

금속산화물 전극을 사용한 Furfuryl Alcohol의 양극산화

유 광 식 · 이 용 택*

울산대학교 자연대학 화학과

*한국비료공업(주) 기술연구소

(1992년 6월 1일 접수, 1992년 8월 19일 채택)

Anodic Oxidation of Furfuryl Alcohol Using Metal Oxide Electrodes

Kwang-Sik Yoo and Yong-Taek Lee*

Dept. of Chemistry, Natural Science College, Ulsan University 680-749, Korea

*Research Center, Korea Fertilizer and Chemicals Co., Ltd., Ulsan, Kyeongnam 680-090, Korea

(Received June 1, 1992, Accepted August 19, 1992)

요 약: 세종류의 금속산화물 전극을 양극으로 사용하여 methanol 용액중에서 furfuryl alcohol을 양극산화시켜 2,5-dimethoxy-2,5-dihydrofurfuryl alcohol을 전해합성 하였다. 각 전극들은 티타늄 재질상에 산화주석(SnO_2)과 삼산화이안티몬(Sb_2O_3)의 반도체 혼합물층을 전기로 내에서 만들고, 그 위에 양극산화방법으로 $\alpha\text{-PbO}_2$, $\beta\text{-PbO}_2$, MnO_2 등의 금속산화물을 전착(electrodeposition)하여 3종의 전극을 제작하였다. 이산화납 전극이 이산화망간 전극에 비하여 양극 내식성이 우수하였으며 생성물의 수율(92%)도 백금전극을 사용했던 결과와 대등하였다.

Abstract: 2,5-dimethoxy-2,5-dihydrofurfuryl alcohol was electrosynthesized from furfuryl alcohol in methanol solution by using three kinds of metal oxide anode. The electrodes were prepared by the following process: Thin layer of semiconducting material such as tin(IV) oxide and antimony(III) oxide was made on the titanium base metal in an electric furnace. The titanium metal block with the layer was coated with $\alpha\text{-PbO}_2$, $\beta\text{-PbO}_2$, and MnO_2 in each electrolytes by anodic deposition, respectively. The lead dioxide electrodes showed better anti-corrosive property than the manganese dioxide electrode. The yield of the product was 92% which is almost the same as the one with conventional platinum electrodes.

1. 서 론

유기합성 방법 중의 하나인 유기전해합성(electro-organic synthesis)은 에너지 효율이 높고, 고선택성이며 깨끗한 화학반응을 일으킨다는 점에서 최근 많은 유기화학자들에게 관심의 대상이 되고 있다[1].

공업적 대량생산이 최초로 적용된 것은 1937년 Atlas Powder Company(현 ICI America, Inc)가 glucose[2]의 음극환원(cathodic reduction)에 의해

mannitol과 sorbitol의 생산(1,400t/y)을 시작한 이래, 1964년 Nalco사의 tetraalkyllead(18,000 t/y), 1965년에 Monsanto사에 의해 개발된 adiponitrile(15,000 t/y)등이 그 대표적인 예라 하겠다. 유기전해합성에서 음극환원을 이용하는 반응은 acetone을 coupling하여 pinacol을 만드는 과정등 주로 살충제, 의약품 중간체(intermediate)들을 생성하는 반응[5]들이며, 반면 양극산화반응[3, 4]은 주로 방향족화합물, 헤테로고리화합물들의 히드록시화반응, 알콕시화반응, 아

셀옥시화반응, 시안화반응등이 있는데 가장 대표적인 것은 Kolbe합성, 즉 methyl adipate에서 dimethyl sebacate를 만드는 공정[6, 7]으로 소련에서 상업화 규모로 건설되어진 바 있다.

유기전해 과정에서 중요하게 다루어져야 할 사항은 전해용매, 전해질, 전극등이며 이들 각각의 선정에 따라 생성물의 선택성, 수율에 지극히 큰 영향을 미친다. 특히 공업화 과정에서 심도 있게 다루어져야 할 장치는 전극이며, 이것은 주로 백금전극, 탄소전극 등의 불활성전극이 양극산화 반응에 적절한 재료이나 백금은 너무 고가이며, 탄소전극은 점결계가 전해질(ClO_4^-)등에 의해 산화되어 탄소가루가 떨어져 나오는 등 재질의 강도(hardness) 유지에 문제가 있다. 따라서 금속산화물, 즉 PbO_2 와 같은 전극을 사용하여 각종 유기전해 반응을 시도하는 연구가 활발히 발표 되고있다[8, 9, 10].

이산화납(PbO_2)은 중요한 전극재질로서 특히 산성 전해질에 잘 견디고 높은 양극전위, 높은 전기전도도를 갖는 값싼재료이며, 결정구조상 2가지 형태 즉 orthorhombic(사방정계)구조의 $\alpha\text{-PbO}_2$ 와 tetragonal(정방정계) 구조의 $\beta\text{-PbO}_2$ 가 있는데 이들에 관한 연구가 [11, 12, 13] 광범위하게 진행되고 있다. 또한 이산화 망간(MnO_2)전극도[14, 15] 산성용액에서 전해 재련공정에 적용되는 등 우수한 전기적 파라미터를 갖고 있는 물질이다.

