

S-Phenyl-S-vinyl-N-p-tosylsulfilimine 유도체에 대한 Thioglycolic Acid의 친핵성 첨가반응에 관한 반응속도론적 연구

金泰麟* · 韓萬昭[†] · 卞相滿[‡]

고려대학교 화학과

[†]대전대학교 화학과

[‡]부경대학교 화학과

(1996. 4. 26 접수)

Kinetic Studies on the Nucleophilic Addition of Thioglycolic Acid to S-Phenyl-S-vinyl-N-p-tosylsulfilimine Derivatives

Tae Rin Kim*, Man So Han[†], and Sang Yong Pyun[‡]

Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea

[†]Department of Chemistry, Daejin University, Pocheon 487-800, Korea

[‡]Department of Chemistry, Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea

(Received April 26, 1996)

요 약. Vinylsulfilimine(VSI) 유도체(*p*-OCH₃, H, *p*-Cl 및 *p*-Br)에 대한 thioglycolic acid의 친핵성 첨가반응속도를 자외선 분광법으로 측정하여 넓은 pH 범위에서 적용될 수 있는 속도식을 구하였다. pH에 따른 속도상수의 변화, general base 및 치환기 효과 등을 바탕으로 반응 메커니즘을 제안하였다. 즉 pH 3.0 이하에서는 sulfilimine의 질소에 양성자가 먼저 첨가된 다음 중성 thioglycolic acid 분자가 탄소 이중결합에 첨가되고, pH 3.0~9.0 영역에서는 thioglycolic acid의 중성분자와 음이온의 첨가가 경쟁적으로 일어나며, pH 9.0 이상에서는 황화 음이온이 첨가되는 전형적인 Michael type의 반응이 진행됨을 알았다.

ABSTRACT. The rate constants for the nucleophilic addition reactions of thioglycolic acid to vinylsulfilimine(VSI) derivatives(*p*-OCH₃, H, *p*-Cl and *p*-Br) were determined by an ultraviolet spectrophotometric method, and rate equations which can be applied over a wide pH range were obtained. On the basis of rate equation, general base catalysis and substituent effect, a plausible addition reaction mechanism was proposed: Below pH 3.0, the reaction was proceeded via the addition of neutral molecule to carbon-carbon double bond after protonation at the nitrogen atom of the sulfilimine, and in the pH range of 3.0 to 9.0, the neutral molecule and its anion attacked to carbon-carbon double bond competitively. Above pH 9.0, sulfide anion added to the double bond (Michael type addition).

서 론

탄소-탄소 이중결합에 대한 첨가반응은 보통 친전자성 첨가반응이다. 그러나 이중결합 옆에 전자를 끄는기가 있으면 친핵체가 먼저 첨가되는 친핵성 첨가반응 즉 Michael 반응이 일어난다.¹ 또한, 이 반응에서의 반응성은 친핵체의 염기도와 탄소-탄소 이중결합의 극성에 달려 있으며 일반적으로 폴라할

로올레핀, 니트릴, 에스테르 및 케톤순으로 반응성이 증가하는 것으로 알려져 있다.² Esterbauer 등^{3,4}은 α,β-불포화 알데히드와 cysteine과의 반응에서 2분자 cysteine이 첨가되어 thiazoline이 생성된다는 사실을 밝혔고, α,β-불포화 카르보닐 화합물과 glutathion 사이의 반응을 반응속도론적으로 연구한 결과 정반응은 이차반응이며 첨가생성물이 분해되는 역반응은

