

## PVS 유도체에 대한 L-Cysteine의 친핵성 첨가반응에 관한 연구

이기창 · 이광일\* · 윤철훈 · 황성규 · 공승대

명지대학교 화학공학과 · 경기대학교 화학과\*

### A Study on the Nucleophilic Addition Reaction of L-cysteine for PVS

Lee, Ki-Chang · Lee, Kwang-il\* · Yoon, Chul-Hun  
Hwang, Sung-Kwy · Kong, Seung-Dae

*Dept. of chemical engineering, Myong Ji University*

\* *Dept. of chemistry, Kyung Ki University*

(Received Aug., 14, 1995)

#### ABSTRACT

Phenylvinylsulfone derivatives were synthesized by Kirners condensation. The structure of these compounds were ascertained by means of ultraviolet, melting point, IR and <sup>1</sup>H-NMR spectra.

The nucleophilic addition reaction kinetics of L-cysteine for phenylvinylsulfone was investigated by ultraviolet spectrophotometry in 40% EtOH-H<sub>2</sub>O at 25°C. The rate equations which were applied over a wide pH 1.0~13.0 range.

On the basis of general base catalysis and confirmation of addition reaction product, the nucleophilic addition reaction kinetics of L-cysteine for phenylvinylsulfone were measured by the pH change.

From the result of the above caption, a plausible nucleophilic addition reaction mechanism of L-cysteine for phenylvinylsulfone was proposed.

These compounds may be used as the starting materials for the preparation of the engineering plastics or the germicide.

#### I. 서 론

Vinyl sulfone 화합물은 반응성이 매우 커서 최근에는 농약 또는 엔지니어링 플라스틱(EP)의 원료에 많이 활용되고 있는데, 농약으로는 phenylvinyl sulfur를 알킬벤젠설포산나트륨, 알킬페놀에틸렌옥시드축합물 등의 계면활성제에 용해시키거나 또는 활석, 탄산

칼슘 등의 분말과 혼합하여 식물 및 토양의 살균제<sup>1)</sup>로 사용되며, EP로는 diphenylsulfone 유도체와 Bisphenol A를 공중합시켜 내열성, 전기적 특성 및 내식성 등에 우수한 polyphenyl sulfone 중합체<sup>2)</sup>를 합성하여 항공기, 우주산업의 특수재료에 이용된다. 그리고 vinyl sulfone와 아크릴로니트릴 또는 염화비닐 모노머와 공중합시켜 염색성이 향상된 모다아크릴 섬유<sup>3)</sup>로 사용되고 있다.

일반적으로 탄소-탄소 이중결합에 대한 첨가반응은 양이온이 먼저 첨가하는 친전자성 첨가반응이다. 그러나 이중결합 앞에 전자유인성기가 있으면 유발효과와 공명효과에 의해 이중결합의 β-탄소에 부분적인 양전하를 띄게 되어 음이온이 먼저 첨가하는 친핵성 첨가반응, 즉 Michael 반응이 일어난다.<sup>4)</sup> 여기서 흔히 작용하는 친핵제로는 니트로알칸, 니트릴, 케톤의 음이온(또는 착염기), 메르캡탄, Grignard시약, 알코올, 이차아민 등이 있다. 친핵성 첨가로 시작되는 반응은 뒤따르는 반응양식에 따라 여러 생성물이 생기게 된다.<sup>5)</sup>

본 연구에서는 이미 규명된 phenylvinylsulfone[PVS]의 가수분해 반응메카니즘<sup>6)</sup>을 토대로 p-위치에 치환기가 있는 PVS 유도체를 합성하고 넓은 pH 범위에서 PVS에 대한 L-cysteine[LC]의 첨가반응을 측정하여 실험사실을 잘 설명할 수 있는 반응속도식을 유도하고 반응속도에 미치는 pH의 영향, 일반 염기효과 및 최종 생성물의 확인 등으로 PVS유도체에 대한 LC의 친핵성 첨가반응 메카니즘을 제안하였다.

## II. 실험

### 1. PVS 유도체의 합성

PVS유도체의 합성은 친핵체가 방향족고리의 1개의 수소원자와 치환하는 친전자성 치환반응을 이용하여 Kirner<sup>7)</sup>의 합성법에 의하여 티오펜올을 출발물질로 하여, 중간물질인 2-chloroethylphenyl sulfide를 거쳐 2-클로로에탄올과 염화티오펜올을 작용시켜서 다음의 유도체들을 합성하였고 FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, GC, 융점, 비점 측정 장치 등을 이용하여 합성 확인하

였다.

