

Oxadiazole유도체의 고리화 첨가반응에 의한 Pyrazole유도체의 합성

이기창 · 황성규 · 이광일* · 최봉종**

명지대학교 화학공학과

*경기대학교 화학과

**관동대학교 환경공학과

Synthesis of Pyrazole derivatives via cycloaddition of 3-phenyloxadiazole derivatives with dipolarophiles

Lee, Ki-Chang · Hwang, Sung-Kwy · Lee, Kwang-Il* · Choi, Bong-Jong**

Dept. of chemical engineering, Myong Ji University

**Dept. of Chemistry, Kyung Ki University*

***Dept. of Environmental Engineering, Kwan Dong University*

(Received Dec., 15, 1996)

ABSTRACT

The synthetic method of pyrazole was performed by 1,3-dipolar cycloaddition with dipolarophile instead of the reaction between diazomethane and acetylene. The cycloaddition mechanism and reactivity of 3-phenyloxadiazole derivatives with dipolarophiles was investigated. In order to investigate the mechanism and reactivity of this cycloaddition, the effect of substituents having various kinds of electron withdrawing or releasing groups were examined. Considering the effect of substituents, an electron withdrawing group attached at the 4-carbon position in 3-phenyloxadiazole derivatives decrease the reaction rate because of the lack of electron density in oxadiazole ring. The reaction rate of 3-phenyloxadiazole derivatives with dipolarophiles were more conveniently measured using UV than using a volumetric analysis which was used before. From the result of this study, it was that the cycloaddition was found to be a first-order reaction depending upon the concentration of 3-phenyloxadiazole only.

I. 서 론

Oxadiazole은 안정한 화합물로서 유기용매에 잘 녹고, 약알칼리 용액으로 가수분해시키면 N-nitroso 화합물이 생성되며 강산으로 가수분해시에는 CO₂가 발생하면서 출발물질이 아닌 arylhydrazine이나 포름산

이 생성된다¹⁾. 헤테로고리 화합물로서 여러 개의 공명 구조를 갖는 dipolar, tetrapolar인 화합물이므로 정확히 1개의 구조로 나타낼 수 없으므로 Sympton은 화합물 내에 ±기호를 사용하도록 제안하였다²⁾. 최초로 oxadiazole이 합성된 후, 이 유도체에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다. 특히 3-phenyloxadiazole의 4번 위치 탄소가 벤젠의 탄소보다도 친전자성 치환반응이

용이하게 일어난다고 보고하였다³⁾. oxadiazole이 친전자성 치환반응이 가능한 이유는 고리 안의 π 전자가 6개의 π 전자를 가진 방향족성이 큰 물질이기 때문이다⁴⁾. oxadiazole고리는 산성에서 개환하여 히드라진 유도체의 합성법으로도 활용된다⁵⁾. 자연상태에서는 3-methyloxadiazole과 같이 존재하고 있고, 특히 3, 3-pyridyloxadiazole과 같은 것은 항암 효능이 있으며, 3-phenyloxadiazole은 농약으로 활용되고 있다⁶⁾. mesoion성 고리는 5~6D 정도의 큰 쌍극자 능력을 지니므로 친쌍극자체가 반응하면 1,3-dipolar cycloaddition을 거쳐서 pyrazole유도체로 전환된다고 보고되어 있다^{7~8)}.

Pyrazole 유도체의 합성법은 다양한 방법이 있으나 크게 4가지 합성법이 있다.

첫번째로는 β -디카르보닐 화합물과 히드라진과의 반응이다. 이때 사용하는 β -디카르보닐 화합물로는 아세트알, 엔아민, 엔올등이 있다⁹⁾. 두번째는 불포화 카르보닐 화합물로부터 얻는 방법인데 이는 히드라진이 α, β -acetylenic카르보닐 화합물과 결합하는 것이다¹⁰⁾. 세번째로는 디아조화합물로부터 피라졸을 얻는 것인데 그 예로서 아세틸렌과 디아조메탄을 반응시켜 얻을 수 있으며 각기 두 종의 다른 치환체를 얻을 수 있다¹¹⁾. 네번째로는 피라졸린과 헤테로고리 화합물과의 탈수소화 반응, 산화반응 또는 제거반응 등에 의하여도 피라졸을 얻을 수 있다¹²⁾. 피라졸은 알코올에 대한 수소이탈 효소작용을 방지하는 역할을 하므로 알코올중독 치료제로 사용되고 또한 제초제, 살균제 및 염료 등으로 사용된다^{13~14)}.

본 연구에서는 oxadiazole을 모체로 한 3-phenyloxadiazole 및 그 유도체를 합성하고 이들 화합물을 다시 친쌍극자체인 dimethyl acetylene dicarboxylate(DMAD), propiolic acid methyl ester (PAME) 및 phenyl acetylene(PA)과 반응시켜 pyrazole 유도체로 전환되는 과정의 반응속도를 UV를 이용하여 측정하였으며, 반응메카니즘도 제안하였다.

