

# 신남산 유도체 IV, Cinnamylidene aniline 유도체의 가수분해 반응에 대한 메카니즘과 그 반응속도론적 연구

이기창 · 박수인 · 황용현 · 이광일\* · 최봉종\*\* · 정덕채\*\*\*

명지대학교 화학공학과  
\* 경기대학교 화학과  
\*\* 관동대학교 환경공학과  
\*\*\* 인천대학교 화학과

## Cinnamic Acid Derivatives IV, The Kinetics and Mechanism of the Hydrolysis of Cinnamylidene aniline Derivatives

Lee, Ki-Chang · Park, Soo-In · Hwang, Yong-Hyun ·  
Lee, Kwang-Il\* · Choi, Bong-Jong\*\* · Jung, Duk-Chai\*\*\*

*Dept. of Chemical Engineering, Myong Ji University*  
*\* Dept. of Chemistry, Kyong Gi University*  
*\*\* Dept. of Environmental Engineering, Kwan Dong University*  
*\*\*\* Dept. of Chemistry, Incheon University*

(Recieved March. 20, 1991)

### ABSTRACT

The kinetic of hydrolysis for cinnamylidene aniline derivatives has been investigated by ultraviolet spectrophotometry in 20%(v/v) dioxane-H<sub>2</sub>O at 25°C. A rate equation which can be applied over wide pH range was obtained.

The substituent effects on cinnamylidene aniline derivatives were studied and the hydrolysis was facilitated by electron attracting group.

Final products of the hydrolysis were cinnamaldehyde and aniline.

From the rate equation, substituent effect and final products, the hydrolysis of cinnamylidene aniline derivatives was initiated by the neutral molecule of H<sub>2</sub>O which does not dissociate at below pH 9.0~12.0, but proceeded by the hydrogen ion at above pH 5.0~9.0.

### I. 서 론

탄소-질소 이중결합으로 이루어진 azomethine기는

탄소-탄소 이중 결합과 탄소-산소 이중결합의 중간적인 성질<sup>1)</sup>을 가지는 것으로서 친핵성 첨가 반응, 친핵성 치환 반응, 제거 반응, 이성질화 반응 및 자리옮김 반응 등이 다양하게 일어날 수 있다.<sup>2)</sup>

Azomethine기는 탄소-탄소 이중결합과 같이 약한 개의  $\pi$ -bond를 갖고 있지만 탄소-탄소 이중 결합과는 달리 극성이 세므로 반응성이 크며 치환 반응을 탄소 원자에서의 치환과 질소 원자에서의 치환으로 크게 나눌 수 있다.

이때 질소원자에는 비공유 전자쌍을 가져 전자 밀도가 큰 질소 원자에는 친전자성 반응이 일어나며, 또한 탄소 원자에 전자 유인 성기가 결합되어 있으며 탄소 원자에 대한 친핵성 첨가 반응이 일어나게 된다. 전자 밀도가 큰 헤테로 고리 화합물의 합성에 대한 중간체로서 많이 이용<sup>3-4)</sup>되며 그의 메카니즘은 정성적으로 잘 설명되고 있으나 정량적인 연구는 별로 없는 실정이다.

Smith<sup>5)</sup> Huisgen<sup>6)</sup>은 중간체로서 1,3-dipolar 이온이 생기는 사실을 밝혔고, Barnish<sup>7)</sup> Gibson<sup>8)</sup> Clovis<sup>9)</sup>는 염기 존재하에서의 고리첨가 생성 반응을 연구하였다.

따라서 본 연구에서는  $\alpha, \beta$ -불포화 니트릴 화합물 ( $-C=C-C=N-$ )중의 하나인 cinnamylidene aniline 유도체들을 합성한 후 이들에 대한 가수분해 반응을 반응속도론적으로 고찰하고, 치환기 효과 및 가수분해 생성물의 확인 등을 통하여 가수분해 반응메카니즘을 규명하였다.

## II. 실험

### 1. 가수분해 반응속도상수의 측정

본 실험에 시료로 사용한 cinnamylidene aniline 유도체는 신남알데히드와 아닐린류(*p*-H, *p*-OCH<sub>3</sub>, *p*-Br, *p*-Cl)를 사용하여 합성하였다.<sup>10)</sup>

가수 분해 반응 속도 상수 측정에 사용한 용액은 20%(v/v) dioxane-H<sub>2</sub>O 혼합용액을 사용하였으며, pH의 조절을 위하여, pH 5.0~6.0 사이에서는 acetate buffer를, pH 7.0은 phosphate buffer를, pH 8.0~10.0 사이에서 borate-NaOH buffer를, pH 11.0 이상에서는 수산화나트륨을 사용하였다. 또한 모든 반응 용액을 염화나트륨을 가하여 이온 강도가 0.1이 되도록 하였다.

100ml 메스 플라스크에 99ml의 완충용액을 넣고 25℃로 조절된 항온조에 담그어 미리 온도 평형이 이루어지게 한 다음, 여기에  $3.0 \times 10^{-3}M$ 의 cinnamylidene aniline 유도체의 디옥산 용액 1ml를 가하고, 각 유도체들의 최대 흡수 파장( $\lambda_{max}$ , nm, *p*-H:307, *p*-OCH<sub>3</sub>:

350, *p*-Br:330, *p*-Cl:330)에서 시간에 따른 흡광도의 변화, 즉 cinnamylidene aniline 유도체의 농도변화를 측정하였다.

