

Benzyl benzenesulfonate류의 구조-반응성 관계 (2보). 벤질 유도체의 친핵성 치환반응

鄭德泳 · 金成洪 · 李明浩 · 呂壽東* · 藤尾瑞枝† · 都野雄南†

경북대학교 화학교육과

†九州大學 有機化學基礎研究센터

(1994. 9. 23 접수)

Structure-Reactivity Relationship of Benzyl benzenesulfonates (Part 2). Nucleophilic Substitution Reaction of Benzyl Derivatives

Duk-Young Cheong, Sung-Hong Kim, Myung-Ho Lee,

Soo-Dong Yoh*, Mizue Fujio†, and Yuho Tsuno†

Department of Chemistry Education, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

†Institute for Fundamental Research of Organic Chemistry, Kyushu University, Fukuoka 812, Japan

(Received February 15, 1995)

요 약. 35 °C와 50 °C에서 치환(Z)-benzyl계와 치환(Y)-pyridine 그리고 *N,N*-dimethylaniline의 Menshutkin형 반응을 아세토니트릴에서 전기전도도법으로 측정하였다. 유사 1차 반응 속도상수와 친핵체의 농도로부터 2차반응 속도상수를 계산하였다. 4-CH₃-보다 전자 받게 치환기를 가진 benzyl bromide는 정상 S_N2 (직접 치환 2분자) 반응속도만 관찰되었으나 3,4-(CH₃O)₂-benzyl bromide와 4-CH₃O-benzyl bromide의 경우 밀착 이온쌍 중간체를 거치는 2분자 반응의 속도도 관측되었다.

ABSTRACT. The Menshutkin type reactions of substituted(Z)-benzyl systems with substituted(Y)-pyridines and *N,N*-dimethyl aniline have been studied by the electro-conductometric method in acetonitrile at 35 °C and 50 °C. On the plot of k_{obs} versus concentrations of nucleophile under pseudo-first order conditions, 3,4-(CH₃O)₂-benzyl bromide and 4-CH₃O-benzyl bromide were a positive intercept at zero concentration of nucleophile. The k_1 value for each compound was invariant with the different nucleophile. However, 4-CH₃- and other electron withdrawing substituents of benzyl bromides did not show the positive intercept. These results are suggested that the reactions have been proceeding simultaneously and independently for the activated benzyl bromides via direct bimolecular and intimate ion pair intermediate.

서 론

Benzyl 유도체의 친핵 치환 반응은 친핵 치환 반응과 친핵성 가용매 분해반응으로 나눌 수 있다. 친핵 치환반응의 경우 Baker와 Nathan¹에 의해 pyridine과의 Menshutkin반응이 발표되었고 Swain과 Langsdorf 등²도 조사한 바 있으나 기질의 치환기에 대해 단일 직선의 Hammett 관계가 성립되지 않았다. Yoh 등^{3,4}이 치환 benzyl bromide류나 치환 benzyl

arenesulfonate류의 친핵 치환반응에 대해 치환기 효과를 검토한 결과 곡선형의 Hammett 도식으로 나타났다. 기질의 치환기에 따른 반응 메커니즘의 변화는 대체로 S_N2의 범주에 속한다고 보고하였다.

한편, 가용매 분해 반응의 계통적 연구는 Hammond와 Kochi 등⁵에 의해 이루어진 바 있으며 치환 benzyl tosylate류의 가용매 분해반응을 Hammett 도식한 결과, 전자주개 치환기는 S_N1형으로 전자받개

위이므로 pH를 조절하는 과정에서 방사성폐액의 양이 증가하는 단점이 지적되고 있다.