II. 실험

1. 시 약

합성 시약인 N-phenylglycine, 무수 초산은 Ald-

rich사의 특급시약과 Wako사의 1급 시약을 감압 증류하여 사용하였고 DMAD, PAME, PA는 동경화성 1급 시약을 감압 증류하여 사용하였다.

용매인 디옥산은 금속 나트륨을 wire형태로 첨가하여 수분을 완전 제거 후, 재증류하였으며 그 밖의 용매는 문헌¹⁵⁾에 제시된 방법으로 정제하여 사용하였다.

합성물의 분석과 확인을 위하여 PerkinElmer 1320형 IR, ZEOL사제 NMR 90MHz, Buchi512형 m.p 측정장치 등을 사용하였다.

2. Oxadiazole 유도체의 합성

1) 3-Phenyloxadiazole의 합성

(1) N-nitroso-N-phenylglycine의 합성

N-phenylglycine 56g을 증류수 500mL에 녹인 후, ice-salt bath에서 냉각시켰다. 여기에 NaNO_2 26.5g을 증류수 170mL에 녹인 용액을 0℃이상 오르지 않도록 하면서 30분 동안 적가하고, 여기에 진한 염산 51mL를 적가하였다. 생성된 침전물을 냉각수로 세척하여 편상의 노란색 결정인 N-nitroso-N-phenylglycine 53g을 얻었다(Yield : 81%, m.p : 103~104℃).

(2) 3-Phenyloxadiazole의 합성

건조한 니트로소 화합물 32g을 플라스크에 넣고 180mL의 무수 초산을 가하여 생긴 자주색의 용액을 2시간 동안 환류시킨 후 실온에서 냉각시켜 1000mL 증류수에 가하여 노란색 결정을 얻었다. 이를 다시 증류수로 재결정 처리하여 3-phenyl oxadiazole 22g을 얻었다.

(Yield : 78%, m.p : 136~137℃)

IR(KBr, cm^{-1}) : 1,750(vs, $\text{C}=\text{O}$), 3,110(m), 1,460(s), 1,350(s)

^1H NMR(CDCl_3 , δ) : 7.75(s, 5H), 6.78(s, 1H), UV(λ_{max} , nm) : 318

2) 4-Bromo-3-phenyloxadiazole의 합성

실온에서 30mL의 증류수에 2.0g의 중탄산나트륨을 녹인 용액과 50mL의 에탄올에 1.0g의 3-phenyl oxadiazole을 녹인 용액을 혼합하여 여기에 다시 10g의 브롬을 넣은 25mL 에탄올용액을 가하고 30분간 환류시킨 후, 브롬을 제거하기 위하여 증류수 30mL를 가하였다. 그 후, 감압하에서 에탄올을 제거하였다. 노

란색이 사라질 때까지 물로 여과 세척하였다. 후에 벤젠-석유 에테르로 3회 재결정 처리하여 흰색 결정인 p-bromo-3-phenyloxadiazole 1.2g을 얻었다.

(Yield : 83%, m. p : 140~141°C)

IR(KBr, cm^{-1}) : 1760(vs, $\text{C}=\text{O}$),

1,460(s), 1,350(m), 3,100(m)

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$: 7.70(s, 5H),

UV(λ_{max} , nm) : 318

3) 4-Formyl-3-phenyloxadiazole의 합성

N-Methylformanilide 28.4g과 phosphoryl chloride 31.7g을 2시간 동안 교반한 후, 3-phenyl oxadiazole 30g을 45°C로 유지하면서 적가하였다. 24시간 방치 후 생성된 갈색의 점도 높은 결정성 액체를 아세톤 150mL로 추출한 후, 이 용액을 냉각수 750mL에 부어 주었다. 이때 생긴 노란색 결정을 에탄올로 3회 재결정 처리하여 노란판상 결정인 p-formyl-3-phenyloxadiazole 18.4g을 얻었다(Yield : 52.1%, m. p : 149~150°C).

IR(KBr, cm^{-1}) : 2,980(w), 1,760(vs, $\text{C}=\text{O}$),

1,430(s), 1,100(m)

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$: 7.70(s, 5H), 9.80(s, 1H),

UV(λ_{max} , nm) : 360

4) 3-Phenyloxadiazole-4-carboxylic acid의 합성

3-Phenyl oxadiazole 35g과 무수 에테르 70mL를 -50°C로 유지하면서 질소 기류하에서 에테르 100mL와 n-butylbromide 35g 및 금속 리튬 3.1g의 혼합액을 가하여 1시간 동안 반응시킨 후, 이 혼합물에 50g의 dry-ice를 넣었다. dry-ice가 기화되었을 때 이 혼합물을 물로 분해시키고 수층은 벤젠으로 3회 세척하고 염산으로 산성화시켰다. 에탄올로 재결정 처리하여 흰색결정의 3-phenyl oxadiazole-4-carboxylic acid 17.2g을 얻었다(Yield : 54%, m. p : 150~152°C).