### 2. 가수분해 생성물의 확인

Cinnamylidene aniline 1.04g(0.005mole)을 25ml의 에탄올에 용해 시킨 후, 혼탁하지 않을 때까지 증류수를 가한 다음 수산화나트륨을 가하여 용액의 pH값이 12.0이 되도록 조절한 후 이 용액을 water bath에서 5시간 동안 환류시켜 옅은 노란색의 투명한 용액을 얻었다.

이 용액을 HPLC로 확인하여 본 결과 신남알데히드와 아닐린 임을 확인하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 반응 차수의 확인

가수 분해 반응 차수를 확인하기 위하여 cinnamylidene aniline을 디옥산에 녹여  $3.0 \times 10^{-3}M$  용액을 만들고, 이 용액을 1ml 취하여 20%(v/v) dioxane-H<sub>2</sub>O 혼합용액으로 이루어진 완충 용액에 넣어 그 농도가  $0 \times 10^{-5}M$ 이 되도록 조절하였다.

그리고, 이 시료의 최대 흡수 파장인 307nm에서 시료가 가수분해 될 때 시간의 변화에 따른 흡광도 변화를 측정하였으며, pH 12.0에서 측정한 흡광도의 ln값을 시간에 대하여 plot를 한 결과, Fig. 1과 같이 직선이 되므로 전형적인 1차 반응임을 알 수 있었고, 이 직선의 기울기로부터 1차 반응 속도 상수  $k_{obs}$ 를 구하였다.

같은 방법으로 cinnamylidene aniline 유도체에 대하여 pH 5~12까지 구한 가수 분해 속도 상수는 Table 1과 Table 2에 나타내었으며, Fig. 1, Fig. 2는 pH와  $\ln k_{obs}$ 와의 관계를 plot한 결과이다.

### 2. 치환기 효과

Cinnamylidene aniline 유도체의 가수 분해 반응에서의 치환기 효과를 살펴보기 위하여 산성과 염기성에서 각 유도체들의  $\ln k_{obs}$  값을 Hammett constant<sup>11,12)</sup>  $\sigma$  값에 대하여 plot한 결과는 Fig. 3과 같으며, 이 직선의 기울기로부터 얻은  $\rho$ 값은  $\rho > 0$ 으로서 산성에서는  $\sigma$ 값이 큰 값을 갖는 치환기일수록 imine탄소의 양전하를 크

개하고 질소원자의 비공유 전자쌍을 분산 시킴으로 양성자화된 imine 즉, 중간체를 불안정하게 하여 물 분자의 공격이 더욱 쉽게 이루어 짐을 알 수 있었다.

한편, 염기성에서는  $\rho$ 값이  $\rho < 0$ 가 되는 것으로 보아  $\sigma$ 값이 작은 치환기 일 수록 반응 속도가 빨랐는데, 이것은 물 분자의 공격에 의하여 생성된 imine질소의 음전하의 분포를 크게하여 general acid<sup>13)</sup>의 공격을 원활하게 하고 이 때, 양전하를 띤 탄소원자는 전자 공여성기에 의하여 더욱 안정화 됨으로 반응 속도도 빨라질 것이라고 추측되었다.

### 3. 가수 분해 반응 메카니즘과 반응 속도식의 유도

Table 1. First order rate constants for the hydrolysis of cinnamylidene aniline in 20%(v/v) dioxane-H<sub>2</sub>O at various pH and at 25°C.

Buffer Solution	pH	$k(\text{sec}^{-1})$	
		observed	calculated
HAc + NaAc	5.0	$1.100 \times 10^{-2}$	$3.784 \times 10^{-2}$
	6.0	$3.825 \times 10^{-3}$	$3.825 \times 10^{-3}$
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	7.0	$5.686 \times 10^{-4}$	$4.228 \times 10^{-4}$
	8.0	$1.477 \times 10^{-4}$	$8.028 \times 10^{-5}$
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + NaOH	9.0	$4.889 \times 10^{-5}$	$4.395 \times 10^{-5}$
	10.0	$3.121 \times 10^{-5}$	$3.067 \times 10^{-5}$
	11.0	$2.505 \times 10^{-5}$	$2.754 \times 10^{-5}$
NaOH	12.0	$2.712 \times 10^{-5}$	$2.611 \times 10^{-5}$

Table 2. First order rate constants for the hydrolysis of cinnamylidene aniline derivatives in 20%(v/v) dioxane-H<sub>2</sub>O at various pH and at 25°C.

Buffer Solution	pH	$k(\text{sec}^{-1})$		
		<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	<i>p</i> -Br	<i>p</i> -Cl
HAc + NaAc :	5.0	$1.580 \times 10^{-2}$	$2.290 \times 10^{-2}$	$2.370 \times 10^{-2}$
	6.0	$2.259 \times 10^{-3}$	$5.044 \times 10^{-3}$	$5.025 \times 10^{-3}$
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	7.0	$3.785 \times 10^{-4}$	$8.234 \times 10^{-4}$	$8.678 \times 10^{-4}$
	8.0	$9.142 \times 10^{-5}$	$1.165 \times 10^{-4}$	$1.421 \times 10^{-4}$
	9.0	$4.707 \times 10^{-5}$	$3.643 \times 10^{-5}$	$3.680 \times 10^{-5}$
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + NaOH	10.0	$3.702 \times 10^{-5}$	$2.594 \times 10^{-5}$	$2.613 \times 10^{-5}$
	11.0	$3.258 \times 10^{-5}$	$1.697 \times 10^{-5}$	$2.060 \times 10^{-5}$
	12.0	$3.547 \times 10^{-5}$	$1.963 \times 10^{-5}$	$1.779 \times 10^{-5}$