한편, 방사선 분해에 비교적 안정한 무기이온교환체가 원자력산업 분야에서 그 효능이 재평가되면서부터 중저준위 및 고준위 방사성폐액의 처리공정에 응용이 검토되어 왔다.⁹⁻¹⁴ 특히 중성과 알칼리성 매질에서만 Cs⁺에 대한 흡착능이 큰 대부분의 무기이온교환체^{15,16}와는 달리 진한 산 매질에서도 Cs⁺을 잘 흡착하는 ammoniumphosphomolybdate(NH₄PM)가 방사성폐액에 함유되어 있는 ¹³⁷Cs의 제거와^{17,18} Cs⁺과 Sr²⁺을 비롯한 여러 양이온의 상호분리에 적용되어 왔다.¹⁹⁻²¹ 그러나 NH₄PM는 매우 작은 결정성 입자(1~2 μm 이하)로서 이를 컬럼법에 적용하기 위해서는 실리카겔,^{17,18} 석면¹⁹⁻²¹ 또는 다공성수지²²를 지지체로 사용하거나 큰 결정으로 만들어야 하는^{23,24} 대안이 제시되었으며, 그 중에서 J. Dolezal 등²⁵이 NH₄PM 입자를 실리카겔 매질에 분산시켜 제조한 NH₄PM-실리카겔 무기이온교환체가 컬럼법에 적용하기에 가장 적합한 것으로 평가되었다.

Heteropoly acid로서 NH₄PM와 ammoniumphosphotungstate(NH₄PW)에 대한 화학적 특성이 1960 년대에 광범위하게 조사되었다. J. Krtil 등^{26,27}은 0.01~5.2 M 범위의 HCl 용액에서 NH₄PM 및 NH₄PW의 NH₄⁺에 대한 Cs⁺의 이온교환비(Cs⁺/NH₄⁺)가 각각 0.79~0.87과 1.64~1.84 범위임을 밝힌 바 있다. 또한 NH₄PM는 NH₄PW보다 산에 대한 용해도가 더 크고 6 M 이상의 HCl 용액에서 분해되며,²⁸ H₃(PW₁₂O₄₀)는 진한 산에서 안정한 반면에 H₃(PMO₁₂O₄₀)는 4~6 M 범위의 HCl, H₂SO₄ 및 HClO₄ 용액에서 그리고 8 M 이상의 HNO₃ 용액에서 분해됨이 관찰되었다.²⁹

본 연구에서는 화학적 안정도의 측면에서 불 대산의 농도가 큰 시료에 함유되어 있는 ¹³⁷Cs의 분리와 농축에 NH₄PW가 더 효과적이라고 판단하고, J. Dolezal 등²⁵의 방법을 응용하여 NH₄PW 입자를 실리카겔 매질에 분산시켜 NH₄PW-실리카겔 무기이온교환체를 제조한 다음 플라, 화학적 안정도를 확인한 후 Cs⁺에 대한 흡착속도와 흡착 총용량(overall capacity)을 측정하였다. 이 결과들을 바탕으로 환경 시료에 미량 함유되어 있는 ¹³⁷Cs의 정량과 방사성

폐액 처리에 본 무기이온교환체를 사용하고자 하였다.

실 험

시약 및 기기. Phosphotungstic acid는 Wako사, NH₄NO₃는 Fisher사 그리고 불유리(38% SiO₂)는 Shinyo사의 제품을 사용하였다. 거르기장치는 Millipore사, 젓개는 Cole-Palmer사 그리고 shaker와 전기로는 Fisher사의 제품을 사용하였다. 불꽃원자방출분광분석기는 Varian사의 Model B470을, 유도결합플라즈마 원자방출분광분석기는 Jobin Yvon사의 Model JY 50P를, 그리고 UV-Vis 분광분석기는 Safas사의 Model DF170을 각각 사용하였다. 한편 방사성폐액에서의 흡착특성을 조사하기 위해서 Eberline 사의 Miniscalar II를 사용하여 총 α 및 β 방사능을, 그리고 EG & G ORTEC사의 ADCAM 100 MCA을 사용하여 γ선 방출핵종을 정량하였다.

NH₄PW-실리카겔 무기이온교환체 제조. J. Krtil 등²⁷의 방법에 따라 약 50 g의 phosphotungstic acid로부터 NH₄PW 침전물을 만들고 증류수 130 mL를 사용하여 1 L 용량의 둥근바닥 유리용기로 옮겼다. 이어서 10 M HNO₃ 용액 67 mL를 넣고 NH₄PW 입자가 충분히 분산되도록 저어준 후 약 317 mL의 불유리(15% SiO₂)를 강하게 저어주면서 가하여, NH₄PW-실리카겔을 만들었다. 이것을 낮은 온도에서부터 서서히 증가시켜 110~120 °C에서 8시간 건조시키고 100~200메쉬의 입자를 분별한 후 0.1 M NH₄NO₃ 용액과 증류수로 Na⁺이 검출되지 않을 때까지 씻은 다음 110~120 °C에서 건조시켰다. 또한 NH₄PW-실리카겔을 묽은 NaOH 용액으로 용해시키고 묽은 HCl 용액으로 중화시킨 후 거른 다음, 유도결합플라즈마 원자방출분광기로 P를 정량하였으며 이론적인 화학식[(NH₄)₃W₁₂PO₄₀]으로부터 NH₄PW의 함량을 결정하였다. 이와 별도로 위와 같은 방법으로 NH₄PW의 함량이 70 wt%인 NH₄PW-실리카겔 무기이온교환체를 제조하였다.

