탈기 사이의 결합 파괴(m) 보다 우선하여 일어나는 화합 S_N2형[21]의 반응이 일어나는 것으로 판단된다.

열역학적 활성화 파라미터. 두 pH(7.0과 12.0)에서 반응속도상수의 온도 의존성을 알아보기 위하여 Arrhenius식($k = A_{exp} \cdot (-E_a/RT)$)으로 구한 활성화에너지($E_{act}$)와 그리고 열역학 관계식($\Delta H^* = E_a - RT$ 및 $\Delta S^* = R\ln(hk/KT) + \Delta H^*/T$)으로 구한 열역학적 활성화 파라미터는 2분자적인 반응에서 나타나는 일반적인 결향과 같은 큰 음의 entropy 값(-27~-32 e.u.)과 비교적 작은 enthalpy값(13~18 Kcal/mole)들 (*Table* 3)이 얻어졌으며 이 결과는 본 반응이 염기촉매 반응일 뿐 아니라, 반응 중심인 α탄소에 bulky한 dimethylphosphoryl group과 2, 4, 6-trichlorophenyl group으로 인하여 crowded transition state를 경유하여 2분자적으로 진행되는 반응임을 암시하고 있다[22].

가수분해 반응메카니즘. Gardona의 가수분해 반응은 앞서의 실험결과로부터 carbocation이 생성되는 반응이거나 일반염기 촉매반응 및 특정 산 촉매반응이 아닌 2분자적인 반응일 것으로 믿어진다. 낮은 pH에서 일어날 수 있는 $A_{AC}2$, A_2, AsE_2 및 Ad_E2형의 반응 등[23]은 속도결정 단계나 그 이전에 양성자 전이가 이루어지는 산-촉매 반응이므로 α탄소에 친핵체의 첨가가 우선하는 Ad_{N-E}형 반응[24]이 예상된다.

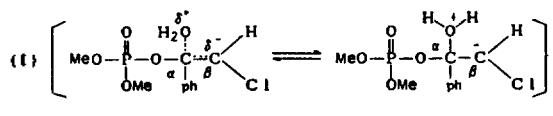
Alkene 유도체[25]에 대한 Ad_{N-E}반응은 이탈기의 element effect와 $-M$ group에 의한 α탄소의 양하전 크기 그리고 친핵체의 염기도에 따른 상대적인 반응성에 의하여, (1) 1단계 치환으로 전이 상태를 지나는 반응과, (2) carbanion 중간체를 경유하는 반응, 그리고 (3) 친핵체보다 양성자가 먼저 첨가되어 α, β첨가물을 생성하는 3가지 유형의 반응이 있으나 반응속도론적으로는 구분 할 수 없다[26].

Ad_{N-E} 반응은 (a) 출발 물질과 생성물의 배열, (b) element effect 및 (c) 활성화 entropy 등으로 구분되는데[27] 본 반응에서는 tautomerism 현상으로 입체구조를 구분할 수 없는 keto형의 2, 4, 5-tri-

chlorophenacyl chloride를 생성할 뿐만 아니라, 이탈기가 동일한 (E)(Z) 혼합물에 대한 반응속도론적 데이타이므로 element effect의 검토가 불가능하며, crowded transition state 생성에 따른 큰 음의 $\Delta S^{\neq}$ 값을 예상할 뿐, (E)나 (Z)형에 대하여 비교될 수 있는 $\Delta S^{\neq}$ 값을 얻지 못하였기 때문에 반응의 유형을 정량적으로 설명할 수 없다.

그러나 확장 Grunwald-Winstein식[20c]에 적용한 결과($|m| \ll |l|$)가 친핵체와 반응중심인 α탄소와의 결합 형성이 이탈기와 α탄소 사이의 결합 파괴를 앞지르는 회합적인 2분자 친핵치환 반응으로 설명되므로[21] α탄소(sp^2)와 친핵체 사이에 결합 형성이 촉진될수록 상대적으로 α β 탄소 이중결합의 π-결합이 파괴되어 α탄소에는 양하전이 편재화 됨과 동시에 β탄소에는 음하전의 편재화가 약간 크게 이루어져 전이상태(1) 보다 carbanion 중간체(2)의 성격이 큰 Ad_{N-E} 반응이 일어날 것으로 예상된다.