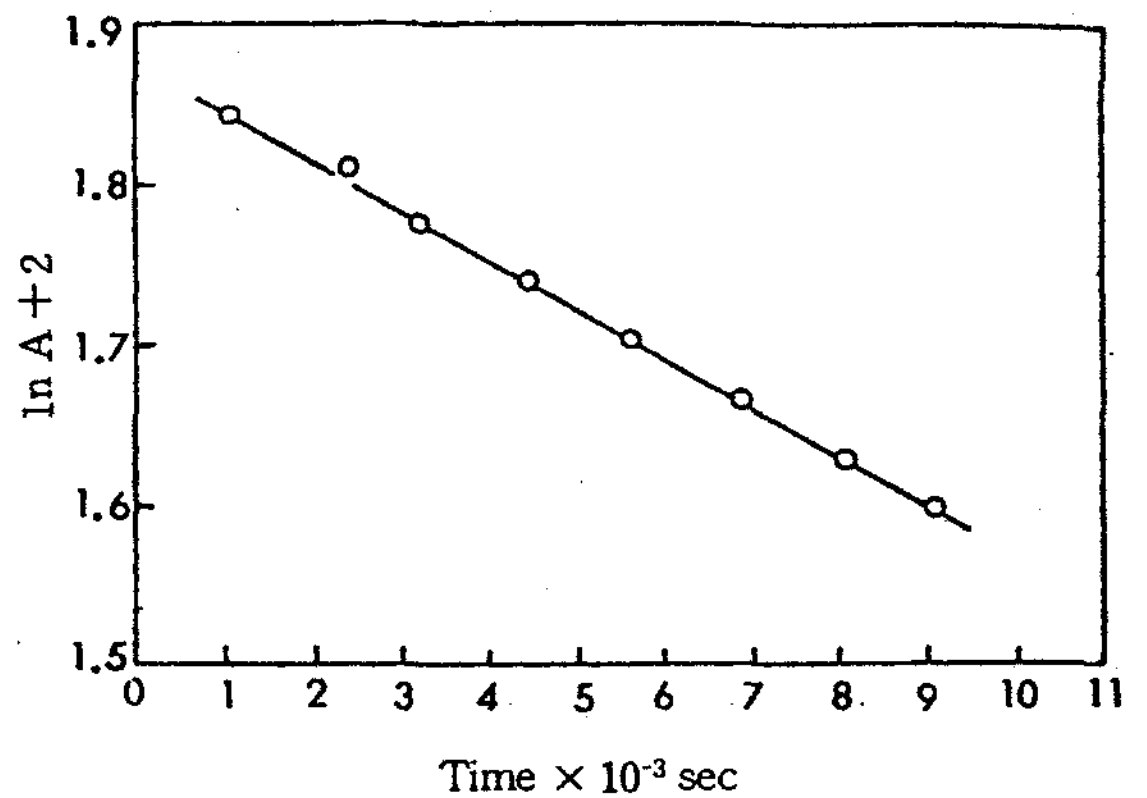


Fig. 1. The plot of ln A(absorbance) vs. time for the hydrolysis of cinnamylidene aniline at pH 12.0 and 25°C

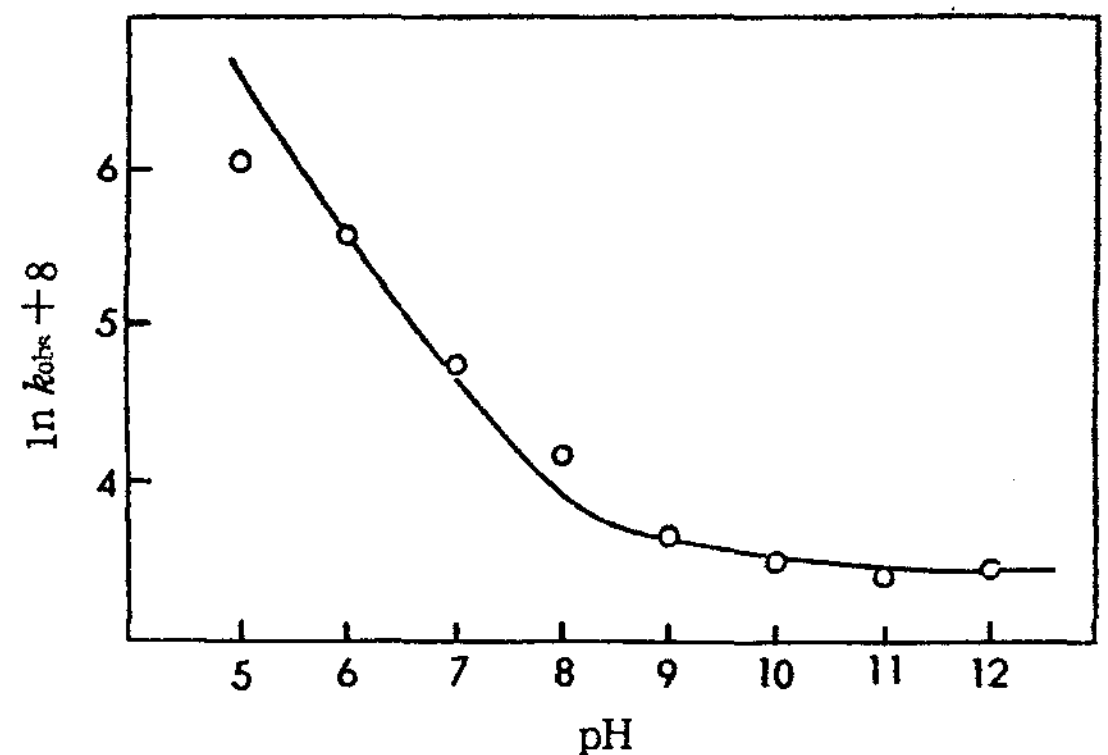


Fig. 2. pH-Rate profile for the hydrolysis of cinnamylidene aniline at 25°C.