이들 금속산화물을 전극 본체에 입히는 과정은 해당하는 금속염용액을 전극에 바른 뒤 적당한 온도에서 열분해 하는 방법과 전기도금을 통하여 양극본체에 전해석출(electrodeposition)하는 방법 등이 있는데 후자의 경우가 한결 부착력이 큰 것으로 알려져 있다. 그러나 이와 같은 방법으로 전극 본체에 금속산화물을 부착하여도 전해반응시 전극이 부식 당하는 등 단점이 있는데 이러한 문제를 방지하기 위하여는 전극본체에 반전도성 중간체 즉 IrO_2 [16], Sb_2O_3 , SnO_2 , [17] TiO_2 , RuO_2 등으로 1차 보호코팅한 후 그위에 전해용 금속산화물을 코팅하여 전극을 제조하므로써 양극본체를 보호하고 부착력도 높이는 효과를 얻을 수 있다는 발표도 있다.

Furan유도체의 양극산화에 관한 연구는 1970년대부터 Torii,[20, 21] Shono,[22] Clauson-Kass[23] 등에 의하여 활발히 연구 되어져 왔으나 모두가 백금전극을 사용한 것으로 좀더 공업화 가능한 전극재질을 사용한 연구가 필요할 것으로 생각된다.

Furfuryl alcohol을 methanol용매 중에서 양극산화하여 생성되는 2,5-dimethoxy-2,5-dihydrofurfuryl alcohol은 고급식품향료인 malt의 원료로, 5-methylfurfuryl alcohol의 양극산화 및 수첨(hydrogenation)을 거쳐 쉽게 만들어지는 2-hydroxy-3-methylcyclopenten-2-one도 여러 식품향료로[24] 사용되는 중요한 물질이다. 본 연구는 티타늄 재질에 반도체 물질을 1차 코팅한 다음, 그 위에 전해석출방법으로 $\alpha\text{-PbO}_2$, $\beta\text{-PbO}_2$, MnO_2 등의 금속산화물이 전착된 전극을 만들어 furfuryl alcohol의 양극산화반응(anodic oxidation)을 시행, 제품의 수율, 특히 전극의 내구성 등 기초적인 자료를 파악하여 적절한 공업화자료로 제시하고자 한다.

2. 실험

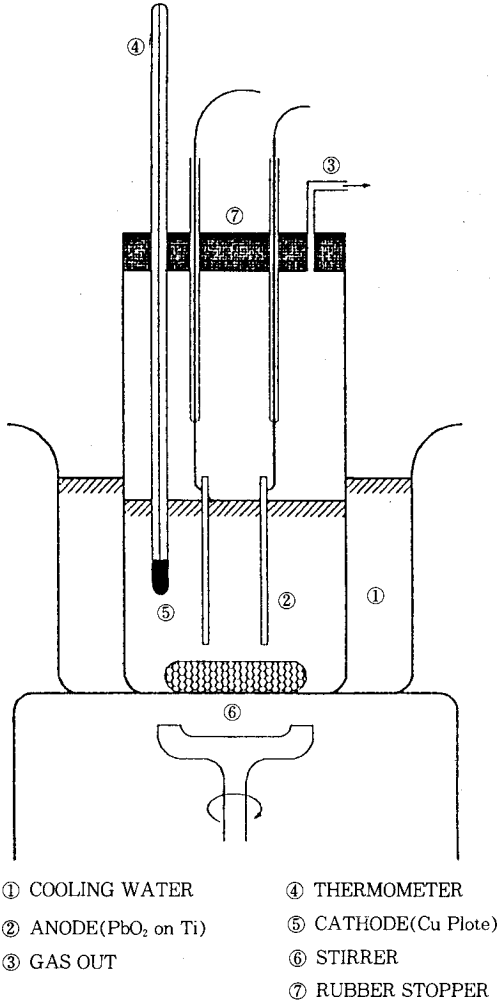
2.1. 전극의 제조

2.1.1. 반전도성 중간체 전극의 제조

전극은 $\alpha\text{-PbO}_2$, $\beta\text{-PbO}_2$, MnO_2 등 3종을 만들었는데 3종의 전극 모두 티타늄을 본체로 사용하였다. 티타늄판(15mm×70mm×2mm)을 뜨거운 염산에 30분간 담가서 표면을 부식시켜 표면적을 넓게한 후 순수에 완전히 세척후 건조하였다. 미리 준비한 반도체 코팅용액(3.2g의 SbCl_3 , 15.1g의 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 진한염산 5ml를 butyl alcohol 30ml에 용해한것)에 티타늄판을 담가서 고루 적신후 150°C 오븐에서 20분간 건조하고, 다시 500°C 전기로에서 8분간 산화시키는 코팅 과정을 5회 반복하여 SnO_2 , Sb_2O_3 혼합 반도체가 코팅된 전극 중간체를 제조하였다.