### 1) Phenylvinyl sulfone[ I ]의 합성

10.0mL의 증류수에 티오펜올 5.5g(0.050mole)과 2.0g의 수산화나트륨을 가하고 25°C까지 방치한 후 2-클로로에탄올 4.42g(0.055mole)을 50°C에서 2시간에 걸쳐 천천히 적하시키고 계속하여 2시간 동안 반응시켰다. 반응 후, 분액깔때기에 상하 분리된 반응액을 넣고 무수에테르로 2~3회 씻어 모액에 합쳤다. 모액에 무수황산 나트륨을 가하여 10시간 동안 건조시킨 다음 에테르는 증류시켜 회수하고 남은 2-hydroxyethylphenyl sulfide는 진공증류(b.p 100~105°C/1 mmHg)하였다. 이것에 염화티오펜올 6.1g을 122°C에서 3시간에 걸쳐 적하시키고 동온도에서 2시간 더 방치시켜 2-chloroethylphenyl sulfide를 얻었다. 이 중간생성물을 0~4°C에서 아세트산으로 용해시킨 후 2시간에 걸쳐 30%의 과산화수소 10.0mL를 첨가하여 2시간 더 환류시켰다. 이 때에 2-chloroethyl sulfone의 백색결정을 얻었고, 이것을 에탄올로 재결정하였다. 염화수소를 제거하기 위하여 10.0mL의 벤젠에 용해시킨 4.5g의 2-chloroethylphenyl sulfide에 트리에틸아민 2.5g을 냉동방치 시키면서 30분간 적하시키서 염화수소를 제거하고 ligroin을 가하고서 12시간 동안 냉동방치 했더니 3.17g의 백색결정 상태의 PVS[ I ]을 얻었다. 이것을 벤젠, ligroin 혼합용매(1:1)로 2회 재결정 시켰다.

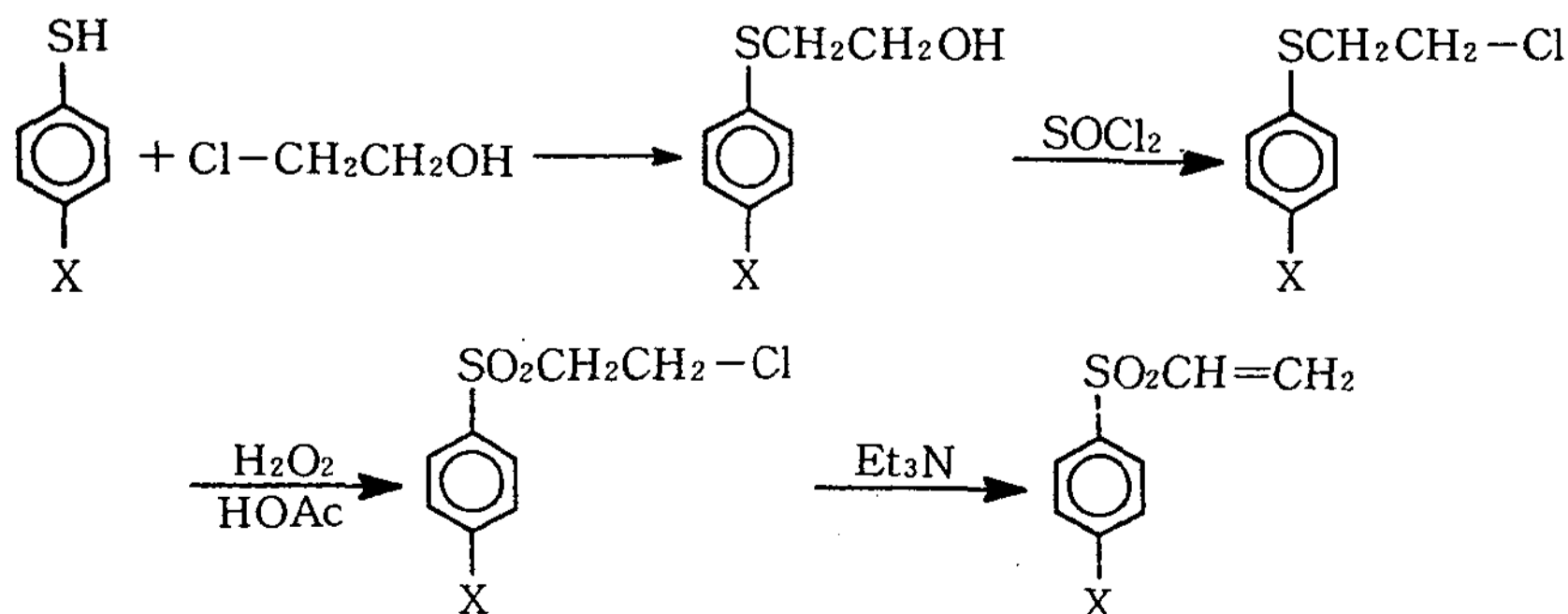
Yield : 86%, mp : 68°C,

UV(MeOH, λ<sub>max</sub>) : 224nm

IR(KBr, cm<sup>-1</sup>) : 1315(s)[S=O],

1145(s)[S=O], 1420(s)[-CH=CH<sub>2</sub>]

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, δ) : 5.9~7.0ppm(-CH=CH<sub>2</sub>),



Scheme 1.

6.8~8.1ppm(Ar)

C, H, S 원소분석(%) : C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>S의 실험치(이론치)

C : 57.3(57.1), H : 4.8(4.8), S : 19.2(19.0)

출발물질을 *p*-methyl, *p*-chloro, *p*-nitrothiophenol로 시작하여 위와 같은 방법으로 4단계로 구분하여 PVS유도체[II]~[IV]들을 합성하였다.