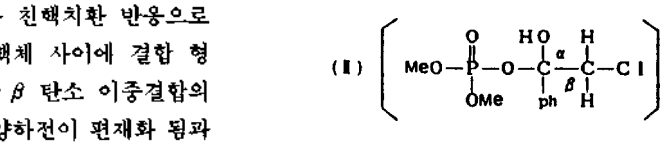
왜냐하면, α탄소에 결합된 dimethylphosphoryl group이 좋은 이탈기가 아니고 α, β불포화 vinyl group 면에 대하여 α탄소에 치환된 bulky한 2,4,5-trichlorophenyl group의 수직 배열에 따른 큰 입체장애로 인하여 α탄소에 수소원자가 치환된 DDVP 분자보다 약 10^3배 정도 느린[11] 가수분해 반응속도 상수를 나타낸다는 사실은 crowded transition state (1) 생성에 따른 결과로 생각된다. 또한 β탄소에 치환된 전자 끌게인 chloro group은 dimethylphosphoryl group에 대하여 anti periplanar 하지않은 β탄소(sp^3) 상의 carbanion(2)를 안정화 하기 때문에 전이 상태와 carbanion을 경유하는 전형적인 Ad_{N-E} 반응이 주로 일어날 것이며 AsE_2형[28]으로 설명되는 반응(3)은 고려할 수 없다.



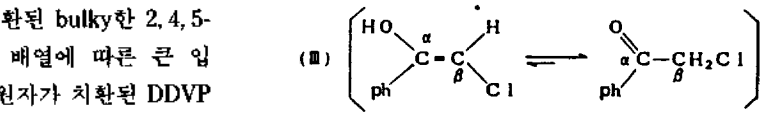
(Ia) (Ib)

따라서 낮은 pH에서 일어나는 본 $Ad_{N\ E}$ 반응은 dimethylphosphoryl group의 공명으로 생성된 oxonium 이온과 강한 전자 끌게인 α치환 2,4,5-trichlorophenyl(ph) group으로 인하여 부분적인 양전하를 띠고 있는 α탄소에 물분자(B)가 친핵첨가되는 1단계가 반응속도 결정단계(k_1, k_{-1})가 될 것이며 전이상태(Ia)와 β탄소에 음하전을 띤 dipolar 이온(Ib)를 생성할 것이다.

2단계 반응은 물분자에 의한 일반염기 촉매 반응이 일어나지 않고(*Fig.* 2) (Ib)의 carbanion은 친핵 첨가된 물 분자(oxonium 이온)로부터 양성자화[18]가 빠르게 일어나[29](k_2) 알콜형의 중간체(II)를 생성하는 단계가 될 것이며 α치환 전자끌게($\rho>0$)에 의하여 반응이 촉진될 것이 예상되므로 1단계가 속도결정 단계가 될 수 밖에 없다.



(II)는 E_2 반응과정[24]으로 최종 생성물인 dimethylphosphoric acid(DMPA)와 tautomerism 현상으로 가정한 enol형과 keto형(III)의 2,4,5-trichlorophenacyl chloride를 생성하는 일련의 반응으로 진행될 것이다.



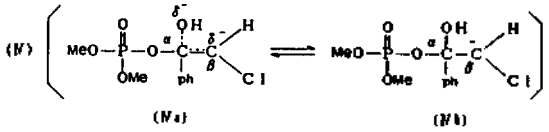
한편, 반응속도상수가 pH에 비례하는 높은 pH에서 hydroxide 이온(B)이 dimethylphosphoryl group의 P원자에 첨가하는 B_{AC}^2 반응은 입체장애뿐만 아니라 음하전간의 반발로 인하여 고려될 수 없고[30] B_{AL}^2, E_1CB 그리고 Ad_{N-E}와 $E\text{-}Ad_N$ 등의 반응을 예상할 수 있다.