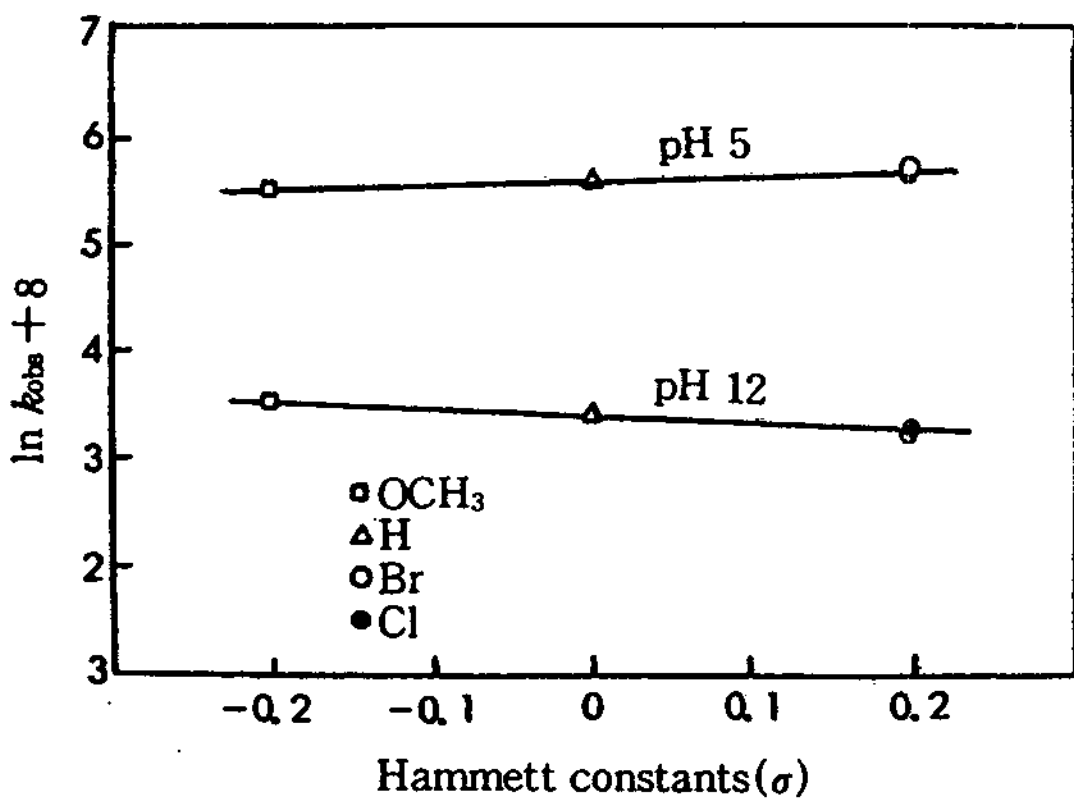


Fig. 3. Hammett plots for the cinnamylidene aniline derivatives in 20%(v/v) dioxane-H<sub>2</sub>O at pH 0, 12.0 and 25°C

Cinnamylidene aniline[CA]의 가수 분해 반응은 Fig. 1에서와 같이 일정한 pH에서는 그 속도가 cinnamylidene aniline의 농도에 비례하는 1차 반응이었다.

