DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 31, No. 5, 1987
Printed in the Republic of Korea

# 혼합용매에서의 용매화 (제 6 보). 수용성 이성분 혼합용매계에서 Benzyl nitrates의 가용매 분해반응

李益春† · 孫世哲* · 李海晃 · 金寅哲
인하대학교 이과대학 화학과
*한국에너지 연구소 전기화학실
(1987. 5. 25 접수)

# Solvation in Mixed Solvents (Part 6). Solvolysis of Benzyl Nitrates in Binary Aqueous Solvent Mixtures

**Ikchoon Lee†, Se Chul Sohn*, Hai Whang Lee,** and **In Chul Kim**
*Department of Chemistry, Inha University, Inchon* 160, *Korea*
**Department of Electrochemistry, Korea Advanced Energy Research Institute, Daejeon* 300-31, *Korea*
(Received May 25, 1987)

**요 약.** 메탄올, 에탄올, 아세토니트릴, 아세톤, THF 및 디옥산의 수용성 이성분 혼합용매계에서 MBN 및 BN의 가용매분해반응을 60°C에서 속도론적으로 연구하였다. 반응속도는 비양성자성 혼합용매계에서 보다는 양성자성 혼합용매계에서 빠름을 알 수 있었으며, 이것은 양성자성 혼합용매계에 의한 수소결합효과가 전이상태를 안정화시키기 때문임을 알 수 있었다. 전이상태에 미치는 용매효과 및 벤질 치환기 효과등을 논의하기 위하여 Grunwald-Wisntein 관계식, 확장된 Grunwald-Winstein 관계식 및 $E_T(30)$과 반응속도 상수사이의 관계식등을 적용하였으며, 결과로 부터 물함량이 많은 영역에서는 용매에 의한 electrophilic assistance가 크게 나타남을 알 수 있었다.

**ABSTRACT.** Kinetic studies on the solvolysis of para-methyl benzyl nitrate and benzyl nitrate were carried out in aqueous methanol, entanol, acetonitrile, acetone, tetrahydrofuran and dioxane mixtures at 60°C. The rates were faster in protic solvent mixtures than in aprotic solvent mixtures. This was considered in the light of transition state stabilization by hydrogen bonding solvation of protic solvent mixtures. Grunwald-Winstein equation, extended Grunwald-Winstein equation and correlation between $E_T(30)$ and rate constant were applied in order to discuss the transition state variations caused by changing benzyl substituents and solvents. The rsults showed that strong electrophilic assistance of solvent is operative in the the water-rich solvents.

## 서 론

벤질 유도체들의 친핵성 치환반응이나 가용매분해반응에 관한 연구는 이탈기가 할로겐화 이온인 경우[1]와 아렌술포네이트 이온($ArSO_3^-$)인 경우[2]가 대부분이라 할 수 있으며, 이탈기가 Nitrate 이온($NO_3^-$)인 경우[3~5]의 반응에는 보고된 바가 적다. 이와같은 벤질 유도체들의 반응은 $S_N2$ 형태의 반응 메카니즘으로 진행된다고 보고되고 있으며, 기질의 치환기 변화나 이탈기

의 구조 변화등에 의해서 전이상태의 구조가 달라질 것이 예상된다. Koshy 등[5]은 Benzyl nitrate 치환체들의 가수분해반응에 미치는 $\alpha$-동위원소 효과에 관한 연구에서, Benzyl nitrates의 반응은 벤질의 치환기가 $p$-$CH_3$일 경우 $S_N1$ 메카니즘의 특징이 크게 나타나며 $p$-$NO_2$일 경우 $S_N2$ 메카니즘의 특징이 크게 증가하는 반응 메카니즘으로 진행한다고 논의한 바 있다.

본 반응에서는 이탈기가 $NO_3^-$이온인 벤질 유도체들을 합성하여 메탄올, 에탄올, 아세토니트릴, 아세톤, Tetrahydrofuran 및 디옥산의 수용성 이성분 혼합용매계에서 가용매분해반응을 수행하였으며, 이탈기 변화에 따른 벤질 유도체들의 반응성 비교와 기질의 치환기 변화 및 용매 조성변화에 따른 반응 (1)에 미치는 효과등에 관하여 논의하였다.

$$Y-C_6H_4ONO_2+ROH \longrightarrow Y-C_6H_4OR+H^+NO_3^- \quad (1)$$

$Y=p$-$CH_3$, H; $R$=H, $CH_3$, $C_2H_5$.