2. 친핵성 첨가반응 속도상수 측정

PVS유도체[I]에 대한 LC의 친핵성 첨가반응속도상수 측정에 사용된 용액은 40% EtOH-H<sub>2</sub>O 혼합용액을 사용하였으며, pH의 조절은 pH 3.0 이하에서는 염산을, pH 4.0~6.0 사이에서는 acetate buffer를, pH 7.0에서는 phosphate buffer를, pH 8.0~10.0 사이에서는 borate-NaOH를, pH 11.0 이상에서는 수산화나트륨을 각각 사용하였다. 또한 모든 반응용액은 염화나트륨을 가하여 이온강도가 0.1이 유지되도록 하였다. 100mL 메스플라스크에 98mL의 완충용액을 넣고, 25°C로 조절된 항온조 속에 담구어 미리 온도평형이 이루어지게 한 다음 2.0×10<sup>-3</sup>M의 PVS유도체[I]의 에탄올용액 1.0mL와 2.0×10<sup>-3</sup>M의 LC의 수용액 1.0mL를 가한 후, 자외선 분광측정법에 의하여 최대 흡수파장(λ<sub>max</sub>)인 224nm에서 시간에 따른 흡광도(A)의 변화, 즉 PVS유도체[I]의 농도변화를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 반응 치수 확인

PVS유도체[I]의 흡광도변화를 2차 반응속도식에 의하여 직접 구한 반응속도 상수와 LC의 농도를 변화시켜 유사 1차반응으로 간접적으로 구한 반응속도 상수를 비교하여 보았다.

pH 12.0에서 PVS의 농도를 2.0×10<sup>-5</sup>M로 하였을 때 흡광도의 logA값을 시간에 대하여 LC의 농도 변화에 따른 유사 1차반응 속도를 플롯하면 직선이 되며 이 직선의 기울기로부터 유사 1차 반응속도 k<sub>obs</sub> = 2.736×10<sup>-5</sup>M<sup>-1</sup>sec<sup>-1</sup>를 구하였다.

한편, pH 12.0에서 PVS[I]과 LC의 처음 농도를 2.0×10<sup>-5</sup>M로 같게 하고, 시간에 따른 흡광도 변화를 측정하고, 흡광도(A)의 역수를 취하여 시간에 따른 변화를 도시하면, Fig. 1과 같이 되며 이 때 직선의 기

울기로부터 구한 2차 반응속도상수 k<sub>obs</sub> = 3.576×10<sup>-5</sup>M<sup>-1</sup>sec<sup>-1</sup>를 구하였다. 따라서 앞서 구한 값과 거의 일치하므로 이 반응이 2차 반응임을 알 수 있었다.

이와 같이 구한 PVS[I]에 대한 LC의 첨가반응의 각 pH에서의 속도상수 값을 Table 1에 나타내었으며 이를 Fig. 2에 플롯하여 나타내었다.