증류수에서 NH₄PW-실리카겔의 안정도. NH₄PW 입자가 통과할 수 있는 Whatman(No. 41) 거름종이를 사용하는 컬럼에 NH₄PW-실리카겔 1g을 넣고, 1 mL/min의 흐름속도로 증류수를 100, 250 및 500 mL 통과시키면서 컬럼 상층의 NH₄PW-실리카

Table 1. Pseudo-first order rate constants (k_{obs}) for the reactions of (Z)-Substituted benzylbromides with pyridine in acetonitrile at 50 °C

Sub. (Z)	[Nu] [mol/L]	$10^5 k_{obs}$ (s ⁻¹)	$10^4 k_2$ (L/mol·s)
3,4-(CH ₃ O) ₂	0.005	15.57	311.4
	0.01	22.76	227.6
	0.03	60.45	201.5
	0.05	94.39	188.8
	0.10	176.9	176.9
	0.15	252.8	168.5
	0.20	323.1	161.6
	0.25	391.5	156.6
	0.30	458.2	152.7
4-CH ₃ O	0.01	16.38	163.8
	0.05	80.60	161.2
	0.10	154.9	154.9
	0.15	224.2	149.5
	0.20	290.3	145.1
	0.25	358.2	143.3
	0.30	425.3	141.8
4-CH ₃	0.05	36.00	72.00
	0.10	72.46	72.46
	0.20	144.0	71.99
	0.30	216.4	72.14
H	0.05	20.80	41.60
	0.10	41.09	41.09
	0.20	82.29	41.15
	0.30	123.1	41.29
4-Cl	0.05	19.23	38.46
	0.10	37.80	37.80
	0.20	76.69	38.35
	0.30	113.7	37.89

친핵체의 농도에 대해 도시하면 Fig. 1과 같다. 이론적으로, 친핵체를 과량으로한 유사 1차 반응 조건하에서 2차 속도상수(k_2)는 유사 1차 속도상수(k_{obs})를 친핵체의 농도로 나누어 구할 수 있는데, 반응이 전적으로 2분자 반응(S_N2)으로만 진행된다면 2차 속도상수(k_2)는 친핵체의 농도에 관계없이 일정한 값을 가져야 하며 친핵체의 농도가 0일 경우 k_{obs} 는 0이 되어야 한다. 치환(Z)-benzyl bromide와 pyridine의 반응에서 기질의 치환기(Z)가 4-CH₃, H, 및 4-Cl인 경우, Table 1에서와 같이 친핵체의 농도와 관계없이 실험오차 범위내에서 일정한 2차 속도상수

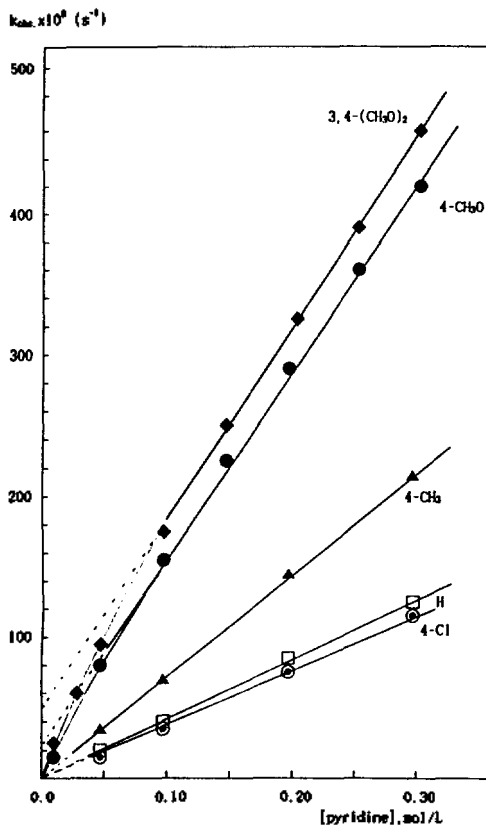
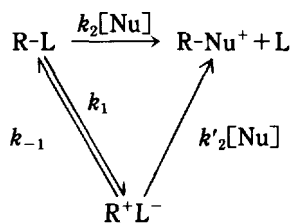


Fig. 1. Plots of pseudo-first order rate constants (k_{obs}) vs. nucleophile concentration for the reaction of (Z)-substituted benzyl bromide with pyridine in acetonitrile at 50 °C.