2.1.2. $\alpha\text{-PbO}_2$ 전극의 제조

4M-KOH 용액에 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 을 더이상 녹지 않을 때까지 소량씩 가하여 아납산알카리(alkaline plumbite)포화용액을 만들고 그 중 200ml를 분취하여 Fig. 1의 전해조에 넣은 후, 양극에 2.1.1에서 만든 반도체 코팅된 티타늄전극을, 음극에는 구리판(20mm×60mm×1mm)을 장착하였다. 자석젓게로 교반하면서 액 온도 21°C에서 처음 1분간은 30mA/cm²로, 그후 4시간 동안은 10mA/cm²로 전기분해하여 양극에 $\alpha\text{-PbO}_2$ 를 전착시켰다. 양극을 떼어내어 흐르는 물에 깨끗이 씻어 건조한 후 무게를 달아 전착된 $\alpha\text{-PbO}_2$ 의 증량을 확인하였다.



- ① COOLING WATER
- ② ANODE(PbO₂ on Ti)
- ③ GAS OUT
- ④ THERMOMETER
- ⑤ CATHODE(Cu Plote)
- ⑥ STIRRER
- ⑦ RUBBER STOPPER

Fig. 1. Electrolysis apparatus.

2. 1. 3. β-PbO₂ 전극의 제조

230 g의 Pb(NO₃)₂와 30 g의 Cu(NO₃)₂·2H₂O를 순수에 녹여 전체를 1리터로 한후 pH를 측정한 결과 2.3이었다. PbO와 CuCO₃를 1:1로 잘 섞은 혼합물을 소량씩 가하여 pH를 4.5로 조절한 후 그중 200ml를 분취하여 Fig. 1의 전해조에 넣었다. 양극에 2.1.1에서 만든 반도체 코팅된 티타늄전극을, 음극에는 구리판(20mm×60mm×1mm)을 장착하고 자석것계로 교반하면서 21°C, 15mA/cm²로 전기분해를 시작하였다. 전기분해가 진행되는 동안 NO₂의 발생으로 인한 pH강하를 중화시켜 주기 위하여 PbO와 CuCO₃의 혼합물(1:1)을 계속 소량씩 투입하여 pH4.5를 유지토록 하였다. 3시간 동안 전기분해를 계속하여 양극에 β-PbO₂를 전착시켰다.

2. 1. 4 MnO₂ 전극의 제조

순수 약 100ml에 진한황산 5g과 MnSO₄ 30g을 녹여 전체량을 200ml로 하여 전해액을 만들었다. 음극에는 구리판을, 양극에는 2.1.1에서 만든 반도체 코팅된 티타늄 전극을 장착하였다. 전해액 온도를 80-85°C로 유지하면서 10mA/cm²의 전류로 30분간 전해하여 양극에 MnO₂ 전착을 시행하였다. 전극을 떼어내어 50% Mn(NO₃)₂수용액과 isopropyl alcohol을 1:1로 섞은 용액에 담가서 페인팅 한후 250°C 오븐에서 10분간 소성하였다. 이상과 같은 전해, 페인팅, 소성의 과정을 3회 반복하여 MnO₂ 전극을 제작하였다.

2. 2. Furfuryl alcohol(FFA)의 양극산화

Fig. 1의 전해장치에 2.1.2에서 제조한 α-PbO₂ 전극을 양극에 장착하고 약 15mm 간격을 두고 구리판을 음극에 장착하였다. Furfuryl alcohol 5.04 g (0.05M)을 150 g의 methanol에 녹인 후 전해질로 1.16 g (0.01M)의 (CH₃)₄NCI을 가해 전해조에 넣었다.

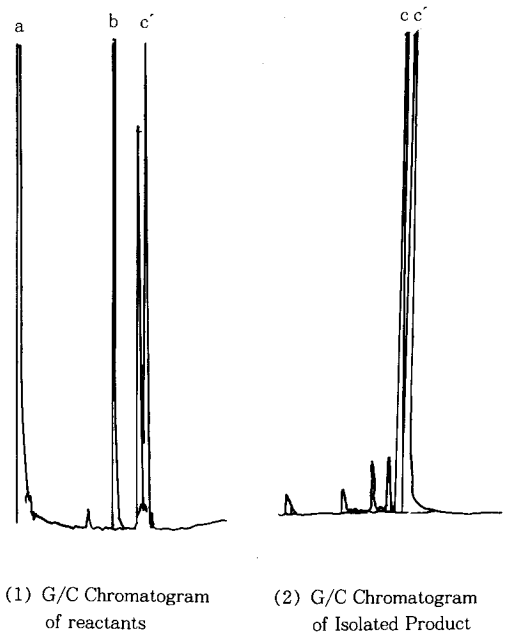


Fig. 2. G/C Chromatograms of anodic oxidation of FFA a : methanol b : FFA c and c' : isomer of 2,5-dimethoxy-2,5-dihydrofurfuryl alcohol.