## 실 험

**시약.** 용매로 사용한 메탄올(MeOH)와 에탄올(EtOH)는 Merck GR을 상품 그대로 사용하였으며 아세토니트릴(MeCN),[6] 아세톤($Me_2CO$),[7] Tetrahydrofuran(THF)[8] 및 디옥산(diox)[8]은 각각 보고된 방법대로 재증류하여 사용하였다. 물은 3차 증류하여 비전도도 값이 $2\times10^{-6}$ mho $cm^{-1}$ 이하인 것을 사용하였다.

반응 기질인 $p$-methyl benzyl nitrate (MBN)과 benzyl nitrate(BN)은 다음과 같은 방법으로 합성하여 사용하였다. 질산은($AgNO_3$) 7.62g을 아세토니트릴 100m$l$에 녹인 용액에 benzyl bromide 7.97g을 30m$l$의 아세토니트릴에 녹인 용액을 가한 다음, 상온에서 24시간 교반시켜 준다. 침전된 브롬화은(AgBr)을 여과하고 용액을 감압 증류시켜 아세토니트릴을 증류한 다음 남은 여액을 감압하에서 분별증류하여 순도 99% 이상의 benzyl nitrate를 얻었다(bp. 65°C, 1mmHg). MBN도 같은 방법으로 합성하였다(bp. 72°C, 1mmHg). 합성한 반응 기질은 IR 및 nmr로 확인하였으며 nmr 확인 자료는 다음과 같다. MBN; $_{TMS}CCl_4$ $\delta$7.20(S, 4, aryl), 5.3 (S, 2, methylene), 2.35(S, 3, methyl). BN; $_{TMS}CCl_4$ $\delta$7.30(S, 5, aryl), 5.3(S, 2, methylene).

**반응속도 측정.** 반응속도 상수는 전기전도도법으로 측정하였으며, 전도도 기기는 Wescan model 212 전도도 기기를 사용하였다. 실험에 사용한 전도도 용기는 용량이 15m$l$이고 용기상수가 $0.5\pm0.02cm^{-1}$인 것을 사용하였다. 항온조는 HAAKE model $T$-31을 사용하였으며 반응온도는 ±0.05°C 범위에서 일정하게 조절하였다. 반응기질 원액은 반응기질을 무수 아세톤에 녹여 0.1몰농도로 하여 사용하였다. 반응속도 상수는 친핵체인 ROH농도를 반응기질에 비해 상당히 크게하여 유사 1차 반응속도 상수를 Guggenheim식[9]으로 부터 구하였다.

## 결과 및 고찰

수용성 MeOH, EtOH, MeCN, MeCO, THF 및 diox이성분 혼합용매계에서 MBN 및 BN의 가용매분해 반응에 대한 반응속도 상수를 *Table* 1 에요약하였다. 반응속도 상수는 혼합용매의 물 함량이 많아질수록 증가함을 보여주고 있으며, 본 반응이 ionogenic반응이므로 공용매에 유전상수가 큰 물이 첨가될수록 반응이 빠르게 일어난다고 볼 수 있다. 혼합용매계의 유기용매 변화에 따른 반응속도 상수의 크기 순서는 MeOH >EtOH>MeCN≃$Me_2CO$>THF>diox임을 보여주고 있다. 본 반응에서 양성자성 혼합용매계에서의 반응속도가 비양성자성 유기혼합용매계에서의 반응속도보다 큰것은 전이상태에서 용매에 의한 수소결합 능력이 이탈기의 이탈능력을 증가시키기 때문으로 볼 수 있으며 본 반응에 push-pull 메카니즘[10]이 적용됨을 의미한다. 즉 양성자성 혼합용매계는 친핵체로 작용하여 반응중심에 친핵성 공격을 하며 동시에 이탈기의 음이온과 수소결합을 이루어 이탈기의 음하전을 효과적으로 분산시켜 주는 전이 상태의 안정화 효과를 나타내기 때문으로 볼 수 있다.