(k_2)의 값을 가지며 친핵체의 농도가 0인 경우(Fig. 1)에 그 절편(k_1)이 0이었다. 그러나 기질의 치환기가 비교적 강력한 전자주게의 경우인 3,4-(CH₃O)₂ 및 4-CH₃O 등의 경우, k_{obs} 로부터 구한 2차 속도상수(k_2) 값이 pyridine 농도에 따라 일정치 않으며 pyridine의 농도가 몹쓸수록 증가(Table 1)하였다. Pyridine의 농도변화에 따른 유사 1차 반응속도 상수(k_{obs})와의 도시결과(Fig. 1) pyridine의 저농도 부분에서는 곡선 형태로, 고농도 부분에서는 직선 형태로 나타났다. Pyridine의 고농도 부분(0.15~0.30 M)을 k_{obs} 로 외삽하면 그 절편(k_1)이 3,4-(CH₃O)₂-benzyl bromide의 경우는 $4.83 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ($r = 0.9999$)이었고 4-CH₃O-benzyl bromide의 경우는 $2.24 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ($r = 0.9999$)로 각각 나타났다. 따라서 본 반응은 반응 기질의 치환기가 강한 전자주게 기인 경우 S_N1과

S_N2 반응이 함께 일어남을 알 수 있다. 그러므로 benzyl bromide류와 치환 pyridine류와의 반응에서 기질의 치환기가 강한 전자주개기인 경우 S_N1 과 S_N2 반응이 함께 일어나므로 전체반응은 Scheme 1과



Scheme 1.

같이 나타내어야 한다.

Scheme 1로부터 전체 반응의 속도식을 구하면 식 (1)과 같이 된다.

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_1 k'_2 [\text{Nu}]}{k_{-1} + k'_2 [\text{Nu}]} + k_2 [\text{Nu}] \quad (1)$$

$$k_{\text{obs}} = k_1 k'_2 [\text{Nu}] / k_{-1} + k_2 [\text{Nu}] \quad (\text{at } k_{-1} \gg k'_2 [\text{Nu}]) \quad (2)$$

$$k_{\text{obs}} = k_1 + k_2 [\text{Nu}] \quad (\text{at } k_{-1} \ll k'_2 [\text{Nu}]) \quad (3)$$

식 (1)에서 기질의 종류에 따라 친핵체의 농도가 낮을 때에는 $k_{-1} \gg k'_2 [\text{Nu}]$ 가 되어 전체반응의 속도는 이온쌍을 거쳐 반응이 진행되는 $k_1 k'_2 [\text{Nu}] / k_{-1}$

Table 2. Rate constants for the reactions of 4-CH₃O-Benzyl bromide with Substituted(Y)-Pyridines in acetonitrile at 50 °C

Sub. (Y)	[Nu][mol/L]	$10^6 k_{\text{obs}}$ (s ⁻¹)	slope $10^3 k_2$ (M ⁻¹ s ⁻¹)	Intercept $10^4 k_1$ (s ⁻¹)	$\frac{k'_2}{k_{-1}}$ (M ⁻¹)	r^2
3-NH ₂	0.01	70.33	54.4	2.56	164	0.999
	0.02	130.5				
	0.04	239.6				
	0.06	349.5				
	0.08	458.8				
	0.10	568.6				
4-CH ₃	0.01	31.66	23.4	3.22	35.0	0.993
	0.02	56.83				
	0.04	114.9				
	0.06	162.9				
	0.08	208.9				
	0.10	257.3				
H	0.01	16.38	13.6	3.08	10.0	0.995
	0.05	80.60				
	0.10	154.9				
	0.15	224.2				
	0.20	290.3				
	0.25	358.2				
	0.30	425.3				
3-Br	0.01	3.600	2.14	2.02	4.13	0.996
	0.05	14.20				
	0.10	27.10				
	0.15	39.55				
	0.20	52.26				
	0.30	76.60				
	0.40	99.40				
	0.50	119.0				

^aCorrelation coefficient.