자석젓개로 교반하면서 10mA/cm²의 전류로 반응을 시작하였다. 반응도중 수 회 gas chromatography 분석 (PEG-HT 5%, uniport HP 60/80, 3m, glass)을 시행하여 FFA의 잔존량과 2,5-dimethoxy-2,5-dihydrofurfuryl alcohol의 기하이성체 (cis 및 trans 혼합물) 생성을 확인(Fig. 2)하였다. 반응이 진행하면서 온도가 상승하여 초기온도 17°C에서 26°C로 유지 되었고, 반응완료 전 후의 pH도 6.2에서 3.6으로 하락하였다. pH측정은 시료를 순수와 1:1로 섞어 시행하였다. 반응이 완료된 후 55°C에서 감압증류하여 methanol을 분리한 후 다시 120°C로 승온하고 감압 증류하여 제품(기하이성체혼합물)을 얻었다. Gas chromatography 분석을 통하여 순도 98%의 제품(Fig. 2)임을 확인 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전극 표면의 관찰

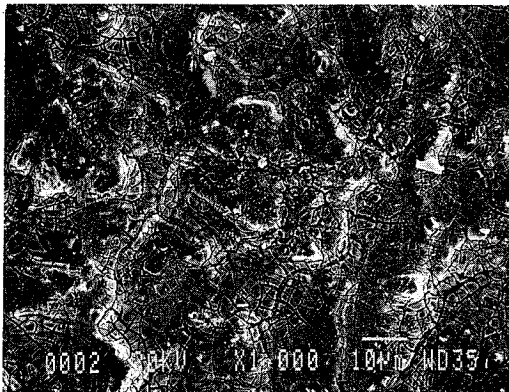
주사전자현미경(JEOL사, JSM-820형)으로 각 전극의 표면을 관찰하였다. 반도체(Sb₂O₃+SnO₂)코팅

된 전극 중간체 표면사진 (Fig. 3. A)에 갈라진 금이 보이는데 이는 열처리 과정(500°C)에서 생기는 것으로 생각된다. 같은 현상이 Fig. 3. D의 MnO₂전극표면에서도 관찰되며 역시 250°C의 열처리과정을 거친 이유로 이러한 결점은 FFA의 양극산화반응시 전극의 부식원인이 되었다.

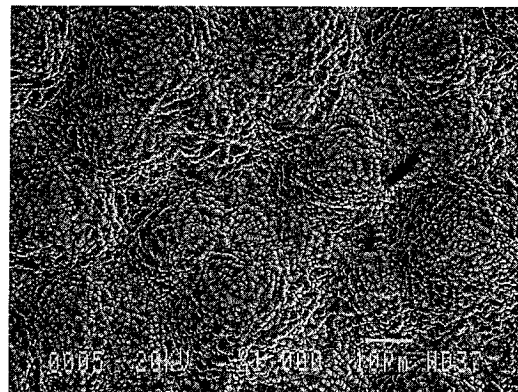
α -PbO₂(Fig. 3. B) 및 β -PbO₂(Fig. 3. C)의 표면은 다공성의 넓은 표면적을 갖는 형태로 잘 전착되어져 있음을 볼 수 있다. 또 72시간 사용후의 α -PbO₂ 전극(Fig. 4. A)의 표면은 다소 부식되어져 있고 MnO₂ 전극(Fig. 4. C)의 표면은 심하게 변질되어져 있으나, β -PbO₂ 전극(Fig. 4. B)은 양호한 형태로 유지되고 있음을 보여준다. 그이유는 β -PbO₂표면의 큰 다공성이 내부응력을 향상시킬 것이고, 그 때문에 전극 내 구력이 증진될 것이라는 N. Munichandraiah[13]의 의견과 일치한다. 또 각 전극에 대한 전착량 및 72시간 사용후의 감량을 Table 1에 수록하였다. MnO₂의 부식율이 가장 높았고, β -PbO₂의 부식율은 9.5mg/dm² day로서 본 반응에 제일 적합한 재질로 생각된다.

Table 1. The Amount of Electrodeposit and Corrosion Rate for Each Electrodes

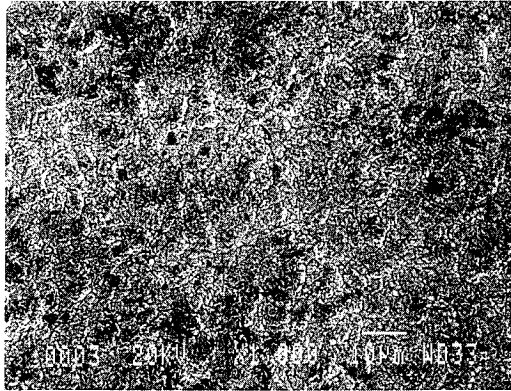
| Electrode | Titanium base size (mm) | Amount of deposit (mg) | Amount of corrosion after 72h (mg) | Corrosion rate (mg/dm ² · day) |
|----------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------------------|---|
| α -PbO ₂ | 15×70×2 | 1017.1 | 21.8 | 33.0 |
| β -PbO ₂ | 15×70×2 | 1251.4 | 6.3 | 9.5 |
| MnO ₂ | 15×70×2 | 855.7 | 58.2 | 88.1 |