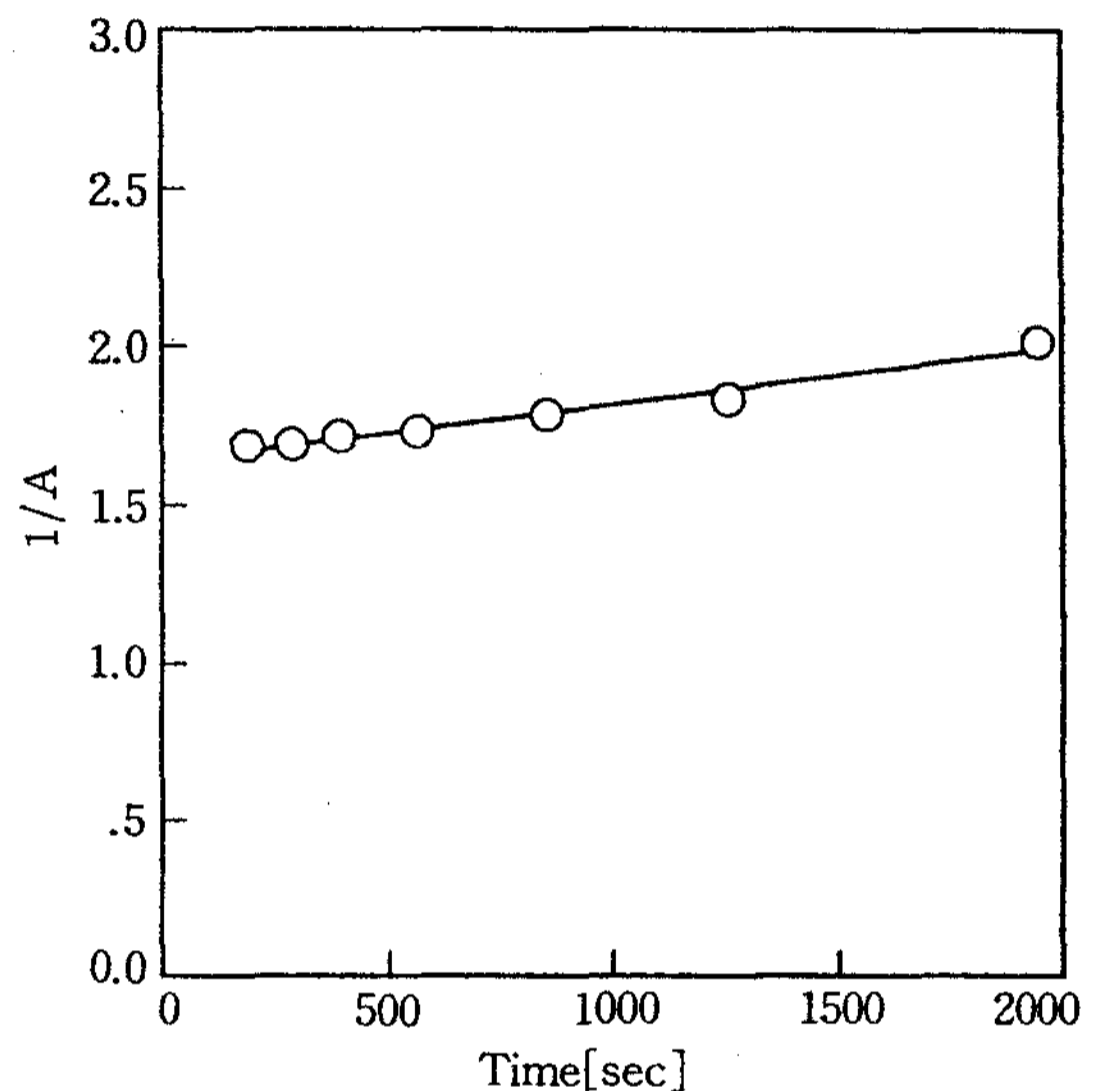


Fig. 1. The plot of 1/A(absorbance) vs. time for the nucleophilic addition of PVS[I] in 40% EtOH-H<sub>2</sub>O at pH 12.0, 25°C.

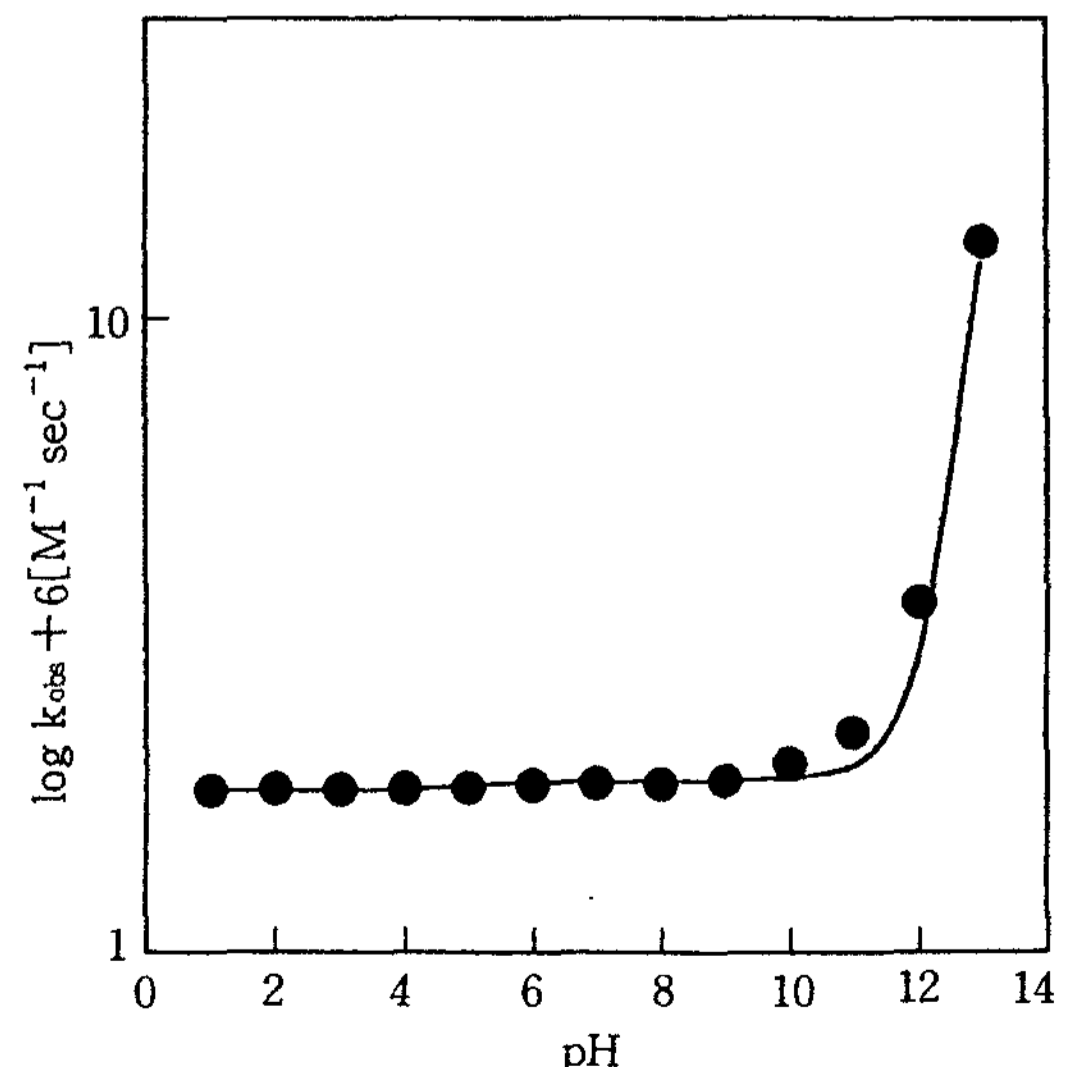


Fig. 2. pH-Rate profile for the nucleophilic addition to PVS[I] in 40% EtOH-H<sub>2</sub>O at various pH 25°C.

2. 일반염기 효과

PVS[ I ]에 대한 LC의 친핵성 첨가반응이 일반염기에 의하여 촉진되는 것을 알아보기 위하여 아세트산과 소듐아세테이트의 농도비를 1:1로 하여, pH 4.78에서 아세테이트 음이온 농도변화에 따른 반응속도상수를 측정하였으며, 이 반응은 일반염기의 영향을 거의 받지 않는다는 것을 알 수 있었다.