IR(KBr, cm^{-1}) : 1765(vs, $\text{C}=\text{O}$),

1,250(m), 1,100(s), 2,900~3,400(vs)

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$: 7.70(s, 5H), 9.68(s, 1H),

UV(λ_{max} , nm) : 315

5) 3,4-Diphenyloxadiazole의 합성

400mL의 아세톤에 8.1g의 3-phenyloxadiazole을

녹인 후 환류시키면서 KMnO_4 15.8g을 넣고 24시간 방치한 후, 침전된 KMnO_4 를 걸러내고 용액을 감압하여 노란색의 결정을 얻었다. 이를 에탄올로 재결정 처리하여 노란색 판상결정의 3,4-diphenyl oxadiazole 1.1g을 얻었다.

(Yield : 32%, m. p : 182~183°C)

IR(KBr, cm^{-1}) : 1,765(vs, $\text{C}=\text{O}$),

1,350(m), 1,000(m), 3,120(w)

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$: 6.90(s, 5H), 7.2(s, 5H),

UV(λ_{max} , nm) : 340

3. Pyrazole 유도체의 합성

1) 3-Phenylpyrazole-1,5-

dimethylcarboxylate의 합성

0.016M의 DMAD를 0.01M의 3-phenyloxadiazole과 함께 10mL의 톨루엔에 녹인 후, 90°C에서 4시간동안 환류하여 얻은 노란색 결정을 여과하고 methylene chloride와 석유 에테르의 혼합용매에 재결정 처리하여 2.40g의 3-phenylpyrazole-1,5-dimethylcarboxylate를 얻었다.

(Yield : 92%, m. p : 99~100°C)

IR(KBr, cm^{-1}) : 1715(vs, $\text{C}=\text{O}$), 696, 717,

763(m, Ar-CH)

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$: 4.10(s, 3H), 7.70(s, 5H),

3.9(s, 3H), UV(λ_{max} , nm) : 272

2) 3-Phenylpyrazole-5-

methylcarboxylate의 합성

3-Phenyloxadiazole 0.01M에 PAME 0.02M (1.68g)을 20mL 크실렌에 녹인 후 100°C에서 48시간 환류 후 b.p 130~140°C (0.02mmHg)에서 증류하여 연노란색 결정인 3-phenylpyrazole-5-methylcarboxylate 1.91g을 얻었다(Yield : 84%, m. p : 124~125°C).

IR(KBr, cm^{-1}) : 1,725(vs, $\text{C}=\text{O}$),

1,100(m), 1,243(m)

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$: 4.0(s, 3H),

7.70(s, 5H), UV(λ_{max} , nm) : 277

3) 3,5-Diphenylpyrazole의 합성

3-Phenyloxadiazole 0.01M에 0.02M의 PA를 디

옥산에 녹인 후, 50시간 동안 100°C에서 환류 후 감압 증류하여 노란색 판상의 3,5-diphenylpyrazole 0.83g을 얻었다.

(Yield : 78%, m. p : 150~151°C)

IR(KBr, cm^{-1}) : 3,100(w, CH), 2,980(m),

1,650(m, C=C)

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$: 6.80(s, 5H),

7.20(s, 5H), UV(λ_{max} , nm) : 256

4. 자외선 분광 분석법에 의한 흡광도 측정

3-Phenyloxadiazole 유도체들의 반응메카니즘을 제안하기 위하여 유도체들의 4번 탄소에 -Br, -CHO, -COOH, -Ph기가 치환된 치환체를 합성하고 디옥산에 녹은 10^{-4}M 용액의 흡광도를 측정하니 320~360nm에서 최대 흡수파장을 나타내었다. 또한