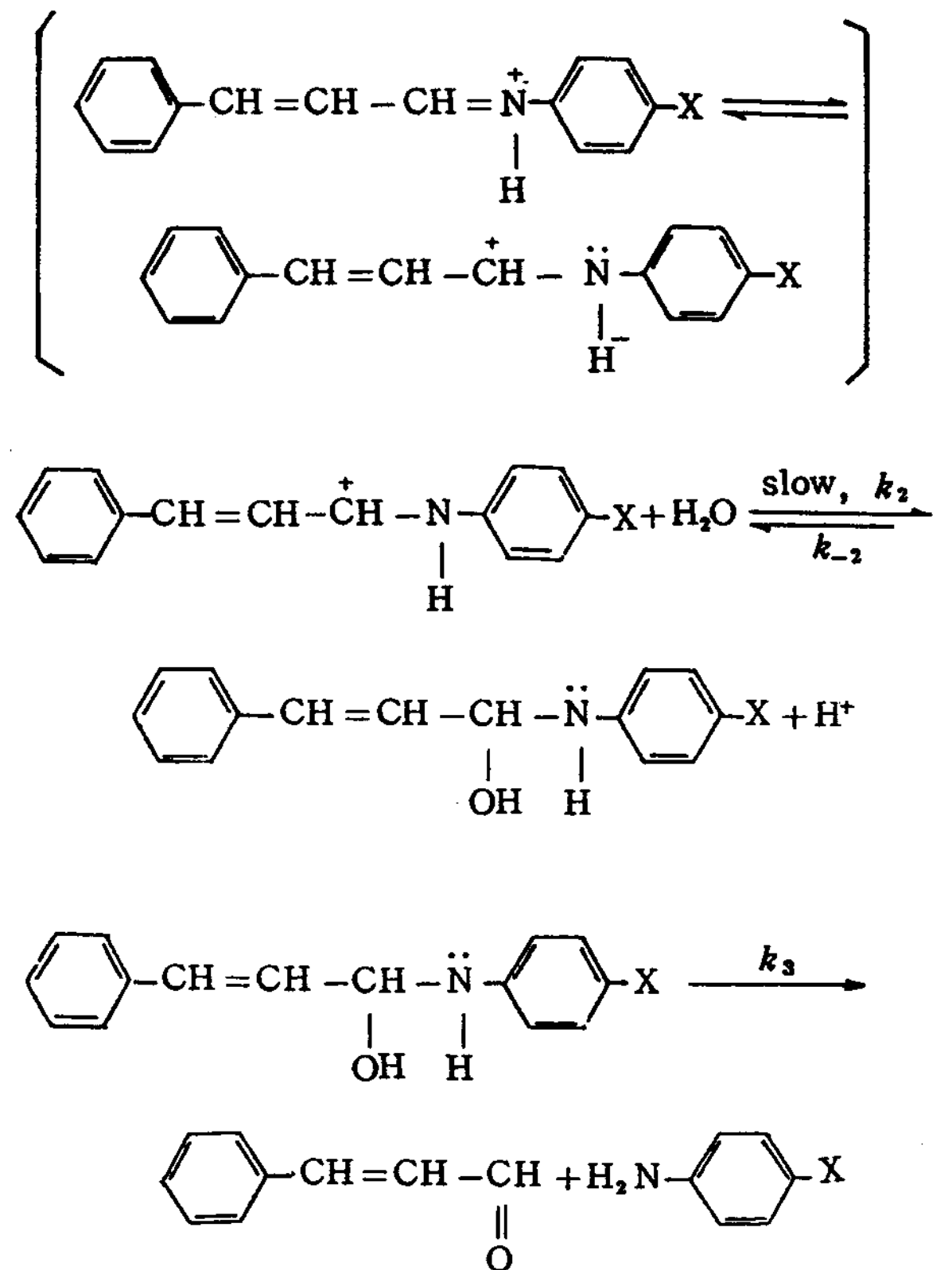
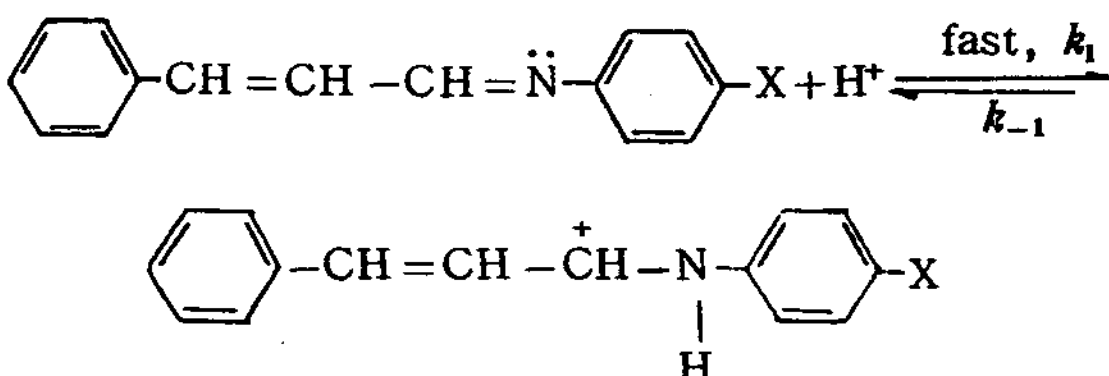
그리고 Fig. 2에서와 같이 pH변화에 따른 전체 반응 속도 상수 값  $k_t$ 는 수소 이온의 농도에 비례하는 부분과 pH에 무관한 두 부분으로 구성되어 있다고 생각할 수 있으므로 반응 속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{Rate} = \frac{-d[\text{CA}]}{dt} = k_t[\text{CA}] = \{k_H[\text{H}^+] + k_o\} [\text{CA}]$$

따라서  $k_t = k_H[\text{H}^+] + k_o$  ..... (1)

여기서  $k_H$ 는 수소 이온의 촉매 작용으로 인하여 진행되는 가수 분해 속도 상수이고,  $k_o$ 는 pH에 무관한 속도 상수값, 즉 물의 촉매 작용에 의하여 진행되는 가수 분해 속도 상수이다.

pH 9.0 아래의 가수 분해 반응은 수소 이온 농도에 비례하므로 탄소-질소 이중 결합에 수소 이온이 첨가되는 다음과 같은 메카니즘으로 진행될 것으로 생각되었다.