3. 친핵성 첨가반응 메카니즘과 반응속도식의 유도

여러 pH에서 측정한 PVS에 대한 LC의 친핵성 첨가반응은 Fig. 1에 나타난 바와 같이 일정한 pH값에서 그 속도가 PVS유도체의 농도와 LC의 농도에 비례하는 2차반응이었다. 또한 pH변화에 따른 전체 반응속도상수는 Fig. 2에서와 같이 pH변화에 따른 전체 반응속도상수는 pH와 무관한 부분과 수산화 이온 [OH<sup>-</sup>]의 농도에 비례하는 두 부분으로 나누어 생각할 수 있다.

$$\text{Rate} = k_{\text{obs}} [\text{PVS}][\text{LC}] = \{k_0 + k^{\text{OH}^-} [\text{OH}^-]\} [\text{PVS}][\text{LC}]$$

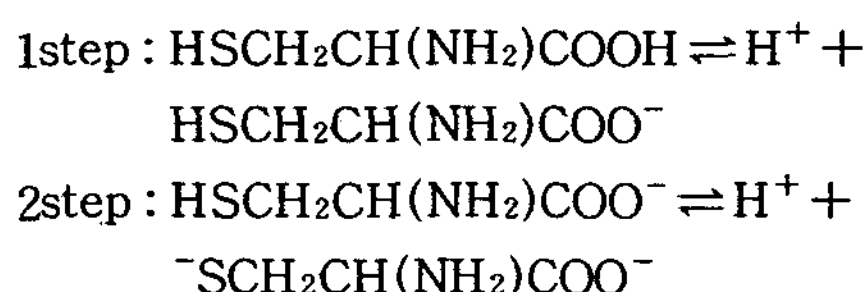
이 때 [PVS][LC]=constant로 놓으면 다음과 같이 된다.

$$k_t = k_0 + k^{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] \dots\dots\dots (1)$$

(1)식에서 k<sup>OH<sup>-</sup></sup>는 수산화이온 농도에 비례하는 부

분으로 염기성 용액에서 음이온이 먼저 첨가되는 이른바 Michael형 첨가반응에 해당되는 부분이고, k<sub>0</sub>는 pH와 무관한 부분을 나타낸다.

한편, thioglycolic acid와 같이 LC는 pH에 따라 해리하므로 넓은 pH영역에서 PVS에 첨가되는 첨가제로써 다음과 같은 화학종을 생각할 수 있다.



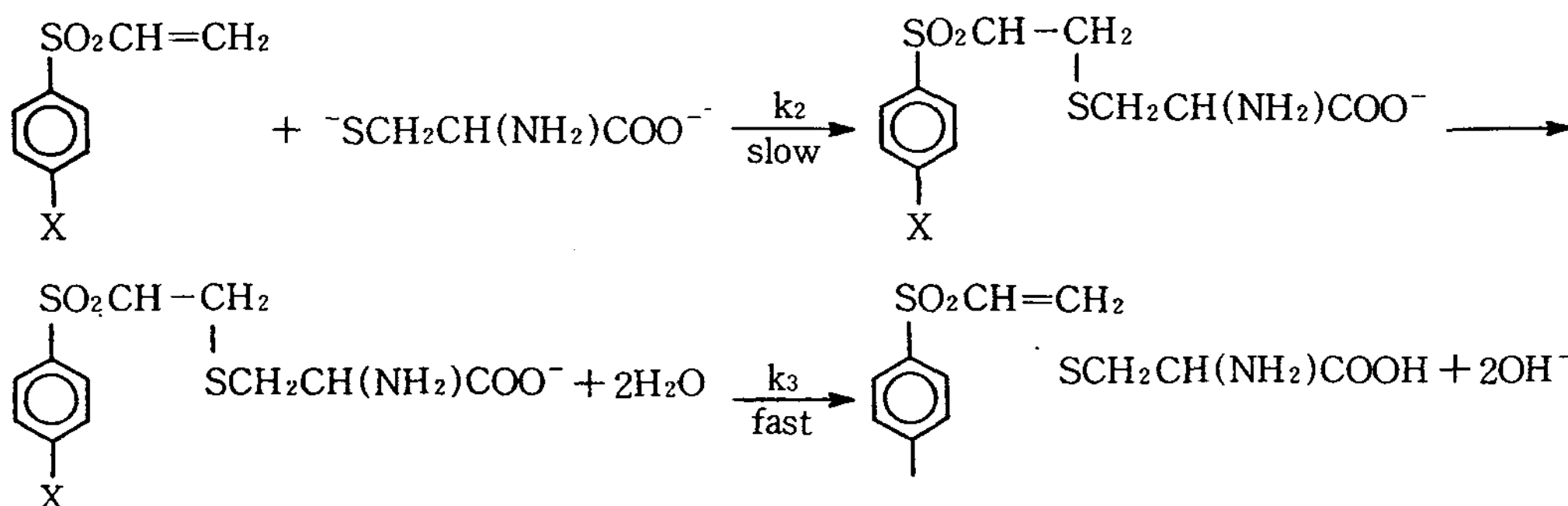
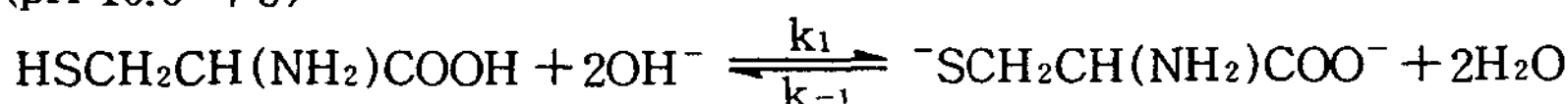
pH 10.0 이상의 높은 pH범위에서는 반응속도가 수산화이온 농도에 비례하는데, 이는 Karash 등<sup>9)</sup>이 설명한 바와 같이 PVS의 탄소-탄소 이중결합에 음이온이 직접 첨가된다고 할 수 있으며, 이 때 주로 <sup>-</sup>SCH<sub>2</sub>CH(NH<sub>2</sub>)COO<sup>-</sup>가 첨가되며, 2차 해리된 ~COO<sup>-</sup>쪽보다는 친핵성이 큰 <sup>-</sup>SCH<sub>2</sub>~쪽으로 첨가되어 다음과 같은 반응메카니즘에 의해 반응이 진행되리라 생각되어진다.