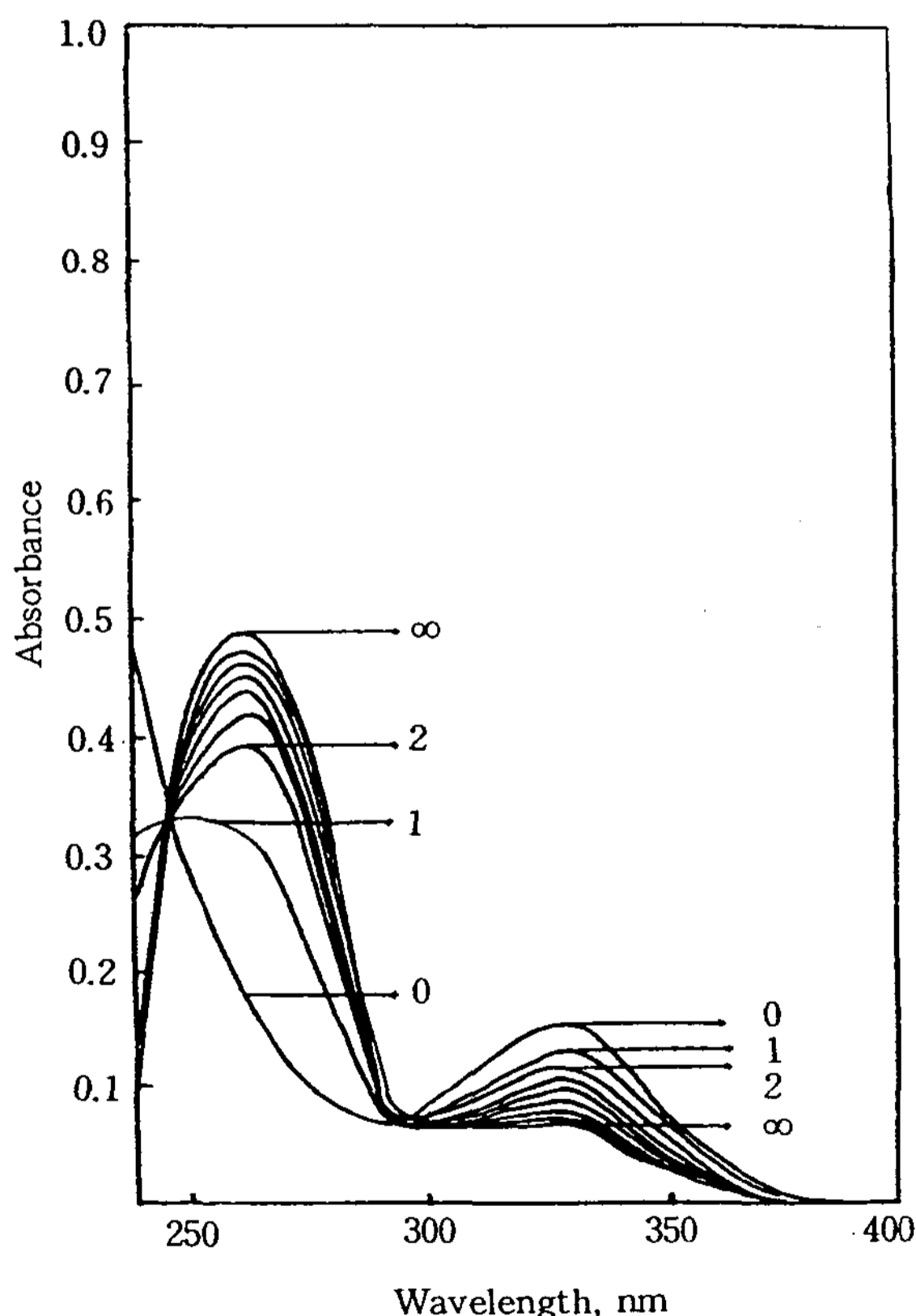


Fig. 1. UV spectra of pyrazole derivative from 3-phenyloxadiazole and DMAD in dioxane on various time interval at 120°C.

친쌍극자체로 DMAD를 반응시켰을 때 반응물이 용매에 녹은 $2 \times 10^{-4}\text{M}$ 용액은 시간이 경과함에 따라 흡광도는 감소하고 250~270nm 근처에서 피라졸이 생성되는 피크가 Fig. 1과 같이 나타났다. 그러므로 3-phenyloxadiazole의 최대 흡수파장 값인 318nm에서 시간과 온도변화에 따른 흡광도를 측정하였다. 또한 친쌍극자체로서 PAME, PA도 같은 방법으로 흡광도를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 3-Phenyloxadiazole 유도체의 생성 반응 메카니즘

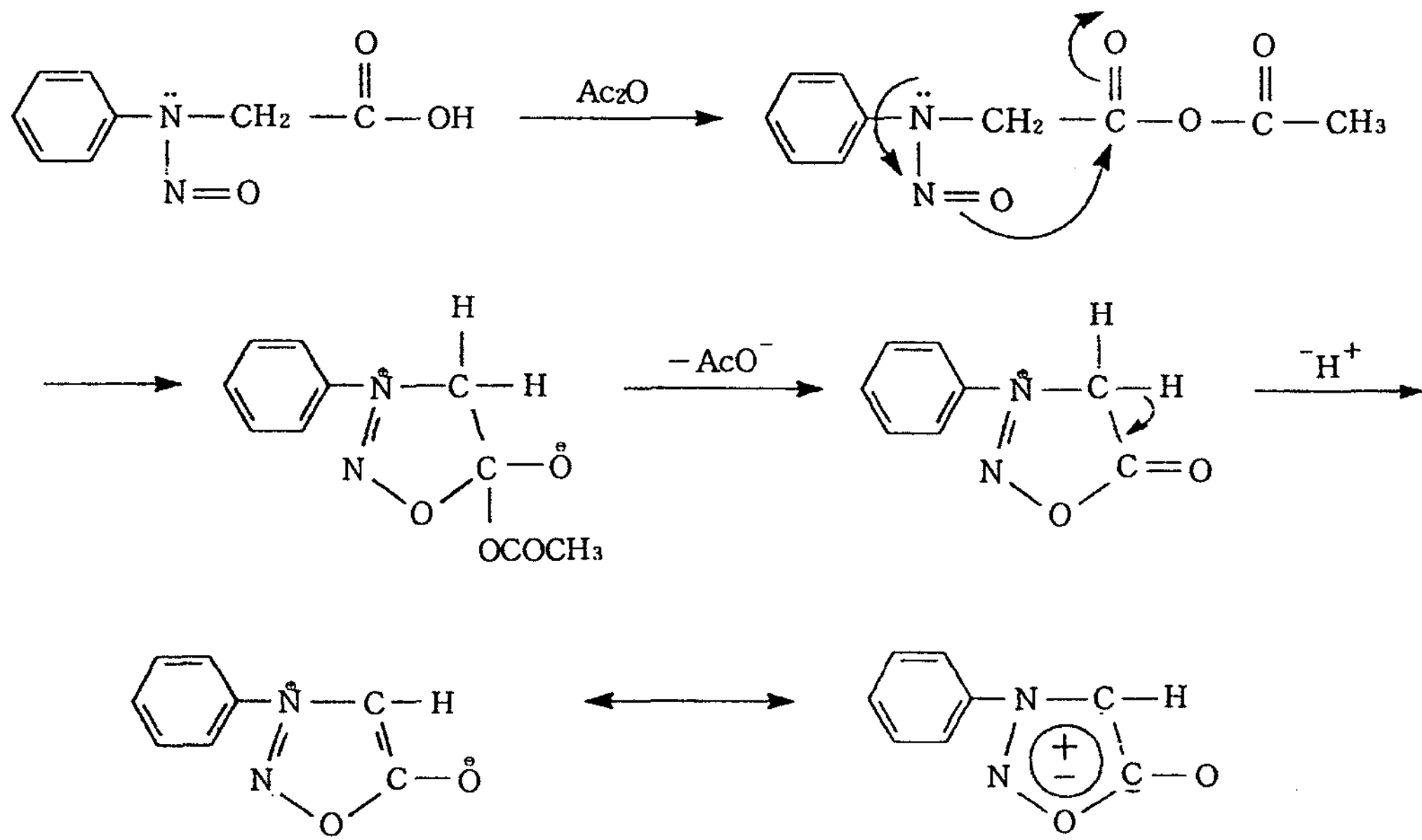
3-Phenyloxadiazole은 N-nitroso-N-phenylglycine과 무수초산의 반응으로 합성할 수 있다. 3-phenyloxadiazole의 생성 반응메카니즘은 Scheme 1에서와 같이 Baker³⁾에 의해 제안되었다.