부분과 정상(normal) S_N2 반응(직접 치환 2분자 반응)이 동시에 일어난다(식 (2)). 이때 $k_1 k'_2 [\text{Nu}] / k_{-1}$ 부분은 $k'_2 [\text{Nu}] / k_{-1}$ 의 비가 1보다 작으므로 $k_{\text{obs}} - k_2 [\text{Nu}]$ 는 친핵체의 고농도에서의 k_1 보다 작게 된다. 그러나, 친핵체의 농도가 충분히 커지면 $k_{-1} \ll k'_2 [\text{Nu}]$ 가 되므로 전체 반응의 속도는 식 (3)과 같이 되어 밀착 이온쌍(intimate ion pair) 중간체를 거치는 S_N1 반응과 정상 S_N2 반응이 함께 진행된다. 식 (1)을 변형하면 식 (4)와 같이 되며

$$(k_{\text{obs}} - k_2 [\text{Nu}])^{-1} = (k_1 k'_2 [\text{Nu}] / k_{-1})^{-1} + k_1^{-1} \quad (4)$$

식 (1)로부터 k_2 를 구하여 $(k_{\text{obs}} - k_2 [\text{Nu}])^{-1}$ 과 $[\text{Nu}]^{-1}$ 을 도시하면 k_1 과 k'_2/k_{-1} 을 구할 수 있다. 3,4- CH_3O -benzyl bromide와 pyridine과의 반응에 대해 식 (1)과 (4)를 적용하여 반응속도 상수들을 구하면 $k_2 = 1.36 \times 10^{-2} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$, $k_1 = 6.85 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$, $k'_2/k_{-1} = 13.3 \text{M}^{-1}$ 이 되며, 이들 상수를 이용하여 식 (1)로부터 구한 속도 상수(k_{cal})와 k_{obs} 를 비교해 보면 $k_{\text{cal}} = 1.01 k_{\text{obs}} - 2.47 \times 10^{-2}$ ($r = 0.9999$)와 같이 좋은 상관성을 나타낸다. 따라서 활성화된 benzyl bromide와 pyridine의 반응은 정상 S_N2 반응과 밀착 이온쌍 중간체를 거치는 반응이 동시에 독립적으로 일어남을 알 수 있다. 한편, 이 식들로부터 구한 k_1 값($6.85 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$)이 Fig. 1의 k_{obs} 와 피리딘의 농도로부터 구한 절편($4.83 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$)보다 큰 값을 가진다. 이는 Fig. 1의 삽에 의해 절편을 구할 때 피리딘의 농도가 0.15~0.30 M의 범위를 취했기 때문에(이 경우 식 (1)과 (4)로부터 구한 k'_2/k_{-1} 이 13.3 M^{-1} 이므로 피리딘의 농도가 0.15~0.3 M의 범위에서는 $k'_2 [\text{Nu}] / k_{-1}$ 의 비가 약 2에서 4 정도이므로 1에 비해 대단히 크지 않다.) $k'_2 [\text{Nu}] / k_{-1}$ 의 항이 k_1 에 영향을 주어 그 절편이 식 (1)과 (4)로부터 구한 k_1 값보다 작아졌다고 생각된다. 같은 방법으로 4- CH_3O -benzyl bromide와 치환 pyridine과의 2분자 반응에 대한 속도상수들을 구하면 Table 2와 같으며 피리딘의 친핵도가 증가하면 k_2 는 증가하나 k_1 은 $2.72 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ (SD=4.71)으로 거의 유사한 값을 나타내었다. 4- CH_3O -benzyl bromide와 치환 pyridine과의 반응에 대해 유사 1차 반응 속도상수를 농도와 도시(Fig. 2)하면 3- NH_2 피리딘의 경우는 그 절편이 k_1 과 비슷하나 이보다 전자 주는 능력이 떨어지는 치환기일수록 그 절편이 0에