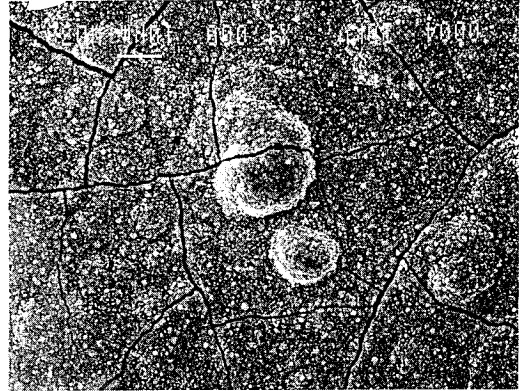
A



B

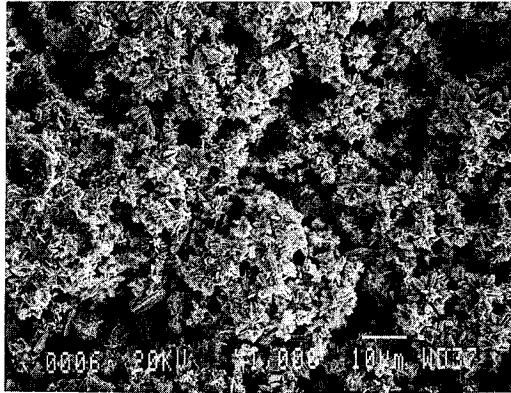


C

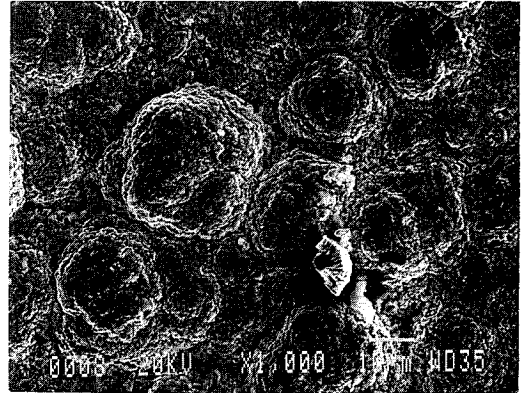


D

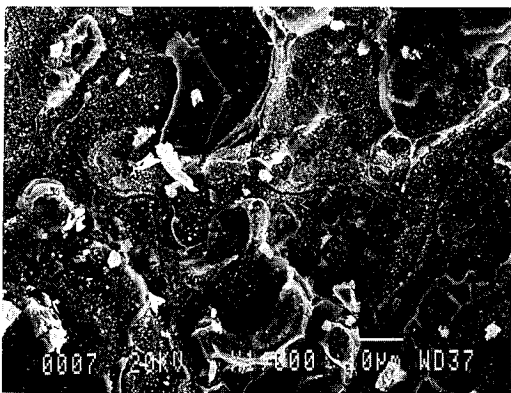
Fig. 3. SEM micrographs of the electrodes; A : $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$ B : $\alpha\text{-PbO}_2$ C : $\beta\text{-PbO}_2$ D : MnO_2 .



A



B



C

Fig. 4. SEM micrographs of the used electrodes; A : $\alpha\text{-PbO}_2$ B : $\beta\text{-PbO}_2$ C : MnO_2 .

3.2 FFA의 양극산화

전해방법에 의한 furfuryl alcohol(FFA)의 methoxylation은 1955년 Kaas[23]등에 의해 처음 시도된 이후 Torii[20]등에 의해 많이 개선되어져 왔다. 일반적으로 furan유도체를 methanol중에서 전해산화할 때 NH_4Br , $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ 등과 같이 기질보다 산화전위가 낮은 전해질을 사용하면 기질의 산화와 경쟁적으로 $\text{CH}_3\text{O}^\cdot$ 가 산화되어 $\text{CH}_3\text{O}^\cdot$ (radical)이 되고 이 radical이 반응한다. 반면 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ 등과 같이 기질보다 산화전위가 큰 전해질을 사용하면 우선적으로 기질이 산화하고, 이어서 이 cation기질을 methanol이 친핵성공격을 하는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 처음으로 전극재질을 PbO_2 , MnO_2 등을 사용하여 FFA의 양극산화를 시도하였고, 반응조건 및 결과는 Table 2와 같다.

α -PbO₂, β -PbO₂, MnO₂ 등 3전극을 양극으로 한 모두 6종의 실험에서 전해질 종류에 관계없이 전기량은 2.0-2.1 F/mol이었다. 수율 면에서는 MnO₂전극의 경우가 가장 낮았는데 (CH₃)₄NCl 전해질을 사용하였을 때가 수율 74.5%, (n-C₄H₉)₄NClO₄ 전해질을 사용하였을 때는 68.6%로서 비슷한 결과를 얻었다. 반면 α -PbO₂ 전극에 (CH₃)₄NCl 전해질을 사용한 실험(run 1)에서

가장 높은 수율, 92.8%를 얻을 수 있었고, 또 β -PbO₂ 전극을 사용한 실험에서도 두가지 전해질에서 각각 88.4%와 91.5%의 양호한 수율을 나타내었는데 이는 다공성의 안정된 전극에서 높은 수율이 얻어지는 것으로 보여진다. 이는 Torii[20]등이 백금전극을 사용하여 얻은 결과 (수율 91%)와 대등한 값이다.