일차반응임을 알았다. Kim 등⁵은 탄소-탄소 이중결합에 대한 mercaptan의 친핵성 첨가반응을 반응속도론적으로 연구하여 염기성 용액에서 뿐만 아니라 잘 알려져 있지 않은 산성 용액에서의 복잡한 메카니즘도 정량적으로 설명하였다. 또한, Bernasconi 등⁶의 benzylidene Meldrums acid와 piperidine, morpholine과의 반응, 그리고 최근에는 stilbene에 대한 thiol류의 반응⁷ 및 기타 activated double bond에 대한 친핵성 첨가반응 등 일련의 반응속도론적 연구결과가 보고되었다. 위 예는 모두 탄소-탄소 이중결합에 대한 Michael형 반응이라는 점에 공통점이 있으나 황-질소 이중결합을 가진 vinylsulfilimine에 대한 Michael형 반응에 관한 연구는 잘 되어 있지 않다. 이와 같은 RR'S=N-R" 구조식을 갖는 sulfilimine은 Nicolet 등^{8a,8b}에 의하여 오래 전에 합성되었으며 이 화합물은 항우울제,^{8b} 이노제,⁹ 제초제¹⁰ 및 종양치료제¹¹ 등으로 사용되고 있어 응용면에서 중요하다.

Kim 등¹²은 Vinylsulfilimine의 가수분해 반응과 thiol 친핵체의 첨가물을 분리 확인하였다. 또한, Yamamoto¹³는 vinylsulfilimine에 Grignard 시약인 phenylmagnesium bromide을 반응시켜 phenyl strylsulfide와 tosylamide가 생성됨을 밝혔다.

위와 같이 vinylsulfilimine은 넓은 응용면이 있음에도 불구하고 그것의 화학반응은 잘 규명되어 있지 않다. 본 연구에서는 vinylsulfilimine 유도체에 대한 thioglycolic acid의 친핵성 첨가반응속도를 자외선 분광법으로 측정하여 반응속도에 미치는 pH 영향, general base catalysis, 치환기 효과 및 첨가생성물의 확인 등을 고려하여 반응메카니즘을 규명하고자 한다.

실 험

기기 및 시약. 반응속도측정에 사용한 vinylsulfilimine 유도체(VSD)는 Verheijen^{14a}과 Ishida^{14b} 등의 방법에 의해 합성하였다. 또한, 용액은 pH 3.0 이하에서는 HCl를, pH 3.5~6.0 사이에서는 acetate buffer를, pH 7.0에서는 phosphate buffer를, pH 8.0~10.0에서는 boric acid와 NaOH를 사용하여 만들었고, pH 11.0 이상에서는 NaOH만을 사용하였으며, 모든 완충용액은 NaCl을 가하여 이온세기가 0.1이

되도록 하였다.

반응속도는 100 mL 메스플라스크에 완충용액 98 mL을 넣고 25 °C 항온조에 담겨서 미리 25 °C가 되게 한 다음 여기에 2.5×10^{-3} M VSI 메탄올 용액 1 mL와 2.5×10^{-3} M thioglycolic acid 수용액 1 mL을 가하여 각각의 농도가 2.5×10^{-5} M이 되게 한 다음 시간에 따른 VSI 유도체의 농도 변화 즉 흡광도의 변화를 최대흡수파장, λ_{\max} (H; 243, *p*-OCH₃; 238, *p*-Cl; 237, *p*-Br; 238 nm)에서 자외선 분광기(Hewlett Packard 8452 A Diode Array Spectrophotometer)로 측정하였다.

첨가생성물의 확인. 첨가반응 생성물을 확인하기 위하여 S-phenyl-S-vinyl-N-*p*-tosylsulfilimine에 thioglycolic acid를 가하여 반응속도 측정시와 같은 조건에서 5일간 반응시켰다. Methylene chloride로 추출하여 감압하에서 제거한 후 ethyl acetate을 가하여 0 °C 이하에서 3일간 방치하여 백색결정을 얻었다. 이 결정을 확인한 결과 첨가 생성물은 S-[2-(S-phenyl-N-*p*-tosylsulfilimide)ethyl]thioglycolic acid임을 알았다. mp 93 °C; IR(KBr, cm⁻¹): 2450~3400(OH), 1700(C=O), 1085(S=N); ¹H NMR(CDCl₃, δ) 2.35(s, 3H, CH₃), 3.15(s, 2H, SCH₂), 3.20~3.65(m, 4H, CH₂-CH₂), 7.15~7.90(m, 9H, phenyl); 원소분석(C₁₇H₁₉NO₂S₂; 이론값 C, 51.37, H, 4.82, N, 3.52%; 실측값 C, 51.24, H, 4.82, N, 3.51%)