*Tabel* 2에는 Grunwald-Winstein 관계식[11], (2)

$$\log(k/k_0)=mY \quad (2)$$

*Table* 1. Rate constants($k_1 \times 10^4 S^{-1}$ for solvolysis of MBN and BN in binary aqueous solvent mixtures at 60.0°C

| solvent[a] | MBN[b] | BN[b] |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 396 ±10 | 4.97 ±0.08 |
| 10MeOH | 215 ±6 | 3.41 ±0.02 |
| 20 | 134 ±5 | 2.49 ±0.02 |
| 30 | 78.0±1.3 | 1.66 ±0.02 |
| 40 | 38.9±1.0 | 1.05 ±0.01 |
| 50 | 19.5±0.3 | 0.673±0.003 |
| 10EtOH | 192 ±2 | 3.20 ±0.05 |
| 20 | 97.5±0.3 | 2.07 ±0.02 |
| 30 | 48.0±0.3 | 1.11 ±0.02 |
| 40 | 18.5±0.3 | 0.577±0.003 |
| 50 | 7.72±0.04 | 0.285±0.005 |
| 10MeCN | 174 ±2 | 2.63 ±0.06 |
| 20 | 66.2±0.5 | 1.15 ±0.03 |
| 30 | 22.6±0.1 | 0.583±0.009 |
| 40 | 7.49±0.19 | 0.285±0.009 |
| 50 | 3.39±0.04 | 0.140±0.004 |
| 10$Me_2CO$ | 177 ±4 | 2.67 ±0.02 |
| 20 | 77.6±1.1 | 1.26 ±0.02 |
| 30 | 28.7±0.2 | 0.713±0.006 |
| 40 | 7.94±0.03 | 0.342±0.010 |
| 50 | 3.24±0.14 | 0.137±0.004 |
| 10THE | 141 ±2 | 2.56 ±0.01 |
| 20 | 58.7±1.8 | 1.02 ±0.05 |
| 30 | 22.4±0.8 | 0.451±0.011 |
| 40 | 7.41±0.20 | 0.203±0.008 |
| 50 | 2.83±0.11 | 0.102±0.004 |
| 10diox | 123 ±2 | 2.07 ±002 |
| 20 | 51.5±0.9 | 0.926±0.001 |
| 30 | 18.0±0.5 | 0.450±0.005 |
| 40 | 7.02±0.30 | 0.198±0.006 |
| 50 | 2.36±0.07 | 0.101±0.002 |

[a]Volume percent of cosolvent. [b]Determined conductometricly iduplicate or quadruplicate; errors shown are average deviations.

로 부터 구한 $m$값을 반응 용매계에 따라 구분하여 요약하였다. 관계식 (2)에 사용한 용매의 이온화 능력의 척도인 $Y$값은 *tert*-butyl Chloride ($t$-BuCl)을 기준으로 하여 구한 $Y$값[12,13]과 1-adamantyl chloride(1-AdCl)을 기준으로 하여 구한 $Y$값[14]을 각각 사용하였다. 용매의 이온화 능력의 척도 $Y$에 대한 MBN과 BN의 반응감도 $m$값은 모든 혼합용매계에 대해서 물 함량이 많은 용매계에서 큼을 보여주고 있다. $m$값의 크기는 전이상태에서 기질과 이탈기사이의 결합파괴 정도 또는 이탈기에 대한 용매의 electrophilic assistance의 정도를 나타내 주며, 혼합용매의 물 함량이 많은 영역에서 $m$값이 큰 것은, 수소결합 능력이 큰 용매계에서는 이탈기에 대한 용매의 electrophilic assistance의 증가로 인하여 기질과 이탈기사이의 결합파괴 정도가 증가하기 때문인 것으로 볼 수 있다. 혼합용매계의 변화에 따른 $m$값의 경향은 공용매가 양성자성인 혼합용매계에서 보다는 반양성자성 혼합용매계에서 전체적으로 큼을 알 수 있다. 이와같은 결과는 물과 반양성자성 용매계는 물함량 감소에 따른 용매의 수소결합 능력의 감소를 수소결합 능력이 작거나 거의 없는 반양성자성 용매에 의해 보충시켜 줄 수 없기 때문에 이온화 능력이 반응기질에 미치는 효과가 상대적으로 크게 나타난 것으로 생각된다. 한편 기질의 치환기 변화