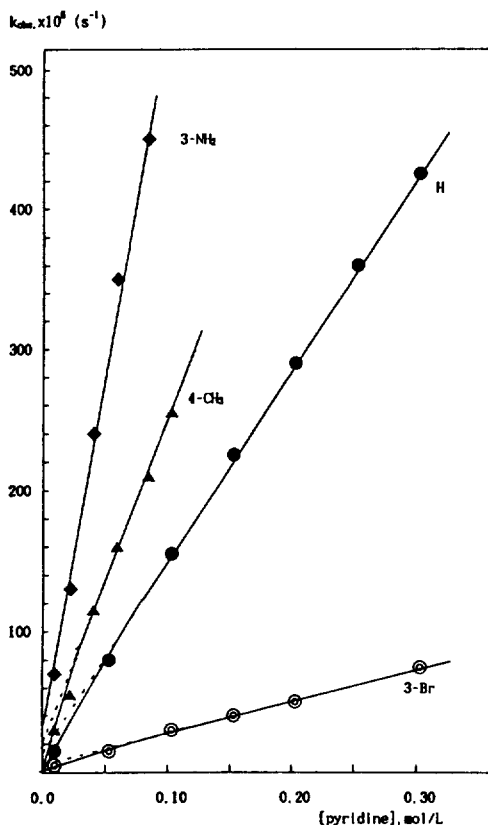


Fig. 2. Plots of pseudo-first order rate constants (k_{obs}) vs. nucleophile concentration for the reaction of *p*- CH_3O -benzyl bromide with (Y)-pyridine in acetonitrile at 50 °C.

가까와진다. 이는 k'_2/k_{-1} 의 값이 작아 전체 반응의 속도가 식 (2)에 의존하는 경향이 크기 때문이라 생각된다.

한편, 치환(Z)-benzyl (X)-arenesulfonate류와 치환(Y)-DMA 및 치환(Y)-pyridine과의 반응은 Table 3과 같이 3,4,5-(CH_3)₃-benzyltosylate와 3,4-(CH_3)₂-benzyltosylate의 경우 k_1 이 12.4와 $6.10 \times 10^{-5} (\text{s}^{-1})$ 로 나타났지만 4- CH_3 -benzyltosylate의 경우는 0이었고 기질의 치환기가 4- CH_3 이고 이탈기의 치환기가 전자주개(*p*- CH_3)에서 전자받개(3-Br) 기로 변하여도 k_1 은 관측되지 않았다. 따라서 치환 벤질 아렌 술포네이트의 경우 기질의 치환기가 4- CH_3 보다 강력한 전자주개인 경우, 정상 S_N2 반응(직접 치환 2분자 반응)과 밀착 이온쌍(intimate ion pair)의 중간체를 거치는 반응이 동시에 일어나며 밀착 이온쌍 중간

Table 3. Pseudo-first order rate constants (k_{obs}) for the reactions of (Z)-Substituted Benzyl (X)-Substituted benzenesulfonates with amines in acetonitrile at 35 °C

Reaction	[Nu][mol/L]	$10^5 k_{obs}$ (s ⁻¹)	slope $10^3 k_2$ (M ⁻¹ s ⁻¹)	Intercept $10^4 k_1$ (s ⁻¹)	$\frac{k_2'}{k_{-1}}$ (M ⁻¹)	r^2
3,4,5-(CH ₃) ₃ -Benzyl-tosylate + DMA	0.004	4.325	8.65	12.4	20.8	0.999
	0.01	10.79				
	0.05	49.64				
	0.10	96.23				
	0.15	138.8				
	0.20	182.9				
	0.25	227.2				
3,4-(CH ₃) ₂ -Benzyl-tosylate + DMA	0.005	3.058	5.12	6.10	17.0	0.999
	0.01	6.012				
	0.05	28.14				
	0.10	55.27				
	0.15	81.26				
	0.20	107.2				
	0.25	133.2				
4-CH ₃ -Benzyltosylate + DMA	0.014	5.153	3.76	0	0	0.999
	0.07	25.80				
	0.15	56.65				
	0.20	73.46				
	0.28	105.6				
4-CH ₃ -Benzyltosylate + 3-CN-Pyridine	0.0879	1.830	0.210	0	0	0.999
	0.1278	2.710				
	0.167	3.527				
	0.252	5.282				
4-CH ₃ -Benzylbrosylate + 3-CN-Pyridine	0.0628	8.035	1.09	0	0	0.992
	0.0992	13.14				
	0.2048	26.43				
	0.2992	33.42				

*Correlation coefficient.