결과 및 고찰

반응차수 결정과 반응속도상수 측정. 이 반응의 반응차수를 결정하기 위하여 시간에 따른 VSI의 농도변화를 이차반응 속도식에 대입하여 직접 구한 반응속도상수와 thioglycolic acid의 농도를 변화시키면서 유사일차반응으로 간접적으로 구한 반응속도상수를 비교하여 보았다. 한 예로 pH 4.0에서 VSI의 농도를 일정하게 하고 thioglycolic acid의 농도를 변화시켜 구한 유사 일차반응속도 상수를 thioglycolic acid의 농도에 대해 그려본 결과 직선이 되며 이 직선의 기울기 $k=3.1 \times 10^{-2}(\text{M}^{-1}\text{sec}^{-1})$ 가 이 반응의 이차반응 속도상수가 될 것이다. 한편, VSI과 thioglycolic acid의 초기 농도를 같게 하고 시간에 따른 VSI 농도변화의 역수를 도시하여(Fig. 1) 기울기에서 구한 이차반응 속도상수 $k_1=3.2 \times 10^{-2}$

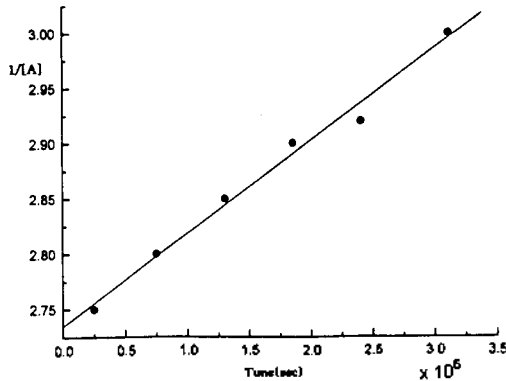


Fig. 1. Plot of 1/A of vinylsulfilimine vs. time at pH 4.0 and 25 °C.

Table 1. Rate constants for the addition reaction of thioglycolic acid to vinyl-sulfilimine at various pH and 25 °C

pH	Buffer solution	$k_i(M^{-1}sec^{-1})$	
		obsd(10^{-2})	calcd(10^{-2})
1.0	HCl	11.62	11.62
2.0	HCl	6.00	3.84
3.0	HCl	3.68	3.06
4.0	HOAc+NaOAc	3.15	2.98
5.0	HOAc+NaOAc	3.07	2.97
6.0	HOAc+NaOAc	2.99	2.97
7.0	KH ₂ PO ₄ +K ₂ HPO ₄	2.90	2.97
8.0	H ₃ BO ₃ +NaOH	2.99	2.97
9.0	H ₃ BO ₃ +NaOH	2.89	2.97
10.0	H ₃ BO ₃ +NaOH	3.76	3.05
11.0	NaOH	5.76	3.80
12.0	NaOH	11.27	11.25

($M^{-1}sec^{-1}$)는 앞서 구한 이차반응 속도상수와 잘 일치하므로 이 반응이 이차 반응을 알았다. 위와 같은 방법으로 넓은 pH 범위에서 두 반응물의 초기농도를 같게 하여 구한 첨가반응속도 상수값 k_{obsd} 을 Table 1에 실었으며 이 k_{obsd} 값의 log값을 넓은 pH 범위에 대해 그린 결과는 Fig. 2와 같다. 이때 k_{calcd} 값은 후술할 식 (10)식에 의해 계산된 값이다. Table 2는 같은 방법으로 VSI 유도체에 대한 thioglycolic acid의 첨가반응 속도상수를 넓은 pH 범위에서 구한 것이다.