*Table* 2. Results of mY correlations

| compd | solvents[a] | $mY_{t^-BuCl}$ m | $mY_{t^-BuCl}$ $r^b$ | $mY_{1-AdCl}$ $m$ | $mY_{1-AdCl}$ $r^b$ |
|---|---|---|---|---|---|
| MBN | 0-50MeOH | 0.85 | 0.997 | 0.67 | 0.992 |
| | 0-50EtOH | 0.90 | 0.990 | 0.63 | 0.985 |
| | 0-50MeCN | 1.05 | 0.995 | | |
| | 0-50$Me_2CO$ | 1.00 | 0.995 | 0.73 | 0.996 |
| | 0-50THF | 0.92 | 0.995 | | |
| | 0-50diox | 1.11 | 0.990 | | |
| | 20-50MeOH | 0.80 | 0.999 | 0.60 | 0.999 |
| | 20-50EtOH | 0.78 | 0.998 | 0.53 | 0.999 |
| | 20-50$Me_2CO$ | 0.92 | 0.994 | 0.68 | 0.997 |
| BN | 0-50MeOH | 0.55 | 0.999 | 0.44 | 0.996 |
| | 0-50EtOH | 0.68 | 0.996 | 0.45 | 0.994 |
| | 0-50MeCN | 0.76 | 0.994 | | |
| | 0-50$Me_2CO$ | 0.71 | 0.996 | 0.51 | 0.996 |
| | 0-50THF | 0.73 | 0.995 | | |
| | 0-50diox | 0.76 | 0.989 | | |
| | 20-50MeOH | 0.54 | 0.997 | 0.40 | 0.998 |
| | 20-50$Me_2CO$ | 0.60 | 0.997 | 0.41 | 0.999 |
| | 20-50$Me_2CO$ | 0.64 | 0.999 | 0.47 | 0.998 |

[a]Volume percent of cosolvent. [b]Correlation coefficients.

에 따른 $m$값의 변화는 기질의 치환기가 전자주게인 MBN의 경우가 BN인 경우보다 전체적으로 큼을 알 수 있으며, 따라서 기질의 치환기가 전자주게인 경우 전이상태에서 이탈기에 대한 용매의 electrophilic assistance가 크게 작용한다는 것을 알 수 있다. Koshy 등[5]의 연구 결과에 의하면 물-에탄올 혼합용매계에서 MBN과 BN의 가용매분해반응에 대한 $m$값은 48.1°C일때 0.86과 0.70으로 MBN의 경우가 큼을 보여주었으며, 이 결과는 $m$값의 크기에는 약간의 차이가 있으나 본 연구 결과와 일치되는 경향을 보여줌을 알 수 있다.

식 (2)에 $Y_{t-BuCl}$과 $Y_{1-AdCl}$을 각각 적용하여 구한 $m$값을 *Table* 2에서 비교해 보면, 전체적으로 $Y_{1-AdCl}$을 식 (2)에 적용한 경우의 $m$값이 상당히 작음을 알 수 있다. 이는 용매의 $Y$값은 $Y$값을 구하는데 이용한 기질에 따라 크게 달라지기 때문에 일어나는 결과로 볼 수 있으며, 완전한 $S_N1$ 반응($m=1$)으로 일어나는 것으로 알려진[14,15] 1-AdCl에 비하여 본 반응의 경우는 $S_N2$ 특징이 크게 나타난 반응임을 $m$값으로 부터 알 수 있다.

*Tabel* 3에는 Extended Grunwald-Winstein 관계식[16], (3)으로 부터 구한 $m$ 및 $l$값을 요약하였다.

$$\log(k/k_0)=mY+lN \qquad (3)$$

식 (3)에 사용한 반응속도 자료는 물과 10~50 $v/v$% 메탄올 및 에탄올 혼합용매계에서의 반응속도 상수를 이용하였으며 용매의 친핵성의 척도인 $N$값은 이미 보고된[17] 값들을 이용하였다.

*Table* 3. Results of extended grunwald-winstein correlations

| compd | $m$ | $l$ | $r^a$ | $l/m$ |
|---|---|---|---|---|
| MBN[b] | 1.06 | 1.03 | 0.986 | 0.97 |
| BN[b] | 0.83 | 1.27 | 0.981 | 1.54 |
| $CH_2CHCH_2OTs$[c] | 0.70 | 1.07 | 0.989 | 1.54 |
| $CH_2CHCH_2OBs$[c] | 0.68 | 1.07 | 0.989 | 1.56 |

[a]Correlation coefficients. [b]Solvent system; $H_2O$, 10~50MeOH andEtOH. No. of data points, $n=11$. [c]Reference 18.

