

카르복실산 합성前驅體로서의 옥탄니트릴의 生成反應에 關한 研究

金容仁 · 吳亮煥 · 金光式 · 李東雨

홍익대학교 공과대학 화학공학과

A Study on the Formation of Octanenitrile as a Precursor for Synthesis of Carboxylic Acid

Kim, Yong-In · Oh, Yang-Hwan
Kim, Kwang-Sik · Lee, Dong-Woo

Dept. of Chemical Engineering, Hong Ik University

(Received Sep. 19, 1989)

ABSTRACT

Using the quaternary ammonium salts as phase transfer catalyst, the nucleophilic substitution reaction of 1-chlorooctane with sodium-cyanide was investigated kinetically with respect to the formation of octanenitrile.

The product was analyzed with gas chromatography, and quantity of octanenitrile was measured. The reaction condition was considered by the effect of the reaction temperature, of the species and the amount of catalyst, of the speed of stirring, and of the concentration of reactants.

The reaction was carried out in the first order on the concentration of 1-chlorooctane and sodium cyanide, respectively. The over-all order was 2nd.

The activation energies for the nucleophilic substitution reaction of 1-chlorooctane and 1-bromooctane under tetrabutylammonium hydrogen-sulfate were calculated as 2.05 and 10.08kcal/mol, respectively.

The effect of various catalysts was decreased in the order of tetrabutylammonium bromide, tetrabutylammonium chloride, tetrabutylammonium hydrogensulfate, and tetrabutylammonium iodide.

The reaction rate was dependent on the concentration of sodium-cyanide dissolved in the aqueous phase, and the good result was shown when the mol ratio between 1-chlorooctane and sodium cyanide was one per three.

I. 서 론

서로 접촉하고 있는 유상과 수상 중에 각각 녹아

있는 두 반응 물질 사이의 반응은 매우 어렵거나 거의 진행되지 않는다. 이와 같은 불균일계 반응에서는 두 반응물질을 녹일 수 있는 상호 용매(cosolvent)를 사용하여 균일계로 만들면, 반응을 효율적으로 진

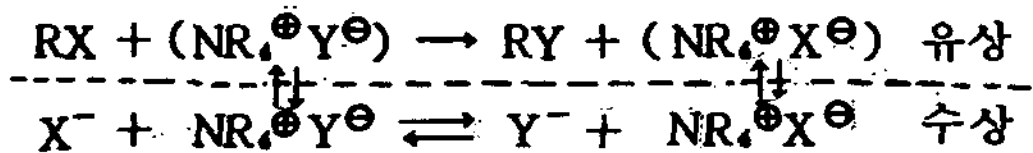
행시킬 수 있다.

극성 양성자성 용매인 ethanol 과 극성 반양성자성 용매인 DMF, DMSO, acetonitrile 등은 상호 용매로 사용되고 있다.¹⁾

이들 극성 양성자성 용매들은 양이온 선택성 용매화를 일으키므로 음이온의 반응을 촉진한다.²⁾ 그러나 이들 용매는 고가이며 반응 후에 완전 제거가 곤란한 점이 있다.

Starks³⁾는 상호 용해도 문제를 해결할 수 있는 새로운 방법으로 4차 암모늄염을 촉매로 사용하였고 이때의 반응메카니즘을 다음과 같이 제안하고 이런 촉매를 “상이동촉매(phase transfer catalyst : PTC)”라 하였다. 이 반응은 어떤 불균일계 반응에서 친유성을 갖는 상이동 촉매가 친수성인 음이온을 상이동시켜 반응이 같은 계에서 일어나게 함으로써 반응성을 높이게 하는 것이다. Starks는 이 반응에서 형성된 이온쌍(NR₄⁺Y⁻)이 수용액층에서 유기층으로 확산되는 과정을 “상이동”이라 하였다.

지금까지 알려진 상이동 촉매로는 4차 암모늄염 이외에 4차 phosphonium염⁴⁾, crown ethers⁵⁾, arsonium compounds⁶⁾, cryptates⁷⁾ 및 amines⁸⁻¹⁰⁾ 등이 있다.