일반염기 효과. 이 반응이 general base에 의해 촉진되는지 알기 위해 CH_3COOH 와 CH_3COONa 의

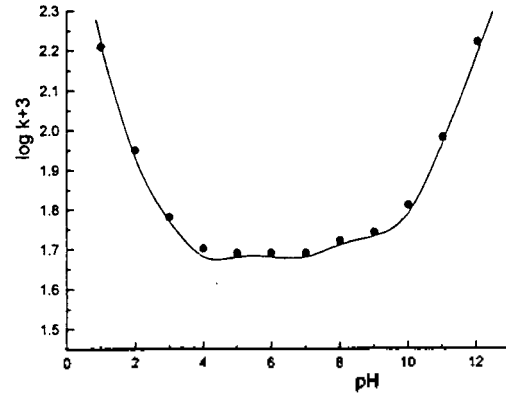


Fig. 2. pH-rate profile for the addition reaction of thioglycolic acid to vinylsulfilimine at 25 °C. Circles are experimental points and solid line is drawn according to equation (10).

Table 2. The rate constants for the addition reaction of thioglycolic acid to vinylsulfilimine derivatives at various pH and 25 °C

pH	$k_{iobsd}(M^{-1}sec^{-1}) \times 10^{-2}$		
	<i>p</i> -OCH ₃	<i>p</i> -Cl	<i>p</i> -Br
1.0	7.86	16.24	22.87
2.0	3.23	8.85	9.97
3.0	2.29	6.00	8.41
4.0	1.77	4.95	5.52
5.0	1.81	4.84	5.88
6.0	1.83	4.88	5.78
7.0	1.81	4.86	5.76
8.0	1.85	5.21	6.00
9.0	2.03	5.49	6.91
10.0	2.51	6.48	8.15
11.0	3.21	9.45	10.25
12.0	7.57	16.68	19.60

농도비를 1:1로 하여(pH=4.78) acetate 이온의 농도 변화에 따른 반응속도 상수를 측정된 결과는 Table 3과 Fig. 3에 나타내었다. 이 결과에서 보는 바와 같이 이 반응은 general base에 영향을 받지 않음을 알 수 있다.

치환기 효과. 반응속도에 미치는 치환기의 영향을 고찰하기 위해 pH 1.0, 6.0 및 11.0에서 vinylsulfilimine 유도체에 대한 thioglycolic acid의 log k_{obsd} 값을 Hammett의 σ 값에 대해 그려본 결과는 Fig. 4와 같다. 이 직선의 기울기로부터 ρ 값을 구한 결과 pH

Table 3. Rate constants of addition reaction of thioglycolic acid to vinylsulfilimine with the change of concentration of general base at pH 4.78 and 25 °C

[CH ₃ COO ⁻] M	k _t (obsd)(M ⁻¹ sec ⁻¹)
0.01	2.32 × 10 ⁻²
0.05	2.34 × 10 ⁻²
0.07	2.38 × 10 ⁻²
0.10	2.34 × 10 ⁻²
0.20	2.31 × 10 ⁻²
0.30	2.34 × 10 ⁻²

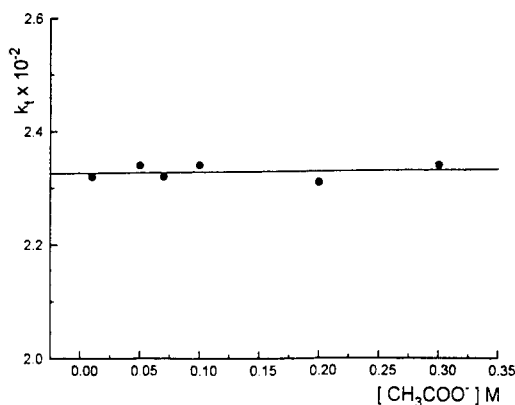


Fig. 3. Plot of rate constants vs. concentrations of acetate ion at pH 4.78 and 25 °C.

1.0에서 0.78($r=0.945$), pH 6.0에서 0.94($r=0.990$) 및 pH 11.0에서 0.97($r=0.998$)를 얻었다. 따라서 이 반응은 전자를 끄는기에 의해 촉진됨을 알 수 있다.