일반적으로 용매의 극성이 크면 E_2 반응 중간체와 같이 전하의 분산이 많이 일어나지만, 염기성이 크면 전하 분산이 덜 일어나는 $B_{AL}^2(S_N2)$ 반응과 같은 전이상태 형성이 촉진된다. 그러나 용매효과($|m| \ll |l|$) 결과는 bulky group들로 인하여 α탄소를 중심으로 친핵체와 이탈기 사이에 형성되는 planar transition state를 가정할 수 없으므로 B_{AL}^2 반응도 배제된다.

만약 친핵체의 염기도가 크면 vinyl group 중 C-H 결합의 옴이온 활성화[31]로 인한 α, β제거첨가 반응의 acetylene 중간체나 β, β제거첨가 반응의 carbene 중간체를 경유하여 친핵체의 첨가로 이어

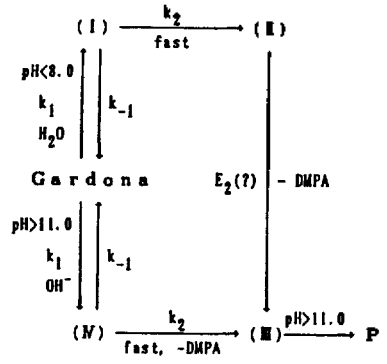
없다. 또한 강한 친핵체인 hydroxide 이온(Swain-Scott parameter, $n=4.20$)[33]에 의하여 β수소가 이탈하는 E_1CB 반응[34]도 β탄소의 전자쌍(CB)과 이탈기인 dimethylphosphoryl group의 배향에 의존적인 stereoelectronic effect[35]에 의하여 반응이 촉진될 수 있는 조건이 되지 못하므로 고려될 수 없다. 따라서 전이 상태와 carbanion을 중간체로 하는 Ad_{N-E} 반응이 일어날 가능성이 낮은 pH에서 보다 클 것으로 판단된다.

높은 pH에서 일어나는 반응의 1단계는 hydroxide 이온(B)이 α탄소에 친핵첨가 하는 속도 결정단계(k_1, k_{-1})를 지나 전이상태(IVa)와 Carbanion(IVb) 중간체를 생성할 것이다.



(IVa) (IVb)

2단계 반응으로 (IVb)는 β탄소의 전자쌍이 $\alpha\,\beta$ 불포화 이중결합이 이루어(k_2)짐과 동시에 DMPA와 tautomer(III)를 생성하며 낮은 pH에서 최종 생성물이었던 keto 형의 2,4,5-trichlorophenacyl chloride는 2,4,5-trichlorophenylglyoxalate anion(P)으로 변화함을 확인하였다[16]. 이와 같은 검토에 의하여 넓은 pH 범위에서 전이상태와 carbanion 중간체를 경유하여 진행되는 Ad_{N-E} 형의 가수분해 반응 메카니즘을 다음 *Scheme*과 같이 제안하였다.



Scheme.

그러나 넓은 pH 범위의 수용액 속에서 양성자의 첨가나 ,dimethylphosphoryl group의 이탈 보다 α탄소에 대한 친핵체의 첨가로 시작되는 Ad_{N-E} 반응의 전이상태와 carbanion 중간체(I 및 IV)를 입증할 수 있는 연구가 더욱 구체적으로 이루어져야 하겠다.