여기서 $l$은 용매의 $N$값에 대한 반응감도이며 따라서 $l$값의 크기는 전이상태에서 친핵체와 기질사이의 결합형성 정도를 나타내는 척도로 볼 수 있다. 기질의 치환기 변화에 따른 $m$과 $l$값의 크기는 기질의 치환기가 전자주게($p$-$CH_3$)인 경우는 같은 크기 정도의 $m$값과 $l$값을 나타내나, 기질의 치환기가 H인 경우는 $p$-$CH_3$인 경우에 비하여 $m$값은 감소하고 $l$값은 증가함을 보이고 있다. 즉 *Table* 3의 $m$값과 $l$값의 크기를 비교하였을 때 기질의 치환기가 $p$-$CH_3$인 경우는 친핵체-기질사이의 결합형성 정도나 기질-이탈기사이의 결합파괴 정도가 같다는 것을 의미하며 기질의 치환기가 H인 경우는 친핵체-기질사이의 결합형성 정도가 기질-이탈기사이의 결합파괴 정도보다 크다는 것을 의미한다. 이와같은 결과는 $l/m$의 비에서도 나타내 주고 있다. *Table* 3에 나타낸 allyl화합물들의 경우[18]와 비교해 보면, 반응조건이 다르긴 하여도 *BN*의 경우는 allyl화합물과 같은 크기 정도의 $l/m$값을 나타냄을 알 수 있다.

*Fig.* 1에는 MBN의 가용매분해반응에 대한 혼합용매의 $E_T(30)$과 $\log k$ 사이의 관계식, (4)를 도시하였으며 $a$값을 *Table* 4에 요약하였다.

$$\log k=aE_T(30)+C \qquad (4)$$

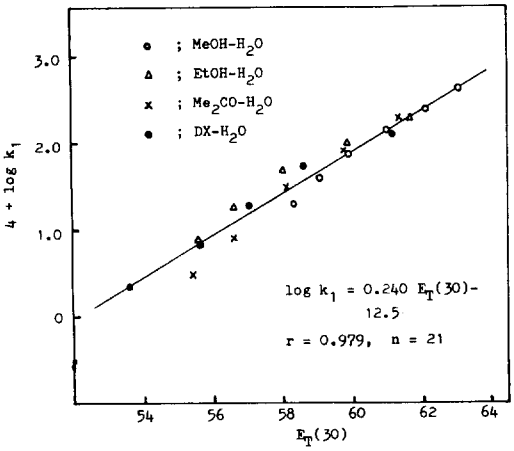


*Fig.* 1. Linear correlation between $E_T(30)$-values and $\log k_1$ for solvolysis of $p$-methyl benzyl nitrate at 60°C.

*Table* 4. Slopes for the plot of log $k_1$ vs. $E_T(30)$[a]

| compd | $a$ | $r$[b] |
|---|---|---|
| MBN | 0.240 | 0.979 |
| BN | 0.180 | 0.980 |
| t-BuCl[c] | o.238 | 0.943 |

[a]Solvent system; $H_2O$, 10~50MeOH, EtOH, $Me_2CO$ and diox. No. of data points, $n=21$. [b]Correlation coefficients. [c]Reference 12.

*Table* 5. Comparison of Reactivity for Solvolysis of Benzyl and Methyl Compounds in Water at 60.0°C

| compd | $10^4k_1$, $s^{-1}$ | |
|---|---|---|
| | $Z=Cl$[a] | $NO_3$ |
| $p$-$CH_3C_6H_4CH_2Z$ | 318 | 396 |
| $C_6H_5CH_2Z$ | 5.81 | 4.97 |
| $p$-$ClC_6H_4CH_2Z$ | 3.20 | 2.95[b] |
| $p$-$NO_2C_6H_4CH_2Z$ | 0.150 | 0.0450[b] |
| $CH_3Z$[c] | | 0.008 |

[a]K.M. Koshy, R.E. Robertson, and W.M. Strachan, *Can. J. Chem.*, **51**, 2958 (1973). [b]Reference 3. [c]Reference 21.

여기서, $E_T(30)$은 Dimroth[19]가 제시한 용매의 극성을 나타내는 척도이며 $a$는 용매변화에 대한 반응감도이다. 본 반응에서는 메탄올, 에탄올, 아세톤 및 디옥산의 혼합용매계와 물에서의 반응속도 자료를 식 (4)에 적용하였으며, 혼합용매의 $E_T(30)$값은 이미 보고된[20]값을 이용하였다. $a$값이 양의 값을 나타내는 것은 용매의 극성이 증가할수록 반응속도도 빨라진다는 것을 의미한다. 기질의 치환기가 전자주게($p$-$CH_3$)인 경우의 $a$값이 0.240인 것은 $t$-BuCl의 0.238과 같은 크기의 값임을 알 수 있으며, 기질의 치환기가 H인 경우가 치환기가 $p$-$CH_3$인 경우보다 작은 $a=0.180$의 값을 나타내는 것은 $m$값의 비교에서와 마찬가지로 BN의 경우가 반응에 미치는 용매의 극성효과가 작게 나타난다는 것을 말해 준다.