반응속도식과 반응메카니즘. 친핵체인 thioglycolic acid는 pH에 따라 다음과 같이 해리되므로 넓은 pH 영역에서 vinylsulfilimine 유도체에 첨가될 수 있는 친핵체의 종류로는 HSCH₂COOH, HSCH₂COO⁻ 및 ⁻SCH₂COO⁻ 등 세 가지 화학종을 생각할 수 있다. 이 화학종들의 산해리 상수는 각각 $K_1=2.10 \times 10^{-4}$ 과 $K_2=2.10 \times 10^{-11}$ 값을 갖는다. 또 다른 첨가되는 화학종으로는 HSCH₂COO⁻ ⇌ ⁻SCH₂COOH와 같은 평형계에서 존재할 수 있는 ⁻SCH₂COOH도 생각할 수도 있겠으나 RSH와 RCOOH는 대략 10⁻¹¹ 값과 10⁻⁴의 큰 차이가 나는 산해리 상수값을 갖기 때문에 ⁻SCH₂COOH의 농도는 매우 작을 것이므로 이 화학종의 존재는 무시해도 좋을 것이다.

첨가반응속도는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 pH에

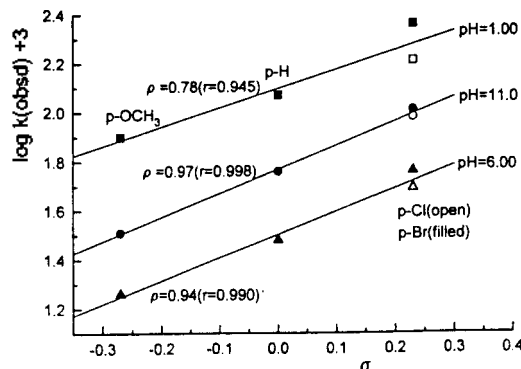
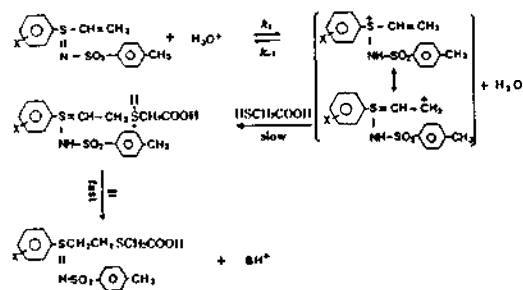


Fig. 4. Hammett plots for the addition reactions of thioglycolic acid to vinylsulfilimine derivatives at pH 1.0, 6.0 and 11.0.

따라 세 부분으로 나누어 생각할 수 있다. 즉 pH 3.0 이하에서는 hydronium 이온 농도에 비례하며 pH 4.0~9.0 사이에서는 pH에 무관하게 거의 일정한 값을 가지며 pH 9.0 이상에서는 hydroxide 이온의 농도에 비례함을 알 수 있다. 비교적 낮은 pH에서 첨가되는 친핵체로는 HSCH₂COOH, HSCH₂COO⁻, H₂O 및 OH⁻ 등을 고려할 수 있으나 낮은 pH에서는 OH⁻ 농도를 무시할 수 있고 H₂O가 첨가되는 속도는 매우 느리므로 고려하지 않아도 된다.¹⁵ 또한, pH 1.0~3.0 사이에서는 HSCH₂COO⁻에 비해 HSCH₂COOH가 매우 클 것이므로 중성분자와의 반응만을 고려하여 메카니즘을 제안할 것이다. 따라서 비교적 낮은 pH에서의 hydronium 이온 농도에 비례하는 경우에는 치환기 및 일반 염기효과 등을 고려하여 vinylsulfilimine의 질소에 먼저 양성자 첨가가 일어난 다음 친핵체가 이중결합 탄소에 첨가되는 다음과 같은 메카니즘에 의해 반응이 진행된다고 생각할 수 있다.