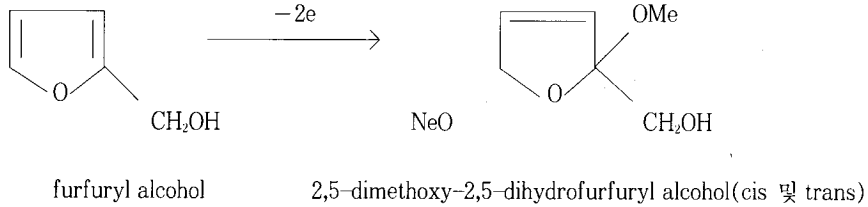


Table 2. Experimental Conditions and Results of Anodic Oxidation of Furfuryl Alcohol

| Run | electrode | FFA (g) | supporting* electrolyte (g, mol) | current density (mA/cm ²) | quantity of electricity (F/mol) | temp (°C) | yield (%) |
|-----|----------------------------|---------|----------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|-----------|-----------|
| 1 | α -PbO ₂ | 5.04 | A (1.16, 0.01) | 10.5 | 2.1 | 17-26 | 92.8 |
| 2 | α -PbO ₂ | 5.10 | B (3.49, 0.01) | 10.8 | 2.1 | 23-31 | 80.6 |
| 3 | β -PbO ₂ | 5.14 | A (1.22, 0.01) | 10.5 | 2.0 | 18-26 | 88.4 |
| 4 | β -PbO ₂ | 5.19 | B (3.45, 0.01) | 10.8 | 2.1 | 17-22 | 91.5 |
| 5 | MnO ₂ | 5.08 | A (1.20, 0.01) | 10.8 | 2.1 | 17-22 | 74.5 |
| 6 | MnO ₂ | 5.15 | B (3.38, 0.01) | 11.0 | 2.1 | 16-22 | 68.6 |

*A : tetramethylammonium chloride, B : tetra(n-butyl)ammonium perchlorate.

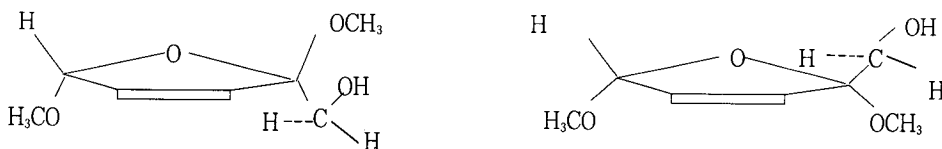
3.3. 생성물의 적외선, NMR, GC-Mass 확인

생성물인 2,5-dimethoxy-2,5-dihydrofurfuryl alcohol은 cis, trans의 기하이성체로 생성되어지며, 이성체의 비율은 크로마토그램 면적상 1:1.9-2.2사이 이지만 정성적인 연구이므로 이성체 분리는 시도하지 않았다.

Torii 등은 두이성체를 benzene-ethylacetate(20:1)혼합용제를 사용하여 column chromatography (silica gel)상에서 분리하여 정량 분석시약으로 사용하였으나, 본 연구에서는 isomer의 분리는 시도하지 않았고 mixture 그대로 IR(BIO-RAD, FTS-60), NMR(Bruker, AM-300), GC-Mass(Shimadzu, QP-

100A)에 의한 확인 시험을 실시하고 Fig. 5, 6, 7, 8에 각각의 spectrum을 나타내었다.

FT-IR(Fig. 5)스펙트럼에서 3400-3500cm⁻¹영역의 흡수대는 O-H신축진동, 2800-3000cm⁻¹ 영역의 흡수대는 C-H, 1375cm⁻¹영역의 흡수대는 -CH₃기, 980-1100cm⁻¹영역의 흡수대는 C-O 결합에 의한 것으로 보여진다. Fig. 6의 proton NMR 스펙트럼을 관찰해 보면 product가 두가지 이성체로 존재하고 있음을 알 수 있다. 2.55와 2.65ppm은 1H(OH), 3.09와 3.15ppm은 3H(-OCH₃), 3.41와 3.43ppm은 3H(-OCH₃), 5.42와 5.67ppm 1H(CH), 5.90와 6.06ppm은 2H(CH=CH)이다. Fig. 7의 C-13 NMR



스펙트럼역시 생성물의 확인 및 isomer 존재를 확실하게 볼 수 있으며, Fig. 8의 GC-Mass 질량 스펙트

럼에서도 $m/e=159$ 는 M-1, $m/e=129$ 는 M-CH₂OH, $m/e=101$ 는 M-COCH₂OH임을 확인할 수 있었다.