*Table* 5에는 benzyl chloride(BC)와 benzyl nitrate(BN)의 가수분해반응 속도상수를 비교하였다. 이탈기 변화에 따른 반응성은 기질의 치환기가 전자주게인 경우는 BN의 반응성이 크며 기질의 치환기가 전자받게로 갈수록 BC의 반응성이 큰 비율로 증가함을 알 수 있다. 한편, BN과 methyl nitrate[21]의 반응성은 methyl기의 $H$가 벤젠고리로 치환된 BN의 경우가 620배 정도 큼을 알 수 있으며, 이와같은 결과는 벤젠고리에 의한 공명안정화효과가 benzyl 유도체의 반응성을 증가시켰기 때문으로 볼 수 있다.

결론적으로, benzyl nitrates의 가용매분해반응은 물 함량이 많은 혼합용매계에서는 용매의 acidity 항에 의한 효과가 물 함량이 적은 용매계에서 보다도 크게 나타남을 알 수 있었으며 벤질의 치환기가 전자주게일수록 이탈기에 대한 용매의 electrophilic assistance가 크게 작용하며, 기질과 이탈기사이의 결합파괴 정도도 증가함을 알 수 있었다.

이 연구는 문교부 연구비 지원으로 이루어 졌으며 이에 대하여 감사한다.

## 인 용 문 헌


1. See for example: F.P. Ballistreri, E. Maccaone, and A. Mamo, *J. Org. Chem.*, 3364 (1976); E.C.F. Ko and A.J. Parker, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6447 (1968); I. Lee, S.C. Sohn, H.B. Song, and B.C. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **28**, 155 (1984).
2. See for example: J.K. Kochi and G.S. Hammond, *J. Am. Chem.* Soc., **75**, 3443, 3445 (1953); I. Lee, W.H. Lee, C.H. Kang, S.C. Sohn, and C.S. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **28**, 155 (1984); I. Lee, S.C. Sohn, C.H. Kang, and Y.J. Oh, *J. Chem. Soc. Perkin* **2**, 1631 (1986).
3. K.M. Koshy and R.E. Robertson, *Can. J. Chem.*, **62**, 2485 (1974).
4. R.K. Mohaoty and R.E, Robertson, *Can. J. Chem.*, **53**, 1319 (1977).
5. K.M. Koshy and R.E. Robertson, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 914 (1974).
6. C.J. Janz and S.S. Danyluk, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3846 (1959).
7. J.E. Coetzee, *Pure. Appl. Chem.*, **13**, 429 (1966).
8. D.D. Perrin, W.L.F. Armarego, and D.R. Perrin, "Purification of Laboratory Chemicals,"

2nd ed., Pergamon Press, Oxford 1980.
9. E. A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, **2**, 538 (1926).
10. C. G. Swain and C. B. Scot, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2813 (1951).
11. E. Grunwald and S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 846 (1948); S. Winstein, E. Grunwald, and H. W. Jones, *ibid.*, **79**, 1602(1957).
12. A. H. Fainberg and S. Winstein, *J. Am Chem. Soc.*, **78**, 2770 (a956).
13. I. Lee, unpublished results.
14. T. W. Bentley and G. E. Carter, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 5741 (1982).
15. D. N. Kevill, K. C. Kolwyck, and F. L. Weitl, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7300 (1970).
16. S. Winstein, A. H. Fainberg, A. H. Fainberg, anb E. Grunwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4146, 5937 (1957).
17. T. W. Bentley and G. E. Carter, *J. Org. Chem.*, **48**, 579 (1983).
18. D. N. Kevill and J. J. Rissman, *J. Chem. Soc. Perkin* **2**, 717 (1984).
19. K. Dimroth, C. Reichardt, T. Seipman, and F. Bohlman, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **661**, 1 (1963).
20. K. Dimroth and C. Reichardt, *Z. Anal. Chem.*, **215**, 344 (1966).
21. R. E. Robertson, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **4**, 213 (1967).