비교적 낮은 pH에서는 general base에 의해 반

용속도가 촉진되지 않으므로 위 반응의 마지막 단계는 반응속도 결정단계가 아니며, 1단계의 양성자 첨가는 전자 주는기에 의해 평형상수가 커질 것이며, 친핵체가 첨가되는 2단계는 전자 끄는기에 의해 반응이 촉진될 것이다. 만약 속도결정단계가 1단계라면 ρ 가 음의 값을 가질 것이며, 2단계가 속도 결정단계라면 ρ 가 양의 값을 가질 것으로 생각된다. 그러므로 산성에서 치환기 효과에 의한 ρ 값이 양의 값 ($\rho=0.78$)을 가지므로 2단계가 속도결정단계임을 알 수 있다.

이 반응은 친핵체와 기질에 각각 1차 반응이며 반응속도는 H_3O^+ 이온 농도에 비례한다. 따라서 낮은 pH에서 속도식은 다음 식 (1)과 같다.

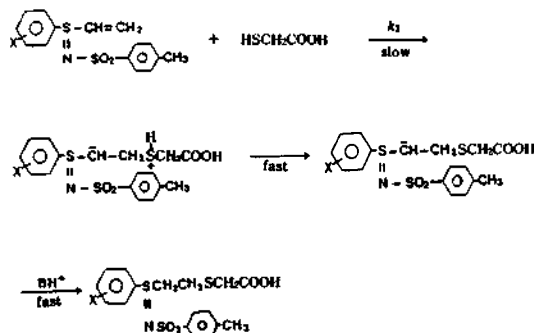
$$\text{Rate} = k_H [H_3O^+] [RSH]_T [VSI] \quad (1)$$

식 (1)에서 $[RSH]_T$ 는 친핵체 전체량이며 k_H 는 hydronium 이온 농도에 비례하는 속도상수이다.

따라서 낮은 pH에서 직접 측정할 수 있는 반응 속도상수 즉 k_{obsd} 는 다음과 같다.

$$k_{obsd} = k_H [H_3O^+] \quad (2)$$

중성 영역에서는 $HSCH_2OOH$ 와 $HSCH_2COO^-$ 친핵체가 주로 존재하나 pH가 알카리쪽으로 갈수록 두 친핵체의 비는 크게 변하여도 첨가반응 속도가 큰 변화가 없다는 것은 두 친핵체의 첨가속도는 거의 같음을 의미한다. 즉 카르복실기쪽이 친핵체로 작용하는 것이 아니라 thiol 쪽이 첨가됨을 알 수 있으며 이것은 황이 산소보다 친핵성이 큰 사실과 잘 일치한다. 중성영역에서 첨가반응 속도상수 k_0 는 친핵체와 중성 분자와의 반응을 고려하여 다음과 같은 메



카니즘을 가정하였다.

중성 영역에서는 1단계가 전자 끄는기에 의해 반응이 촉진되며, ρ 값이 0보다 크므로($\rho=0.94$) 1단계가 속도결정 단계가 될 것이다.

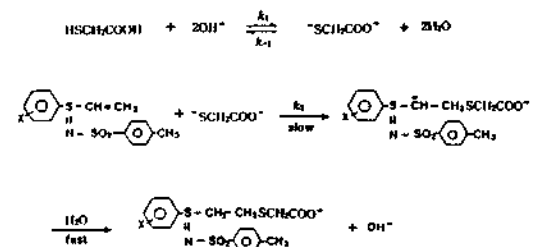
따라서 위 반응의 속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{Rate} = k_0 [RSH] [VSI] \quad (3)$$

식 (3)에서 k_0 는 pH에 무관한 반응속도 상수값이다. 따라서 직접 측정할 수 있는 k_{obsd} 는 다음과 같다.

$$k_{obsd} = k_0 \quad (4)$$

한편, 높은 pH에서 첨가반응 속도상수 k 는 hydroxide 이온 농도에 비례하며 친핵체는 주로 $^-SCH_2COO^-$ 로 존재할 것이다. 이때 첨가반응은 $^-COO^-$ 쪽보다는 친핵성이 큰 $^-S^-$ 쪽이 첨가되어¹⁶ 다음과 같은 메카니즘에 의해 반응이 진행된다고 생각된다.