알칼리성 용액에서 고리화반응의 촉매로는 염화티오닐, 산할로젠화물 등이 알려져 있으나 위의 메카니즘은 N-nitroso 화합물을 고리화시켜서 3-phenyloxadiazole 유도체를 만드는 경우이다. 이 반응 중 생긴 에스테르는 분자 내 카르보닐기의 탄소가 양이온의 성질을 가지고 있고, 니트로소기의 산소는 음이온의 성질을 가지므로 서로 결합하려는 성질이 있다. 이때 아세타이드 음이온은 분자 내에서 제거되면서 카르보닐기의 탄소는 더욱 양이온의 성질이 강해지므로 반응은 더욱 촉진되어 3-phenyloxadiazole이 생성된다.

2. 고리화 첨가반응의 반응속도

3-Phenyloxadiazole 유도체들과 친쌍극자체로서 DMAD, PAME, PA등과의 반응시 반응물인 3-phenyloxadiazole의 흡광도가 감소하고 생성물인 pyrazole의 흡광도는 증가하였다.

반응속도 결정을 위하여 3-phenyloxadiazole과 친쌍극자체인 DMAD를 120°C에서 반응시켜 흡광도 값을 측정한 결과, 시간에 따른 흡광도 변화는 Fig. 2와 같이 직선적으로 계속 감소하므로 이 사실로 1차 반응임을 의미한다. Table 1은 각 유도체들의 각 온도에 따라 구한 흡광도값을 1차 반응속도식에 대입하여 나타내었다. 3-phenyloxadiazole-4-carboxylic acid의 80°C에서 PAME, PA와의 반응은 느려서 흡광도차이



Scheme 1

가 별로 없었는데 그 이유는 온도가 낮아 반응속도가 느린 것은 물론이고 더욱 중요한 이유는 oxadiazole 고리의 4번 탄소에 전자유인성기가 있어서 고리 내의 전자밀도가 적어져 있으므로 친전자성 반응이 약화되었기 때문이라 생각된다. 한편, 친쌍극자체의 종류에 따라 반응속도의 차이가 나타나는데 반응성 순위는 DMAD, PAME, PA순이었다. 그 이유는 아세틸렌 결합중에 있는 π 전자가 결합한 π 결합에서 친쌍극자체의 결합기에 붙어 있는 작용기의 영향으로 π 전자의 비편재화되는 정도에 따라 δ^+ 혹은 δ^- 로 변화가 일어나서 첨가반응의 속도차이가 나는 것으로 생각된다.

3. 4번 탄소의 치환제의 반응메카니즘

1,3-Dipolarcycloaddition 반응메카니즘으로 반응 진행시 oxadiazole의 addition-elimination 반응은 우선, 첨가반응이 진행된 후 CO_2 가 제거되는 것으로 알려져 있다⁴⁾. 실험 결과 Fig. 1과 같이 3-phenyloxadiazole이 감소시 피라졸이 규칙적으로 증가함을 확인할 수 있었다. 또한 Table 1과 같이 강한 전자 유인성기가 치환되어 있을수록 반응속도는 느려짐을 알 수 있었다. 이러한 사실은 oxadiazole 고리 내의 전자밀도와 관계되는 것으로 생각된다. 3-phenyloxadiazole과 DMAD의 반응에서 얻어진 피라졸은 DMAD의

acetylenic 탄소가 oxadiazole의 2번 위치의 질소와 4번 탄소를 공격하여 이루어지는 것으로 보고된바 있다⁵⁾. 이 반응에서 가능한 3가지 반응 경로를 Scheme 1에 제시하였다.