pH 10.0 이상에서의 반응속도 상수는 수산화 이온 농도에 비례하므로 이 반응의 반응속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

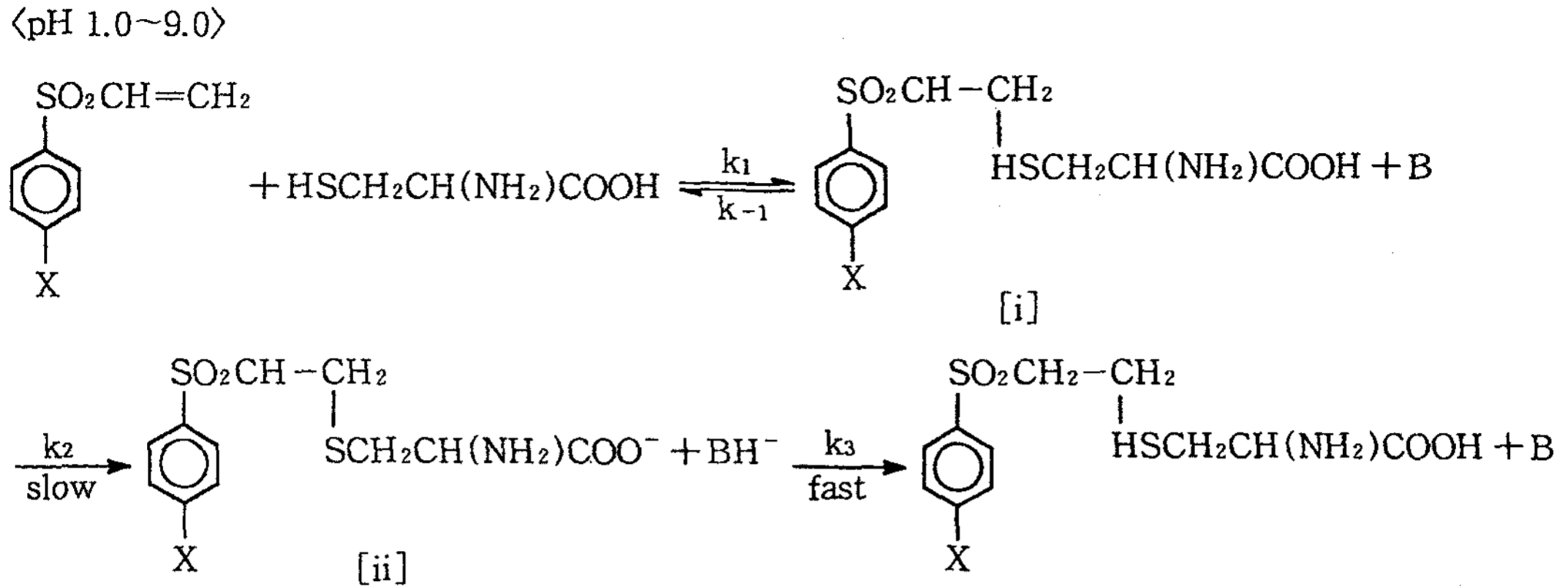
$$\begin{aligned} \text{Rate} &= k_2 [\text{PVS}][\text{LC}], \\ [\text{LC}] &= [^-\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COO}^-] \\ &= k^{\text{OH}^-} [\text{PVS}][\text{OH}^-][\text{LC}] \dots\dots\dots (2) \end{aligned}$$

이 식에서 [PVS][LC]=constant이므로, rate =

<pH 10.0 이상>



Scheme 2.



Scheme 3.

$k^{OH^-}[OH^-]$ 가 되어 수산화이온 농도에 비례하는 Michael형 첨가반응임을 알 수 있었다. 즉, pH 10.0 이상에서 반응속도 상수는 수산화이온 농도에만 비례하므로  $k^{OH^-}$ 의 값은 pH 10.0~pH 13.0에서의 기울기로부터  $k^{OH^-}[OH^-]=1.113 \times 10^{-4}$ 의 값을 얻을 수 있었다.