인 용 문 헌

1. K. I. Beynon, *et al.*, *Res. Rev.* **47**, 55 (1961).
2. D. Nachmansohn ed., *Advanced in Enzymol*, **12**, 259 (1951)
3. K. I. Beynon and A. N. Wright, *J. Sci. Food. Agri.* **19**, 146 (1968)
4. H. Aizawa, Metabolic Maps of Pesticides, 155, Academic Press, 1982.
5. T. H. Lowry and K. S. Richardson, Mechanism and Theory in Organic Chemistry, 2nd ed., Ch. 8, p.658 Haper & Row Pub. New York, 1981.
6. R. D. Frampton, T. T. Tidwall, and V. A. Yong, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 1271 (1972).
7. S. Y. Attia, T. P. Berry, K. M. Koshy, and T. T. Tidwall, *ibid.*, **99**, 3401 (1977).
8. F. W. Lichtenthaler, *Chem. Rev.* **51**, 607 (1961).
9. A. Arcria, S. Fisichella, and F. Sardo, *J. Org. Chem.*, **37**, 2612 (1972).
10. C. A. Bunton and L. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6072 (1959).
11. (a) R. L. Metcalf, T. R. Fukuto, and R. B. March, *J. Ecom. Entomol.* **52**, 44 (1959); (b) N. D. Sung and S. H. Park, *J. Korean Agri. Chem. Soc.*, **26**, 125 (1983).
12. R. R. Wheston, D. D. Phillips, Y. P. Sun, and L. F. Ward, Jr., *J. Agr. Food Chem.*, **14**, 352 (1966).
13. (a) W. Perknow, K. Ullrich, and F. Meyer, *Naturwiss*, **39**, 353 (1952); (b) M. Sekine, *et al.*, *J. Org. Chem.*, **46**, 4030 (1981).
14. N. D. Sung, K. S. Kwon, and T. R. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **33**, 120 (1989).
15. Curve fitting program & kinetic simulation software developed by SERENA SOFTWARE.
16. Gardona, A. New Organo-phosphorus insecticide, Shell Development Co., Agricultural Research. Division, Modesto, Calif. U.S.A. 1969.
17. G. D. Christian, Analytical Chemistry., 3rd ed., Ch.9, p.171. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1980
18. D. R. Young and W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.*,

101, 3288 (1979).

19. F. Franks, Water, a Comprehensive Treatise, vol.6., pp.139-238, Plenum Press, New York, & London, 1979.
20. (a) A. Kivinen, *Acta. Chem. Scanc.*, **19**, 845 (1965); (b) A. H. Fainberg and S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2770 (1955); (c) F. L. Schadt, T. W. Bently, and P. V. R. Schleyer, *ibid.*, **98**, 7667 (1976).
21. I. Lee, T. S. Uhm, D. D. Sung, and G. Yeom, *J. Korean Chem. Soc.*, **27**, 563 (1983).
22. (a) D. A. Brown and R. F. Hudson, *J. Chem. Soc.*, 3352 (1953); (b) W. R. Alder, R. Baker, and J. M. Brown, Mechanism in Organic Chemistry, P. S. Wiley-Interscience, 1975.
23. Ref.5. Ch.7 & 8.
24. G. Modena, *Acc. Chem. Res.* **4**, 73 (1971).
25. S. Patai, ed., The Chemistry of Alkenes; vol.1. Ch.8, Interscience, New York, 1964.
26. Z. Rappoport, *Adv. Phy. Org. Chem.*, **7**, pp.1-108, (1969).
27. N. S. Issacs, Physical Organic Chemistry, Ch.12, p.580, Longman Scientific & Technical, 1987.
28. J. M. Williams and M. M. Kreevoy, *Adv. Phys. Org. Chem.* **6**, p.63, Academic Press, London, 1968.
29. E. F. Caldin, Fast Reaction, p.263, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1964.
30. N. D. Sung, *Res. Rep. Env. Sci. Tech., CNU. Korea*, **1**, 43 (1983).
31. (a) A. Schriesheim and C. A. Rowe. Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3160 (1962); (b) J. Toullec, *J. Chem. Soc., Perkin Trans II*, 167 (1989).
32. (a) J. Flymm, Jr., V. V. Badiger, and W. E. Truce, *J. Org. Chem.*, **28**, 2298, (1963); (b) Ref.26, pp.74-98.
33. Ref.27, Ch.6. pp.242-243.
34. A. Williams and K. T. Douglas, *Chem. Rev.*, **75**, 627 (1975).
35. P. Deslongchamps, Stereoelectronic Effects in Organic Chemistry, Ch.6. p.252, Pergamon Press, Oxford. 1983.