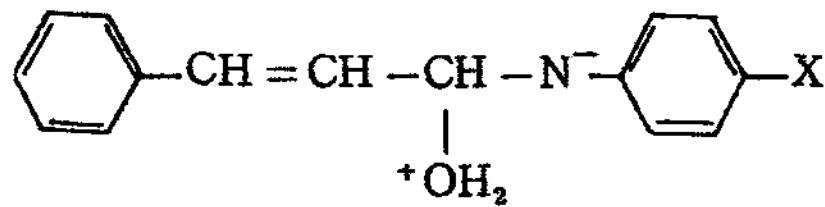
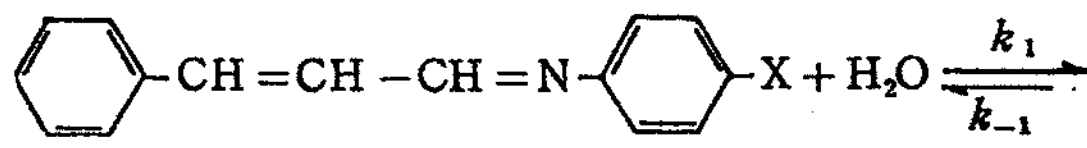
즉, pH에 영향을 받는 부분에서의 가수 분해 반응 메카니즘은 양성자 첨가 단계가 빠른 평형을 이루며 양성자가 첨가된 imine을 물 분자가 공격하여 carbinol amine을 형성하는 2번째 단계가 반응 속도 결정 단계가 될 것으로 생각된다.

한편, 치환기 효과에서도 전자 유인성기, 즉  $\sigma$ 값이 큰 치환기가 있을 수록 반응 속도가 빠른 경향을 보였는데 이것은 전자 유인성기가 imine탄소의 양전하의 크기를 크게하고 질소원자의 비공유 전자쌍을 분산 시킴으로서 양성자화된 imine, 즉 중간체를 불안정하게 하여 물 분자의 공격이 더욱 쉽게 이루어지게 할 것이며 측정되는 반응 속도도 빨라질 것이다.

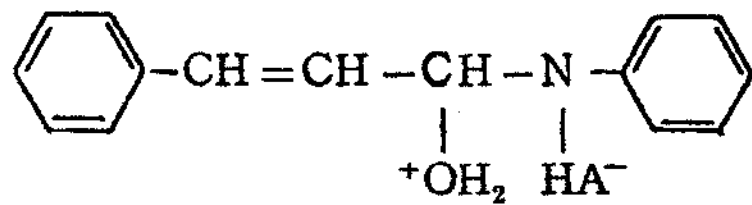
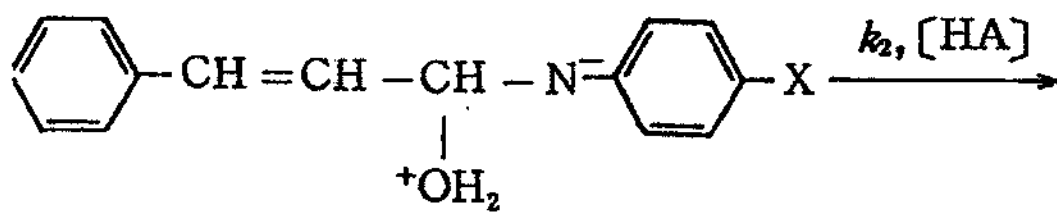
$$\text{Rate} = k_H[\text{H}^+] [\text{CA}] \dots \dots \dots (2)$$

그리고 높은 pH범위에서의 가수 분해 반응 속도는 수산화 이온 농도에 비례하지 않으므로 그 반응 메카니즘도 다를 것이라고 생각된다.

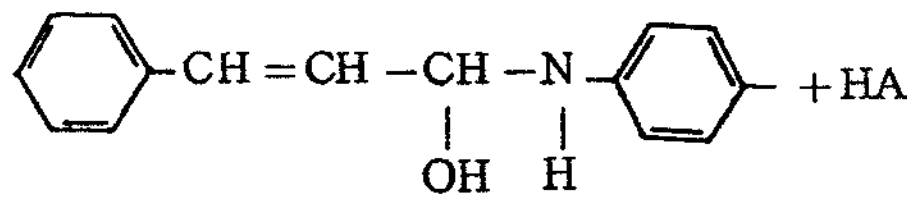
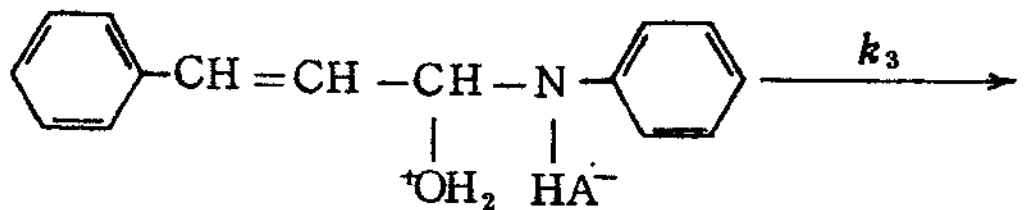
따라서 중성 물 분자와의 반응을 고려하여 다음과 같



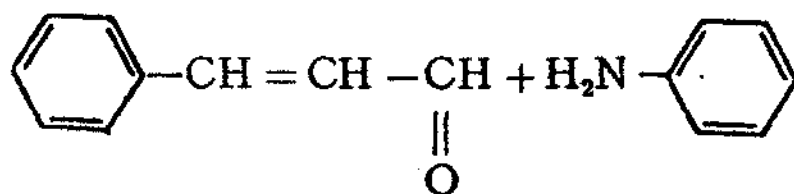
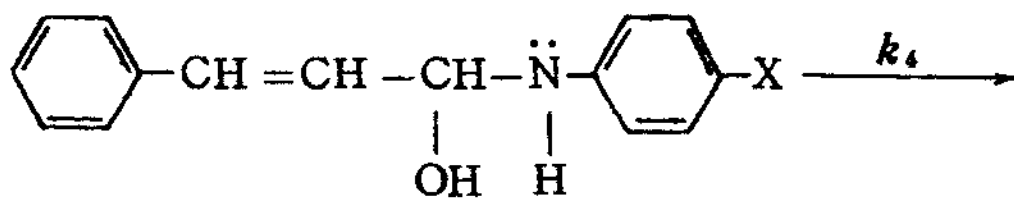
[I]



[II]



[III]



은 반응 메카니즘을 가정하여 보았다.