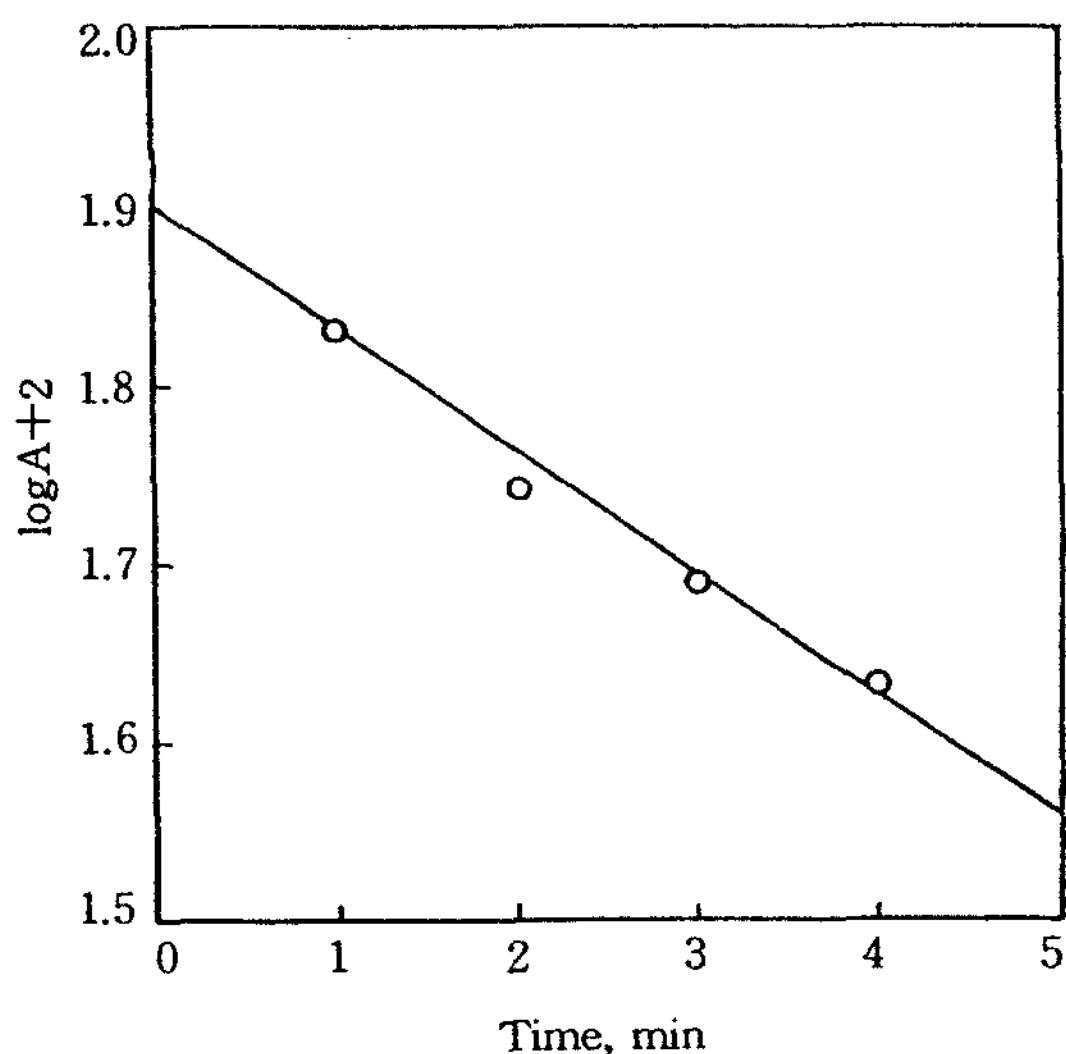
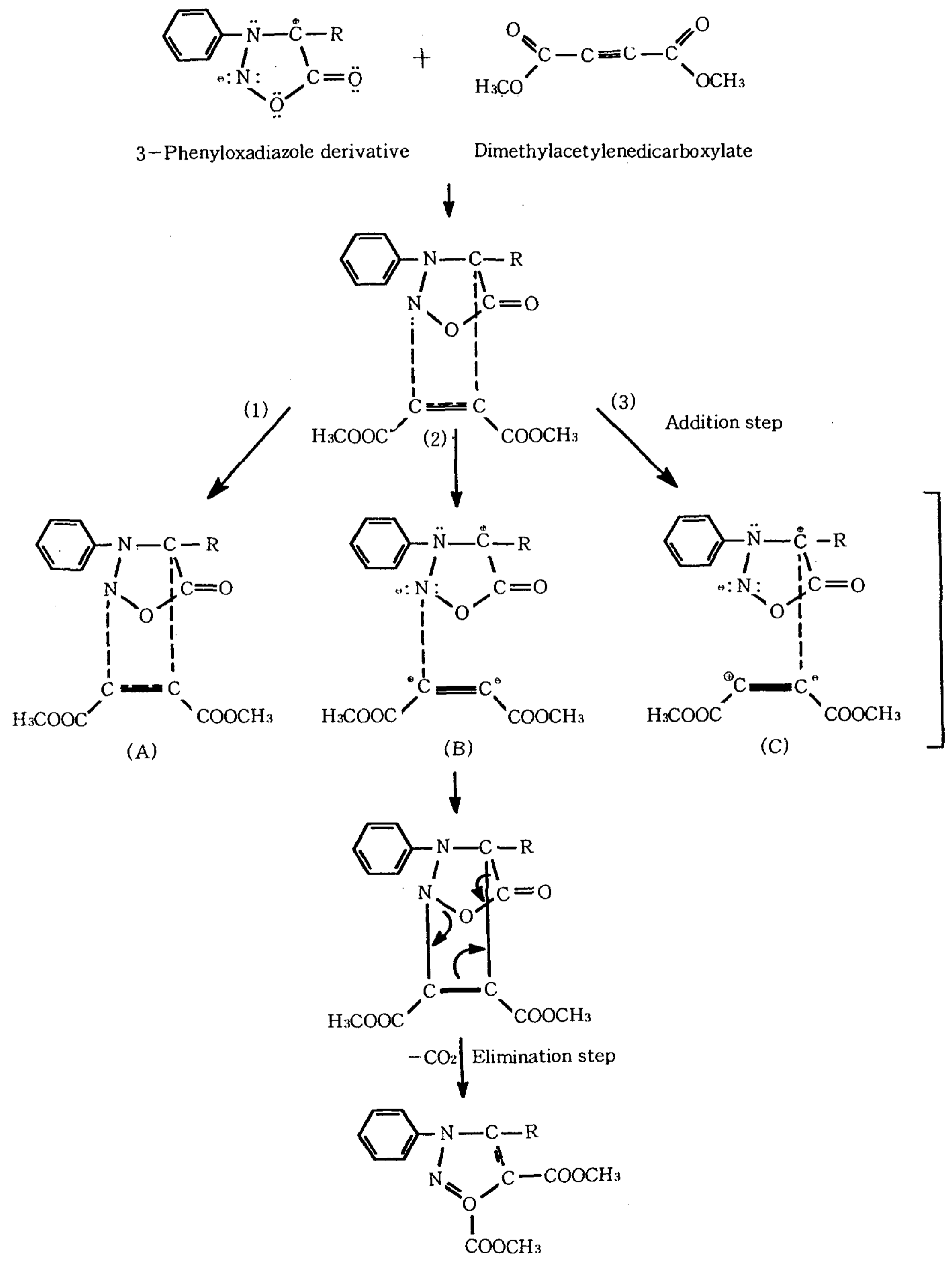