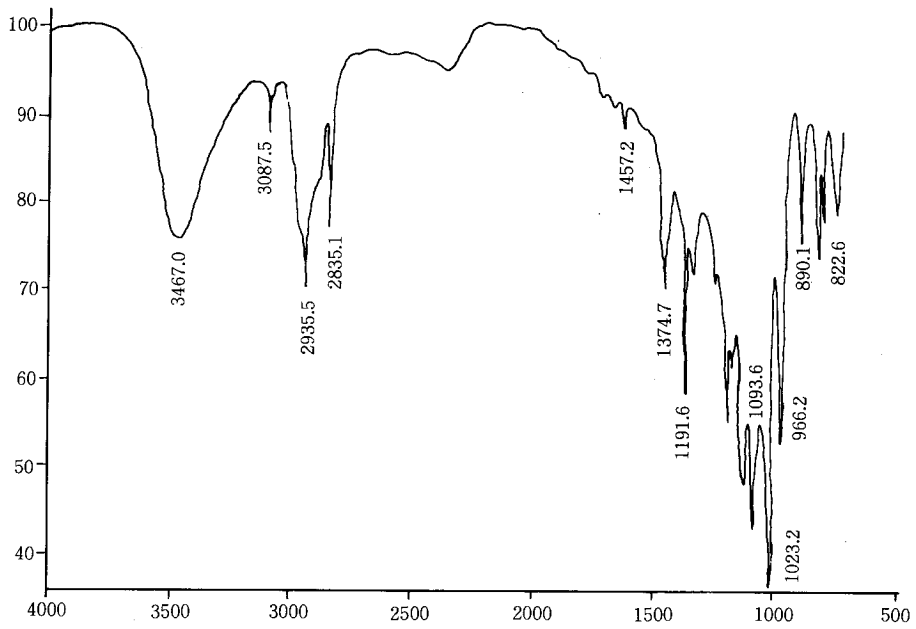


Fig. 5. IR spectrum of isolated product.

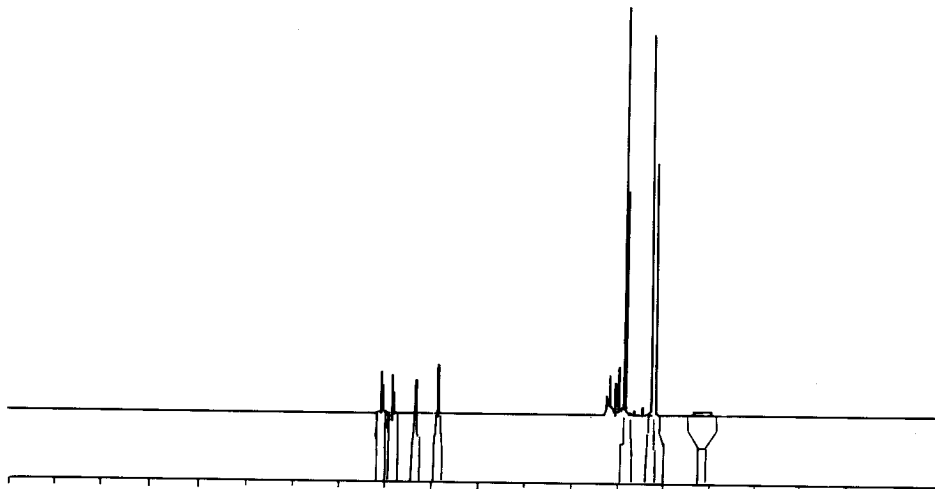


Fig. 6. Proton NMR spectrum of isolated product.

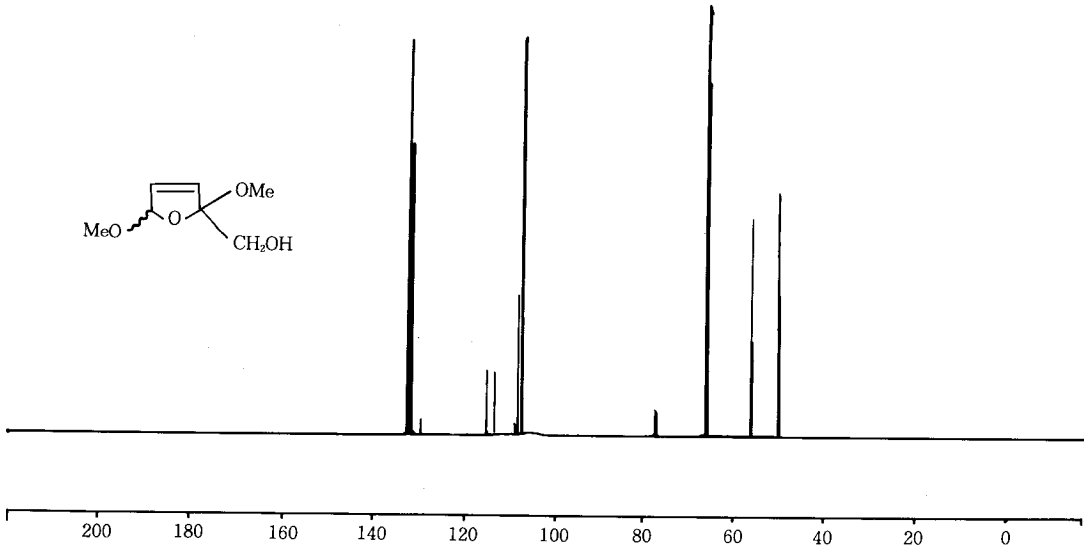


Fig. 7. C-13 NMR spectrum of isolated product.