위의 반응은 중성의 물 분자가 먼저 탄소-질소 이중 결합에 반응하여 [I]과 같은 dipolar ion을 생성하고 general acid[HA]에 의하여 protonation되어 [II]가 된 다음 다시 [III]과 같은 carbinol amine이 생성 될 것이다.

한편 intermediate [II]의 전위는 빠르게 일어나 쉽

게 [III]이 될 것이므로 이 반응은 제1단계와 제2단계가 전체 반응 속도를 지배하게 될 것이다.

이때 general acid[HA]의 농도가 큰 경우에는 제2단계 반응이 빨리 일어나 제1단계와 속도 결정 단계가 될 것이므로 반응 속도 상수  $k_0$ 는 일정한 값  $k_1$ 을 갖게 된다.

또한 높은 pH에서나 general acid의 농도가 묽으면 제2단계가 속도 결정 단계가 될 것이며, 이 중간 농도에서 제1단계와 제2단계가 모두 전체 반응 속도에 영향을 미칠 것이므로 측정할 수 있는 반응 속도 상수  $k_0$ 는 여러가지 상수를 포함하게 된다.

따라서, 제1단계가 가역 반응, 제2단계가 비가역 반응이고 intermediate [I]은 매우 불안정하며 반응중 농도는 변하지 않고 미량 존재 한다면 [I]에 대하여 steady-state approximation을 적용 시킬 수 있으며, 이때 측정할 수 있는 apparent rate constant ( $k_0$ )는 다음과 같이 나타낼 수 있다.<sup>10)</sup>

$$\begin{aligned} \text{Rate} &= k_0[\text{CA}] \\ &= k_1[\text{CA}] - k_{-1}[\text{I}] \\ &= k_2[\text{I}][\text{HA}] \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

$$d[\text{I}]/dt = 0 = k_1[\text{CA}] - \{k_{-1}[\text{I}] + k_2[\text{I}]\Sigma[\text{HA}]\}$$

$$\text{그러므로 } [\text{I}] = \frac{k_1[\text{CA}]}{k_{-1} + k_2\Sigma[\text{HA}]} \dots\dots\dots (4)$$

(3)과 (4)에서

$$\begin{aligned} \text{Rate} &= \frac{k_1 k_2[\text{CA}]\Sigma[\text{HA}]}{k_{-1} + k_2\Sigma[\text{HA}]} \\ &= k_0[\text{CA}] \end{aligned}$$

$$\therefore k_0 = \frac{k_1 k_2\Sigma[\text{HA}]}{k_{-1} + k_2\Sigma[\text{HA}]}$$

$$\begin{aligned} \text{또는 } \frac{1}{k_0} &= \frac{k_{-1} + k_2\Sigma[\text{HA}]}{k_1 k_2\Sigma[\text{HA}]} \\ &= \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_1/k_{-1} \cdot k_2\Sigma[\text{HA}]} \dots\dots (5) \end{aligned}$$

염기성에서는 촉매 작용을 하는 general acid로서 물과 수소 이온을 생각할 수 있다. 따라서 (5)식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{1}{k_o} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_1/k_{-1} \{k_2^{H_2O} [H_2O] + k_2^{H^+} [H^+]\}} \dots\dots\dots (6)$$

한편 pH 11.0이상에서는 general acid로서 수소 이온 농도를 무시할 수 있을 만큼 작으므로 (6)식은 (7)식과 같이 쓸 수 있으며 각 항을 구성하는 속도 상수는 실험적으로 구할 수 있다.

$$\frac{1}{k_o} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_1/k_{-1} \{k_2^{H_2O} [H_2O]\}} \dots\dots\dots (7)$$

(5)식에서 general acid의 농도가 커지면  $k_o$ 는 극대값  $k_1$ 을 취하게 되는데  $k_o$ 의 극대값  $k_1$ 은 Fig. 2에서 나타난 것 처럼 pH 9.0에서의 속도 상수값인  $4.489 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ 이 된다.

pH 11.0 이상에서는 수소 이온의 촉매 작용은 무시할 수 있으므로  $k_o$ 로서 pH 12.0에서의  $k_{obs} = 2.712 \times 10^{-5}$  값을 (7)에 대입하여  $k_1/k_{-1} \{k_2^{H_2O} [H_2O]\} = 6.851 \times 10^{-5}$ 의 값을 얻었다.

한편 (6)식의  $k_1/k_{-1} \{k_2^{H^+} [H^+]\}$ 는 수소 이온의 농도가 비교적 커서 general acid로서의 촉매 작용은 무시할 수 없는 경우에 나타난다.

pH 10.0에서  $k_{obs} = 3.121 \times 10^{-5}$ ,  $k_1 = 4.489 \times 10^{-5}$ ,  $k_1/k_{-1} \{k_2^{H_2O} [H_2O]\} = 6.851 \times 10^{-5}$  및 pH 10.0에서의 수소 이온 농도  $[H^+] = 10^{-10} \text{ M}$ 을 (6)식에 대입하여 정리하면  $k_1/k_{-1} \cdot k_2^{H^+} = 3.390 \times 10^5$ 을 얻었다.