위 반응에서 음이온 친핵체가 반응하는 1단계는 전자 끄는기에 의해 촉진되며, 높은 pH 영역에서 치환기 효과에 의한 ρ 값이 0보다 크므로 1단계가 속도결정단계가 될 것이다. 또한, 앞에서 언급한 바와 같이 산성 pH에서는 1단계의 양성자 첨가는 전자 주는기에 의해 평형상수가 커질 것이며 친핵체가 첨가되는 2단계는 전자 끄는기에 의해 촉진되므로 치환기 효과가 서로 상쇄되어 단지 제 1단계에서 친핵체가 첨가되는 높은 pH영역에서 보다 작은 ρ 값이 예상된다. 실제로 Hammett plots의 결과를 보면 산성에서의 ρ 값인 0.78보다 큰 0.97값의 ρ 값이 얻어졌다. 그러나 두 pH에서의 ρ 값이 큰 차이가 나지 않는 것은 pH가 높아 질수록 친핵체의 음이온이 많아지므로 중성분자가 많이 존재하는 산성에서 보다 치환기의 영향을 적게 받기 때문으로 생각된다.

위 반응의 속도식은 hydroxide 이온 농도에 비례하므로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{Rate} = k_{\text{OH}}[\text{OH}^-][\text{RSH}]T[\text{VSI}] \quad (5)$$

$$[\text{RSH}]_T = [\text{RS}^-] \left\{ 1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right\} \quad (6)$$

식 (5)와 (6)에서 k_{OH} 는 hydroxide 이온 농도에 비례하는 속도상수이고 $[\text{RS}^-]$ 는 친핵체 음이온의 전체량이며 K_a 는 친핵체의 이온화 상수이다.

식 (6)을 (5)식에 대입하면 다음과 같다.

$$\text{Rate} = k_{\text{OH}}[\text{OH}^-][\text{RS}^-][\text{VSI}] \left\{ 1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right\} \quad (7)$$

여기서 직접 측정할 수 있는 반응 속도상수 k_{obsd} 는 다음과 같다.

$$k_{\text{obsd}} = k_{\text{OH}}[\text{OH}^-] \left\{ 1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right\} \quad (8)$$

따라서 전체반응 속도상수 k_t 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$k_t = k_0 + k_H[\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{OH}}[\text{OH}^-] \left\{ 1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right\} \quad (9)$$

친핵체의 K_a 값과 앞의 반응속도상수로부터 구한 $k_0 = 2.58 \times 10^{-2}$, $k_H = 8.65 \times 10^{-1}$ 및 $k_{\text{OH}} = 8.28$ 값을 식 (9)에 대입하여 정리하면 전체반응속도 k_t 는 다음과 같이 간략하게 나타낼 수 있다.

$$k_t = 2.97 \times 10^{-2} + 8.65 \times 10^{-1}[\text{H}_3\text{O}^+] + 8.28[\text{OH}^-] \quad (10)$$

Table 1에 있는 계산치는 식 (10)에 의해 각각 계산한 값들이고 Fig. 2의 실선도 위 식에 의해 그려진 것이다. 앞에 표와 그림에서 보는 바와 같이 계산치와 실험치가 잘 일치함을 알 수 있다. 위와 같은 방법으로 구한 각 유도체의 첨가반응 속도상수 k_t 는 다음과 같다.