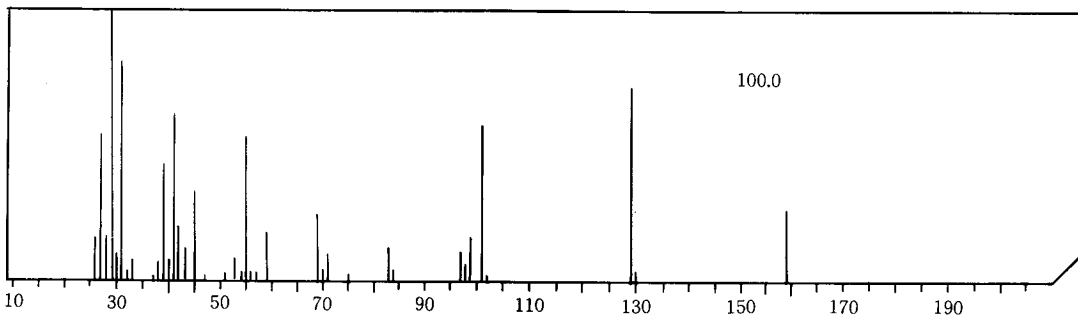


Fig. 8. GC-Mass spectrum of isolated product.

4. 결 론

유기전해합성 과정 중 가장 심도 있게 고려되어야 할 부분은 전극이며, 이 전극을 공업화 가능한 재질인 α -PbO₂, β -PbO₂, MnO₂ 등을 티타늄판에 전착시켜 만든 3종의 전극을 사용하여 furfuryl alcohol의 양극산화 반응을 정성적으로 시도한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 양극재질로는 이산화납(PbO₂)이 이산화 망간(MnO₂)보다 훨씬 내식성이 크며, 그 중에서도 β -PbO₂가 더 양호 하였다.
2. 전기로 산화방법에 의한 금속산화물을 코팅시킨 전극(MnO₂)은 그 표면에 미세한 틈(crack)이 발생하고 그 틈이 양극부식의 원인이 된다.

3. 2,5-dimethoxy-2,5-dihydrofurfuryl alcohol의 수올면에서도 α -PbO₂ 및 β -PbO₂로 전착된 두 전극에서 모두 우수한 결과($\pm 92\%$)를 얻었다.
4. 이상의 결과에 따라서 티타늄판에 β -PbO₂를 전착시킨 전극은 furfuryl alcohol의 양극산화 반응에 적절한 재료이므로 공업화를 시도할 가치가 있을 것이다.

참고문헌

1. N. L. Weinberg, H. R. Weinberg, *Chem. Rev.*, **4**, 449(1968).
2. R. L. Taylor, *Chem. Met. Eng.*, **44**, 558(1937).
3. N. Shuster, A. D. Bakinsky, and K. J. O'Leay,

- Paper Presented at the Electrochemical Society Meeting, Washington, D. C., May 2-7 (1976).
4. H. Nohe and F. Beck, U. S. Patent 3, 899, 401.
 5. Kirk-Othmer 'Encyclopedia of Chemical Technology', Edited by Wiley-Interscience, third edition, **8**, 696(1979).
 6. E. P. Kovsman, G. N. Freydlin, and Yu. M. Tyurin, *Sov. Chem. Ind.*(J), 13(Jan. 1973).
 7. U. S. Patent 3, 652, 430(Mar. 28, 1972).
 8. M. Y. Fioshin *et al.*, *Electrochemia*, **18**, 678 (1982).
 9. E. Jagannathan and P. N. Antharaman, *Bull. Electrochem*, **4**, 481(1988).
 10. D. Degner *et al.*, U. S. Patent 4,411,746(Oct. 25, 1983).
 11. R. A. Baker, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 337 (1962).
 12. K. C. Narasimham and H. V. K. Udupa, *Electrochem. Sci. Tech.*, **123**, 1294(1976).
 13. N. Munichandraiah and S. Sathyanarayana, *J. Appl. Electrochem.*, **17**, 22(1987).
 14. E. P. Drozdetskaya and V. I. Skripchenko, *The Soviet Chemical Industry*, **16**, 479(1984).
 15. J. P. Rethinaraj and S. Visvanathan, *Mat. Chem. Phys.*, **27**, 337(1991).
 16. J. M. Hinden, U. S. Patent No. 4,444,642 (1984).
 17. D. L. Lewis *et al.*, U. S. Patent No. 4,028,215 (1977).
 18. M. Katz *et al.*, U. S. Patent No. 4,435,313 (1984).
 19. T. Shono and Y. Matsumura, *化學*, **36**, 426 (1981).
 20. H. Tanaka, Y. Kobayashi, and S. Torii, *J. Org. Chem.*, **41**, 3482(1976).
 21. S. Torii, H. Tanaka, and T. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 2783(1972).
 22. T. Shono, Y. Matsumura, and H. Hamaguchi, *J. C. S. Chem. Comn.*, 712(1977).
 23. N. Clauson-Kaas *et al.*, *Acta. Chem. Scand*, **9**, 17 (1955).
 24. C. M. Leir, *J. Org. Chem.*, **35**, 3203(1970).