한편, pH와 무관한 부분에서는 수산화이온 농도에 비례하지 않으므로 그 반응 메카니즘도 다를 것이라 생각된다. PVS에 첨가되는 친핵제로는  $H_2O$ ,  $OH^-$  등을 생각할 수 있으나 대부분 낮은 pH에서는 해리되지 않거나 그 농도가 매우 작고, 첨가속도도 매우 느리므로 무시할 수 있고 대부분  $^-SCH_2CH(NH_2)COOH$ ,  $HSCH_2CH(NH_2)COO^-$ 로 존재한다고 가정하였다. 이때 pH에 따라 농도비는 각각 다르지만 pH 변화에 따라 속도 상수변화가 거의 없으므로 두 물질의 반응성은 거의 비슷하다고 가정하였다. 그러므로 pH에 무관한 부분의 반응메카니즘은 다음과 같이 가정하였다.

위의 메카니즘에서는 PVS에  $HSCH_2CH(NH_2)COOH$ 가 직접 첨가되어 PVS와 평형을 이루어 [i]이 생성된 후, 일반염기에 의하여 제2단계는 느리게 일어나서 [ii]이 생성되며, 이 때 중간체[ii]와 같은 음이온이 양성자를 받아들이는 속도는 빠르므로 제3단계는 빠르게 진행될 것이다. 그러므로 일반염기가 중간정도의 값을 가지므로, 제1, 2단계가 전체 반응속도 결정단계에 영향을 줄 것이다. 그러나 [i]과 같은 쌍극성 이온을 분리하여 확인할 수는 없었지만 vinyl pyridine에 대한 티오우레아의 반응에서 분리된 바 있고, 산성

용액에서  $\beta$ -nitrostyrene의 가수분해 반응<sup>8,9)</sup>에서도 이와 같은 가정을 통하여 실험결과를 설명한 바 있다.

한편, 쌍극성이온인 중간체[i]은 매우 불안정하며 반응 중 농도는 변하지 않고 미량 존재한다면 [i]에 steady-state approximation을 적용할 수 있으며, 이때 측정할 수 있는 apparent rate constant( $k_0$ )는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{Rate} &= k_0[PVS][LC] \\ &= k_1[PVS][LC] - k_{-1}[i] \\ &= k_2[i][B] \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

여기서  $[PVS-LC-H_2O]^* = [i]$ 이므로

$$\frac{d[i]}{dt} = 0 = k_1[PVS][LC] - [k_{-1}[i] + k_2^B[i] \Sigma[B]]$$

$$\text{그러므로 } [i] = \frac{k_1[PVS][LC]}{k_{-1} + k_2^B \Sigma[B]} \dots\dots\dots (4)$$

그러므로 식(3)과 (4)에서

$$\begin{aligned} \text{Rate} &= \frac{k_1 \cdot k_2[PVS][LC] \Sigma[B]}{k_{-1} + k_2 \Sigma[B]} \\ &= k_0[PVS][LC] \end{aligned}$$

이 식을  $k_0$ 에 대하여 정리하면

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

산성에서는 촉매작용을 하는 general base로서,  $H_2O$ 와 수산화이온을 생각할 수 있다.

그러므로 식(5)는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{1}{k_0} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{(k_1/k_2) \cdot \{k_2^{H_2O} [H_2O] + k_2^{OH^-} [OH]\}} \dots\dots\dots (6)$$

pH 3.0 이하에서는 general base로서 수산화이온 농도는 무시할 수 있을 만큼 작으므로 식(6)은 식(7)과 같이 쓸 수 있으며 각 항을 구성하는 속도상수는 실험적으로 구할 수 있다.

$$\frac{1}{k_0} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{(k_1/k_{-1}) \cdot \{k_2^{H_2O} [H_2O]\}} \dots\dots\dots (7)$$

식(5)에서 general base의 농도가 커지면  $k_0$ 는 극대값  $k_1$ 을 취하게 되는데  $k_0$ 의 극대값  $k_1$ 은 Fig. 3에 나타난 것과 같이 pH 9.0의 속도상수 값인  $1.873 \times 10^{-6} M^{-1} sec^{-1}$ 이 된다.

pH 3.0 이하에서는 수산화이온의 촉매작용은 무시할 수 있으므로  $k_0$ 로서 pH 1.0에서의  $k_{obs} = 1.813 \times 10^{-6} M^{-1} sec^{-1}$ 을 식(7)에 대입하면서  $k_1/k_{-1} \cdot \{k_2^{H_2O} [H_2O]\} = 5.660 \times 10^{-5}$ 의 값을 얻었다.

한편, 수산화이온 농도가 비교적 크다면 general base로서 촉매작용을 무시할 수 없다.

그러므로 식(6)의  $k_1/k_{-1} \cdot \{k_2^{OH^-} [OH^-]\}$ 를 구하려면, pH 5.0에서  $k_{obs} = 1.825 \times 10^{-6} M^{-1} sec^{-1}$ ,  $k_1 = 1.873 \times 10^{-6}$ ,  $k_1/k_{-1} \cdot \{k_2^{H_2O} [H_2O]\} = 5.660 \times 10^{-5}$  및 pH 5.0에서의 수산화이온 농도  $[OH^-] = 10^{-9} M^{-1}$ 을 식(6)에 대입하여  $k_1/k_{-1} \cdot k_2^{OH^-} = 7.121 \times 10^4$ 을 얻었다.