Fig. 2. Plot of logA(absorbance) vs. time for the 1,3-dipolarcycloaddition of 3-phenyloxadiazole with DMAD at 120°C.

1,3-Dipolar Cycloaddition Mechanism



Scheme 2

Table 1. First-order rate constant k for the reaction of 3-phenyloxadiazole derivatives with dipolarophiles at various temperatures

Compound	Temp. (°C)	Dipolarophile		
		PA	PAME	DMAD
-H	80	4.43×10^{-2}	4.93×10^{-2}	9.35×10^{-2}
	100	9.16×10^{-2}	1.51×10^{-1}	1.81×10^{-1}
	120	1.81×10^{-1}	1.96×10^{-1}	3.30×10^{-1}
-Br	80	2.12×10^{-2}	2.70×10^{-2}	5.78×10^{-2}
	100	4.50×10^{-2}	6.39×10^{-2}	1.22×10^{-1}
	120	9.10×10^{-2}	1.10×10^{-1}	2.23×10^{-1}
-CHO	80	1.50×10^{-2}	2.02×10^{-2}	3.40×10^{-2}
	100	4.15×10^{-2}	5.50×10^{-2}	7.42×10^{-2}
	120	9.40×10^{-2}	1.22×10^{-1}	1.48×10^{-1}
-COOH	80	-	-	1.20×10^{-3}
	100	1.20×10^{-3}	1.90×10^{-3}	3.80×10^{-3}
	120	8.30×10^{-3}	9.20×10^{-3}	1.32×10^{-2}
-Ph	80	1.52×10^{-1}	1.65×10^{-1}	2.14×10^{-1}
	100	1.74×10^{-1}	1.92×10^{-1}	2.37×10^{-1}
	120	1.97×10^{-1}	2.03×10^{-1}	2.57×10^{-1}

경로(1)은 DMAD의 acetylenic 탄소의 concerted reaction을 가정할 수 있다. 이와 같이 반응하면 중간 단계(A)에서 k 값은 4번 탄소에 치환된 치환기의 영향을 받지 아니하여야 할 것이다.