체를 거치는 반응은 이탈기보다 기질의 치환기에 의존함을 알 수 있다. 이상의 결과를 종합해 보면 아세토니트릴 용매에서 치환 (Z)-benzyl bromide류나 치환(Z)-benzyltosylate는 친핵체로 DMA류나 pyridine류를 사용할 경우, 반응은 기질의 치환기가 4-CH₃보다 전자주는 능력이 작거나 같은 경우는 S_N2 메카니즘으로만 반응이 진행되지만 4-CH₃보다 전자주는 능력이 큰 경우는 정상 S_N2 반응 뿐 아니라 밀착 이온쌍 중간체를 거치는 반응이 각각 독립적으로 진행됨을 알 수 있다.

본 연구의 일부는 한국과학재단(KOSEF) '94 한-

일 공동연구의 지원에 의해 수행되었습니다.

인 용 문 헌

1. Baker, J. W.; Nathan, W. W. *J. Chem. Soc.* **1936**, 236.
2. Swain, C. G.; Langsdorf, W. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 2813.
3. (a) Yoh, S. D.; Hong, S. Y.; Lee, D. S. *J. Korean Chem. Soc.* **1969**, 13, 215. (b) Yoh, S. D.; Hong, S. Y. *J. Korean Chem. Soc.* **1969**, 13, 215.
4. Yoh, S. D.; Tsuno, Y.; Fujio, M.; Sawada, M.; Yukawa, Y. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1989**, 7.
5. Kochi, J. K.; Hammond, G. S. *J. Am. Chem. Soc.*

- 1953, 75, 3443.
6. (a) Westy, K. C.; Wascaylo, Z. *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 2500. (b) Young, P. R.; Jencks, W. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3288. (c) Harris, J. M.; Shafer, S. G.; Moffatt, J. R.; Becker, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3289. (d) Brown, H. C.; Ravindranthan, M.; Peter, E. N.; Rao, C. G.; Rho, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5373. (e) Stein, A. R. *Tetrahedron Letters* **1974**, 4145.
7. Huges, E. D.; Ingold, C. K.; Patel, C. S. *J. Chem. Soc.* **1936**, 562.
8. Winstein, S.; Clippinger, E.; Fainberg, A. H.; Robinson, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 2597.
9. (a) Sneen, R. A.; Larsen, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 362. (b) Sneen, R. A.; Larsen, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6031. (c) Sneen, R. A.; Robins, H. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7868. (d) Sneen, R. A.; Bradley, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6975. (e) Sneen, R. A.; Felt, G. R.; Dickason, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 638. (f) Sneen, R. A. *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 46. (g) Raber, D. J.; Harris, J. M.; Hall, R. E.; Schleyer, P. v. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4821. (h) Stein, A. R. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 519. (i) Graczyk, D. J.; Tayler, T. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3255.
10. McLennan, D. J. *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 281.
11. Ballisteri, F. P.; Maccarone, E.; Mamp, A. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3364.
12. (a) Katritzky, A. R.; Musumarra, G.; Sakizadeh, K.; El-Shafie, Sayed M. M.; Jovanovic, B. *Tetrahedron Letters*. **1980**, *21*, 2697. (b) Katritzky, A. R.; Musumarra, G.; Sakizadeh, K. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 3831. (c) Katritzky, A. R.; Musumarra, G. *Chem. Soc. Rev.* **1984**, *13*, 47. (d) Katritzky, A. R.; Brycki, B. *J. Phys. Org. Chem.* **1988**, *1*, 1.
13. Lee, K. A.; Howang, K. T.; Yoh, S. D. *J. Korean Chem. Soc.* **1975**, *19*, 449.
14. Yoh, S. D. *J. Korean Chem. Soc.* **1975**, *19*, 449.
15. Doxsee, K. M.; Feigel, M.; Canary, J. W.; Knobler, C. B.; Cram, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3106.
16. Cheong, D. Y.; Park, J. H.; Kweon, J. M.; Yoh, S. D.; Shim, K. T. *J. Korean Chem. Soc.* **1994**, *38*, 915.
17. Guggenheim, E. A. *Phil. Mag.* **1926**, *2*, 538.
18. Winstein, S.; Robinson, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 169.