X = *p*-Methoxy:

$$k_t = 1.81 \times 10^{-2} + 6.05 \times 10^{-1}[\text{H}_3\text{O}^+] + 5.56[\text{OH}^-]$$

X = *p*-Chloro:

$$k_t = 4.86 \times 10^{-2} + 1.14[\text{H}_3\text{O}^+] + 11.76[\text{OH}^-]$$

X = *p*-Bromo:

$$k_t = 5.76 \times 10^{-2} + 1.17[\text{H}_3\text{O}^+] + 13.82[\text{OH}^-]$$

또한, 식 (2)와 (8)의 속도식에 의하면 pH 2.0~4.0

영역과 pH 8.0~11.0 부근에서 RSH와 RS^- 가 경쟁적으로 첨가될 때 전체 반응속도상수 k_t 에 기여하는 정도를 정량적으로 계산할 수 있다.

pH	$k_H[\text{H}_3\text{O}^+]$	$k_{\text{OH}}[\text{OH}^-] \left\{ 1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right\}$
2.0	8.65×10^{-3}	3.94×10^{-3}
3.0	8.65×10^{-4}	3.94×10^{-3}
4.0	8.65×10^{-5}	3.94×10^{-3}
8.0	8.67×10^{-9}	3.95×10^{-3}
9.0	8.83×10^{-10}	4.04×10^{-3}
10.0	1.05×10^{-10}	4.77×10^{-3}
11.0	2.68×10^{-11}	1.22×10^{-2}

위 결과를 보면 매우 낮은 pH에서만 중성분자인 RSH가 많은 기여를 하고 대부분의 pH영역에서는 친핵체 음이온인 RS^- 가 더 많이 기여함을 알 수 있다.

이 연구는 교육부 학술연구 조성비 및 산학협동재단의 도움으로 수행하였다.

인 용 문 헌

- House, H. O. *Modern Synthetic Reactions*, 2nd Ed.; Benjamin, W. A., Inc.: U. S. A. 1972; p 595.
- Koelsch, C. F.; Rolfson, S. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 1897.
- Esterbauer, H.; Zollner, H.; Scholtz, N. *Zeitschrift für Naturforsch* **1975**, *30C*, 466.
- Ogata, V.; Klshi, I. *J. Chem. Soc.* **1968**, 703.
- (a) Kim, T. R.; Chung, Y. S.; Chung, M. S. *J. Korean Chem. Soc.* **1991**, *35*, 268. (b) Kim, T. R.; Ha, D. C.; Ryu, J. Y. *J. Korean Chem. Soc.* **1988**, *32*, 260. (c) Kim, T. R.; Huh, T. S. *J. Korean Chem. Soc.* **1973**, *17*, 363.
- (a) Bernasconi, C. F.; Leonarduzzi, G. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1361. (b) Bernasconi, C. F.; Moward, K. A.; Kanavariot, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6827. (c) Bernasconi, C. F.; Stronach, M. W. *J. Org. Chem.* **1988**, *51*, 2144.
- (a) Bernasconi, C. F.; Fassberg, J.; Killion, R. B.; Rappoport, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3169. (b) Bernasconi, C. F.; Fassberg, J.; Killion, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6862. (c) Bernasconi, C. F.; Fassberg, J.; Killion, R. B.; Rappoport, Z.; Schuck, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4937.

- (d) Bernasconi, C. F.; Schuck, D. F. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2365.
8. (a) Nicolet, B. H.; Willard, J. *Science* **1921**, *53*, 217.
(b) Tsujihara, K.; Furukuwa, N. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1969**, *42*, 2631.
9. Doerhoefer, G. *German Offen.* **1976**, *2*, 107, 520.
10. Heubner, C. F. U. S. Pat. **1970**, *3*, 291, 794.
11. Ross, W. C. *J. Biochem. Pharmacol.* **1959**, *2*, 215.
12. (a) Kim, T. R.; Han, M. S. *J. Natural Sciences* **1989**, *30*, 39. (b) Kim, T. R.; Lee, S. Y.; Pyun, S. Y. *J. Korean Chem. Soc.* **1992**, *36*, 318.
13. Yamamoto, T. *Chem. Lett.* **1975**, 581.
14. (a) Verheijen, J. H. *Synthesis*, **1975**, 451. (b) Ishida, S. *Agr. Bio. Chem.* **1966**, *30*, 800.
15. Kim, T. R.; Crowell, T. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6781.
16. Taft, R. W. *Prog. Phys. Org. Chem.*; Interscience: New York, 1983; Vol. 14, Chap. 1.