위에서 얻은 모든 상수를 다시 식(6)에 대입하여 정리하면  $k_0$ 는 다음과 같이 된다.

$$k_0 = \frac{1.060 \times 10^{-10} + 1.330 \times 10^{-1} [OH]^-}{5.847 \times 10^{-5} + 7.121 \times 10^4 [OH]^-}$$

위에서 구한  $k_0$ ,  $k^{OH^-}$ 를 다시 식(1)에 대입하여 정리하면

$$k_t = \frac{1.060 \times 10^{-10} + 1.330 \times 10^{-1} [OH]^-}{5.847 \times 10^{-5} + 7.121 \times 10^4 [OH]^-} + 1.113 \times 10^{-4} [OH]^- \dots\dots\dots (8)$$

로 나타낼 수 있다.

4. 첨가 생성물 확인

PVS유도체[ I ] 1.69g(0.01M)을 에탄올 30mL에

Table 1. The rate constants for the nucleophilic addition of LC for PVS in 40% EtOH-H<sub>2</sub>O at various pH & 25°C

pH	$k_t [M^{-1} \cdot sec^{-1}]$	
	-H	
	$k_{obs}$	$k_{cal}$
1.0	$1.813 \times 10^{-6}$	$1.813 \times 10^{-6}$
2.0	$1.821 \times 10^{-6}$	$1.813 \times 10^{-6}$
3.0	$1.818 \times 10^{-6}$	$1.814 \times 10^{-6}$
4.0	$1.822 \times 10^{-6}$	$1.819 \times 10^{-6}$
5.0	$1.825 \times 10^{-6}$	$1.843 \times 10^{-6}$
6.0	$1.843 \times 10^{-6}$	$1.864 \times 10^{-6}$
7.0	$1.852 \times 10^{-6}$	$1.867 \times 10^{-6}$
8.0	$1.847 \times 10^{-6}$	$1.868 \times 10^{-6}$
9.0	$1.873 \times 10^{-6}$	$1.869 \times 10^{-6}$
10.0	$1.986 \times 10^{-6}$	$1.879 \times 10^{-6}$
11.0	$2.224 \times 10^{-6}$	$1.979 \times 10^{-6}$
12.0	$3.576 \times 10^{-6}$	$2.981 \times 10^{-6}$
13.0	$1.328 \times 10^{-5}$	$1.310 \times 10^{-5}$

용해시키고 NaOH 0.05g을 가하여 혼합물을 교반하면서 25°C로 유지하였다. 별도로 LC 1.84g(0.02M)을 에탄올 10mL에 용해시키고, 이 용액에 위에서 제조한 혼합물을 분액깔대기로 약 1시간에 걸쳐 적하하면서 약 20시간 정도 교반하였다. 후에 이 용액을 0°C icebath에서 약 192시간 동안 방치하여 생긴 침전물을 여과한 다음 에탄올로 재결정하여 PVS-β-LC의 흰색 결정 0.8g을 얻었다.

PVS-β-LC의 IR 스펙트럼에서 PVS[ I ]에 있던  $1,420 cm^{-1}$ 의 vinyl group과  $3,080 cm^{-1}$ 의  $=CH_2-$ 가 각각 소멸되었다. 또한  $1,590 cm^{-1}$ 과  $2,925 cm^{-1}$ 에서  $-NH_2$ 의 in-plane 굽힘진동과  $-CH_2$ 가 새로이 나타났고,  $2,550 cm^{-1}$ 에서 LC에 나타나는  $-SH$  및  $2,500 \sim 3,000 cm^{-1}$ 에서  $-COOH$ 가 나타남을 미루어 첨가반응 생성물을 확인할 수 있었다.

IV. 결 론

티오페놀을 출발물질로 하여 친전자성 치환반응으로 중간생성물인 ethylphenyl sulfide을 합성하고 2-클로로에탄올과 염화티오페놀을 반응시켜 phenylvinyl

sulfone유도체[ I ]~[ IV ]을 합성하였다. PVS[ I ]에 LC를 첨가반응시켜 각각의 pH에 따른 첨가반응속도 상수를 구하고, 일반염기효과 등을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 자외선 분광광도법에 의하여 각각의 pH에서의 첨가반응 속도상수로부터 구한 전체 반응속도식의 계산값과 실험값은 2차반응식으로 서로 잘 일치하고 있었다.

2. 첨가반응속도식, 일반염기효과 등으로부터 이 반응은 친핵성 첨가반응인 Michael 반응임을 확인하였으며, 또한 그 반응메카니즘을 규명하였다.

## 문 헌

1. Paul C. Aichenegg, United States Patent, 3,144,383, Aug. 11(1964).
2. Christian F. Horn, United States Patent, 3,235,535, Fed. 15(1966).
3. Paul C. Aichenegg, United States Patent, 3,242,041, Mar. 22(1966).
4. A. Michael, *J. Prakt. Chem.*, **35**, 251(1887).
5. S. Patai and Z. Rappoport, Chap. 8, John Wiley & Sons, New York(1964).
6. H. Esterbauer and M. Scholz, *Tetrahedron*, **32**, 285(1976).
7. W. R. Kirner and G. H. Richter., *J. Chem. Soc.*, **51**, 3409(1929).
8. Paolo De Maria and Adamo Fini, *J. C. S. Perkin II*, 1773(1973).
9. M. S. Karash and C. F. Fuch, *J. Org. Chem.*, **13**, 97(1948).
10. T. R. Kim and T. I. Crowell, *J. Org. Chem.*, **95**, 6781(1973).
11. W. R. Kirner, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 3409(1929).
12. L. Bauer and T. L. Welsh, *J. Org. Chem.*, **26**, 1443(1961).
13. L. Bauer and L. A. Gardella, *J. Org. Chem.*, **26**, 82(1961).