위에서 얻은 모든 상수를 다시 (6)식에 대입하여 정리하면  $k_o$ 는 다음과 같다.

$$k_o = \frac{2.954 \times 10^{-9} + 15.218[H^+]}{1.134 \times 10^{-4} + 3.390 \times 10^5[H^+]}$$

pH 9.0이하에서의 반응 속도 상수는 수소 이온 농도에 비례하므로 pH 6.0에서  $k_{obs} = 3.825 \times 10^{-3}$ 과 그때의 수소 이온 농도  $[H^+] = 10^{-6} \text{ M}$ 을 또, pH에 무관한 속도 상수인  $k_o$ 는 수소 이온 농도에 비례하지 않는 부분에서의 극대값  $4.489 \times 10^{-5}$ 을 취하였으며 이들을 (1)식에 대입하여  $k_H = 3.780 \times 10^3 [H^+]$ 을 얻었다.

위에서 얻은 두값( $k_o$ ,  $k_H$ )을 다시 (1)식에 대입하면 (8)식과 같이 쓸 수 있다.

$$k_i = \frac{2.954 \times 10^{-9} + 15.218[H^+]}{1.134 \times 10^{-4} + 3.390 \times 10^5[H^+]}$$

$$+ 3.780 \times 10^3[H^+] \dots\dots\dots (8)$$

같은 방법으로 구한 cinnamylidene aniline 유도체의 가수 분해 반응속도 상수를 (9)~(11)식에 나타내었다.

cinnamylidene *p*-methoxyaniline

$$k_i = \frac{6.773 \times 10^{-9} + 13.881[H^+]}{1.910 \times 10^{-4} + 2.949 \times 10^5[H^+]} + 2.212 \times 10^3[H^+] \dots\dots\dots (9)$$

cinnamylidene *p*-bromoaniline

$$k_i = \frac{1.551 \times 10^{-9} + 17.308[H^+]}{7.900 \times 10^{-5} + 4.751 \times 10^5[H^+]} + 5.008 \times 10^3[H^+] \dots\dots\dots (10)$$

cinnamylidene *p*-chloroaniline

$$k_i = \frac{1.267 \times 10^{-9} + 20.409[H^+]}{7.124 \times 10^{-5} + 5.568 \times 10^5[H^+]} + 4.988 \times 10^3[H^+] \dots\dots\dots (11)$$

(8)식에 의하여 계산한 값들을 Table 1에서 정리하였고 Fig. 2의 실선은 이 식에 의하여 그린 것으로서 계산값과 실험값이 잘 일치함을 알 수 있다.

따라서 pH 9.0~pH 12.0사이에서는 중성의 물분자가 cinnamylidene aniline에 직접 공격하는 것이 속도 결정 단계가 되며, pH 9.0이하에서는 양성자가 첨가된 cinnamylidene aniline에 물분자가 공격하는 것이 속도 결정 단계가 됨을 알 수 있었다.

#### IV. 결 론

1. Cinnamylidene aniline 유도체들의 가수 분해 속도 상수를 측정하여 pH 5.0~pH 12.0 사이에 적용될 수 있는 반응 속도식을 구하였다.
2. 가수분해 반응에서의 치환기 효과는 산성에서는 전자 유인성이 큰 유도체일수록 반응 속도가 촉진되었고, 염기성에서는 전자 공여성이 큰 유도체일수록 반응속도가 촉진됨을 알 수 있었다.
3. 가수 분해 최종 생성물은 신남알데히드와 아닐린임을 확인 하였다.
4. 가수 분해 반응 속도식과 치환기 효과, 가수 분해

최종 생성물의 확인등의 결과로 부터 cinnamylidene aniline 유도체의 가수 분해 반응 메카니즘을 구명하였다.

## 문 헌

1. S. Patai, "The Chemistry of the carbon-nitrogen Double Bond", p. 2. John Willy & Sons., New York, (1970)
2. S. Patai, *ibid*, John Willy & Sons., New York, (1970)
3. E. H. Cords & W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 832(1962)
4. E. R. H. Janes & F. G. Mann., *J. Am. Chem. Soc.*, (B), 786(1965)
5. L. I. Smith, *Chem. Rev.*, **23**, 193(1938)
6. R. Huisgen, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, **2**, 565(1963)
7. I. T. Barnish & M. S. Gibson, *Chem. & Ind.*, 1969(1965)
8. M. S. Gibson, *Tetrahedron*, **18**, 1377(1962)
9. J. S. Clovis, A. Eckel, R. Huisgen & R. Sustman, *Chem. Rev.*, **100**, 60(1967)
10. J. S. Sandhu, Suresh Mohan, P. S. Sethi and Labh Singh, *J. Ind. Chem. Soc.*, **47**(10), 1009 (1970)
11. L. P. Hammett, "Physical Organic Chemistry", 1st Ed., McGraw-Hill Inc., New York (1940)
12. J. Hine, "Physical Organic Chemistry", 2nd. Ed., McGraw-Hill Inc., New York (1964)
13. R. L. Reeves. *J. Am. Chem. Soc.*, **84**(2261), 3332(1962)
14. R. L. Reeves. *ibid*, **85**, 2843, (1963).