경로(2)는 2번 질소에 친전자성 공격을 하는 경우를 고려할 수 있다. 4번 탄소에 카르복시기와 같은 전자유인성기가 있으면 oxadiazole고리 내의 전자밀도를 감소시켜 친전자성 첨가반응을 억제할 것이며 중간 단계(B)의 안정도는 저하되어 반응속도는 느리게 될 것이다.

경로(3)은 DMAD의 acetylenic 탄소가 4번 탄소에 친핵성 공격을 하는 경우를 고려할 수 있다. 이 경우 4번 탄소에 페닐기 같은 전자 공여성기가 있으면 전자 밀도가 oxadiazole 고리에 증가하여 친전자성 반응이 그 위치의 질소에서 잘 일어나지만 4번 탄소에 카르복시기와 같은 전자유인성기가 있으면 oxadiazole 고리 내의 전자밀도를 감소시켜 4번 탄소는 친핵성 반응이 용이하게 되며 중간 단계(C)는 안정하여 반응속도는 증가할 것이다.

실험 결과로 4번 탄소는 강한 전자 유인성기가 치환되어 있을 경우 반응이 느리며, 전자공여성기가 있다

면 반응이 빨라진다. 그러므로 일반적인 단계적 반응과는 달리 dipolarophile이 oxadiazole에 첨가시 oxadiazole고리에 평행하게 첨가되는 것이 아니라 oxadiazole 고리에 acetylenic 탄소 중 1개가 먼저 공격하는 것으로 생각한다. 즉, DMAD가 3-phenyloxadiazole과 1,3-dipolar cycloaddition할 때 친쌍극자체가 먼저 electrophile로 작용하고 다음으로 nucleophile로 작용하는 concerted reaction이라 생각되며 2번 질소를 먼저 공격하는 친전자성 고리화 첨가반응으로 이때가 반응속도 결정단계로 생각된다.

IV. 결 론

Oxadiazole 및 그 유도체와 친쌍극자체와의 고리화 첨가반응속도를 종래에는 반응과정 중에서 발생하는 CO₂의 부피를 이용하여 측정하였으나 본 연구에서는 UV를 이용하여 측정하였다. 이 방법은 미량의 시료로도 측정이 가능하며 앞으로 이와 유사한 헤테로고리 화합물의 반응메카니즘을 연구하는데도 유용하리라 생각된다. 실험 결과는 다음과 같다.

1. 약학 및 농약부문에 널리 이용되는 피라졸 유

도체의 합성법보다 친쌍극자체로 고리화 첨가반응을 이용하는 합성이 용이하였고, 기존의 수율은 대부분 50% 미만인 반면 본 실험에 서는 80%이상으로 수율이 높았다.

2. Oxadiazole의 4번 탄소에 치환된 치환체의 k값은 온도가 증가할수록 증가하며 같은 온도에서는 전자공여성이 큰 치환기일수록 증가하였다. 즉, $-Ph > -H > -Br > -CHO > -COOH$ 순이었다.

3. 반응속도 결정 단계는 3-phenyloxadiazole 유도체의 2번 위치 질소에 친쌍극자체가 공격하는 단계이다.

4. 같은 조건하에서 고리화 첨가반응의 반응성은 친쌍극자체인 DMAD가 가장 크며 PAME, PA의 순이었다.

문헌

1. R. A. Eade and J. C. Earl, *J. Chem. Soc.*, 591 (1946)
2. J. C. E. Simpson, *J. Chem. Soc.*, 94(1946)
3. W. Baker and W. D. Ollis, *Chem. Ind.*, 15 (1955)
4. H. Kato and M. Otha, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32, p.282(1959)
5. J. Fugger, J. M. Tien and I. M. Hunsberger, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, p.462(1964)
6. K. D. Lawson and W. S. Brey, *J. Am. Chem. Soc.*, 86(3), p.463(1964)
7. A. Haneda and T. Imagawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 49(3), p.748(1975)
8. H. Kato, T. Kiyosawa and K. Hirakawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 672(1975)
9. J. Bastide and J. Lematre, *C. R. Acad. Sci. (Ser. C)*, 269, p. 358(1969)
10. M. Grayon, *et al.*, "Encyclopedia of chem. Tec.", 3rd ed., Wiley-Interscience, N. Y., 19, p.439(1982)
11. J. Bastide and J. Lematre, *C. R. Acad. Sci. (Ser. C)*, 269, p.358(1969).
12. E. C. Taylor and W. R. Purdum, *Heterocycles.*, 6, p.1865(1977).
13. B. R. Tolf and co-worker, *Acta. Chem. Scand. (Ser. B)*, 33, p.483(1979).
14. R. Bromstand and co-worker, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, U. S. A, 76, p.3499(1979).
15. J. A. Riddick et al., "Organic Solvents", 3rd ed., Wiley-Interscience, N. Y., (1970).
16. V. F. Vasileva and V. G. Yashunskii, *Zh. Obshch. Khim.*, 31, p.1501(1961).
17. H. Gotthardt, *Chem. Ber.*, 112, p.1193(1979).