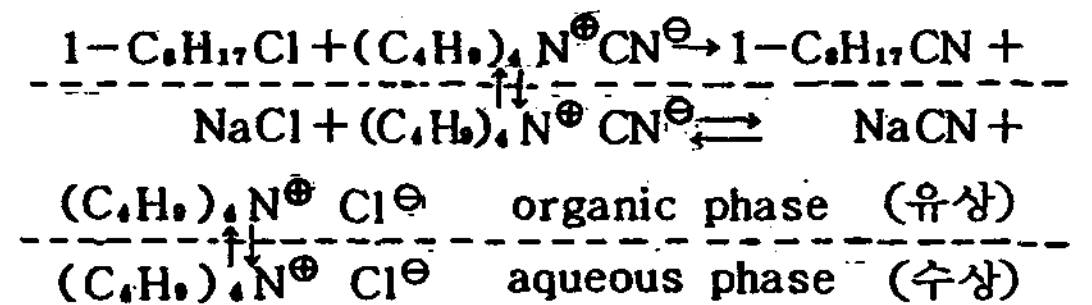


위 식과 같이 Starks가 상이동 촉매 반응의 메카니즘을 제안한 이후, 상이동 촉매를 이용한 많은 유기 화학 반응이 보고되어 있으며, 그 대표적인 반응들은 친핵성 치환반응¹¹⁾, 카르벤 반응¹²⁾, 알킬화 반응¹³⁾, Darzens 반응¹⁴⁾, 산화-환원반응¹⁵⁾, Williamson 반응¹⁶⁾, Benzoin 축합 반응¹⁷⁾, Wittig 반응¹⁸⁾, 에스테르화반응¹⁹⁾ 등이며, 상이동 촉매를 이용하여 대부분 원하는 물질을 온화한 조건에서 짧은 시간 내에 좋은 수율로 합성할 수 있었다. 또한 최근에는 상이동 촉매를 이용하여 polymer 분야에 적용한 반응도 보고된 바 있다.^{20, 21)} 본 연구에서는 4가지의 4차 암모늄염을 촉매로 하여 sodium cyanide 와 1-halooctane 의 친핵치환 반응으로 생성하는 octanenitrile 를 GC로 분석하고 여러가지 반응조건을 고찰하였다.

II. 이 론

상이동 촉매하에서 음이온 이동 치환 반응에 대한 대부분의 연구는 음이온의 교환과 이동이 아주 빠르게 일어나며, 유기층에서 치환 반응이 느리게 진행되는 음이온 이동 치환 반응에 대하여 고찰 하였다.^{4, 19)}

특히 수용액층에서는 음이온 사이에 신속한 이동과 교환이 일어날 뿐 아니라 nucleophile인 CN⁻의 공격에 의하여 Cl⁻ 또는 Br⁻의 치환이 느리게 진행되는 유기층에서의 반응이 속도 결정 단계가 되므로 상이동 촉매하에서 대부분의 단순한 치환 반응이 S_N2 반응과 같은 거동을 보인다. 본 연구에서는 1-chlorooctane 의 cyanide displacement 를 Starks가 제안한 바 유기층에서의 2분자성 친핵치환 반응(S_N2)으로 보고 tetrabutylammonium chloride 를 촉매로 사용하여 반응시켰으며 그 반응식은 다음과 같이 예상된다.²²⁾



이 반응에서 sodium cyanide 와 1-chlorooctane 을 각각 A, B, 촉매를 X라 하면 반응 중 촉매 농도 C_x는 일정하므로 sodium cyanide 의 감소속도(-r_A)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$-r_A = -dC_A/dt = kC_A C_B C_X = k' C_A C_B \dots \dots \dots (1)$$

여기서 k는 반응속도상수, k'는 겉보기 반응속도 상수이며, C_A, C_B, C_x는 각각 sodium cyanide, 1-chlorooctane, 촉매의 농도이다. 옥탄니트릴의 전환율을 X_B라 하면 각 물질의 농도는 C_A = C_{A0} - C_BX_B, C_B = C_{B0}(1 - X_B)이고 C_{A0}/C_{B0} ≠ 1 이므로 식(1)를 적분하면

$$Y = \frac{1}{C_{A0} - C_{B0}} \ln \frac{1 - (C_{B0}/C_{A0})X_B}{1 - X_B} = k't \dots \dots (2)$$

(2)식에서 전환율 X_B로부터 Y 값을 구하고 반응시간 t(hr)에 대한 plot에서 나타난 직선관계로부터 k'를 구하고 또 k를 구한다.

III. 실험

1. 시 약

본 연구에서 사용한 1-chlorooctane 과 1-bromooctane 은 Fluka AG제 순급이며, 촉매인 tetrabutylammonium hydrogensulfate, tetrabutylammonium bromide 는 동경 화성제 특급, tetrabutylammonium chloride, tetrabutylammonium iodide 는 Fluka AG제 순급을 사용하였다. solvent와 standard 물질로 사용한 acetone, ethanol, octanenitrile 등은 특급 및 순급시약을 사용하였다.

2. 실험장치

온도계, 환류냉각기, 교반기를 부착시킨 3구플라스크를 glycerol 이 채워진 항온조에 설치하였다. 온도의 조절은 온도조절감도가 $\pm 1^\circ\text{C}$ 인 자동온도조절기를 사용하였다.

또한, 교반속도의 조절은 Shin Il Co.의 전압조정기로 하였고, 교반속도의 측정은 측정 범위가 0~10,000 rpm인 Nagashima Keiki Co.의 Hand Tachometer 로 하였으며 이때 교반날의 면적은 11.33 cm^2 이었다.

3. 분석방법

Octanenitrile 의 정성 및 정량분석을 위하여 Shimadzu Co.에서 제작한 GC-6A를 사용하였고, 이때 사용한 column은 fused silica capillary column ($0.32\text{ mm} \times 20\text{ m}$)으로 정지상(stationary phase)은 SE-54(film thickness $0.25\text{ }\mu\text{m}$)이었고, column temperature 는 150°C 등온이었으며, injection temperature 는 100°C , carrier gas는 질소를 사용하였고, 질소가스 압력은 0.6 kg/cm^2 , detector 는 FID를 사용하였다. 실험 결과치는 3회 반복하여 그 평균값을 사용하였다.

4. 검량선 작성

생성물인 octanenitrile 의 농도변화를 구하기 위하여 분석용 acetone 에 기지의 octanenitrile 을 일정한 mol ratio 로 혼합하여 gas chromatography 로 분석하고 그의 면적비를 구하여 Fig.1에 나타내

었다.

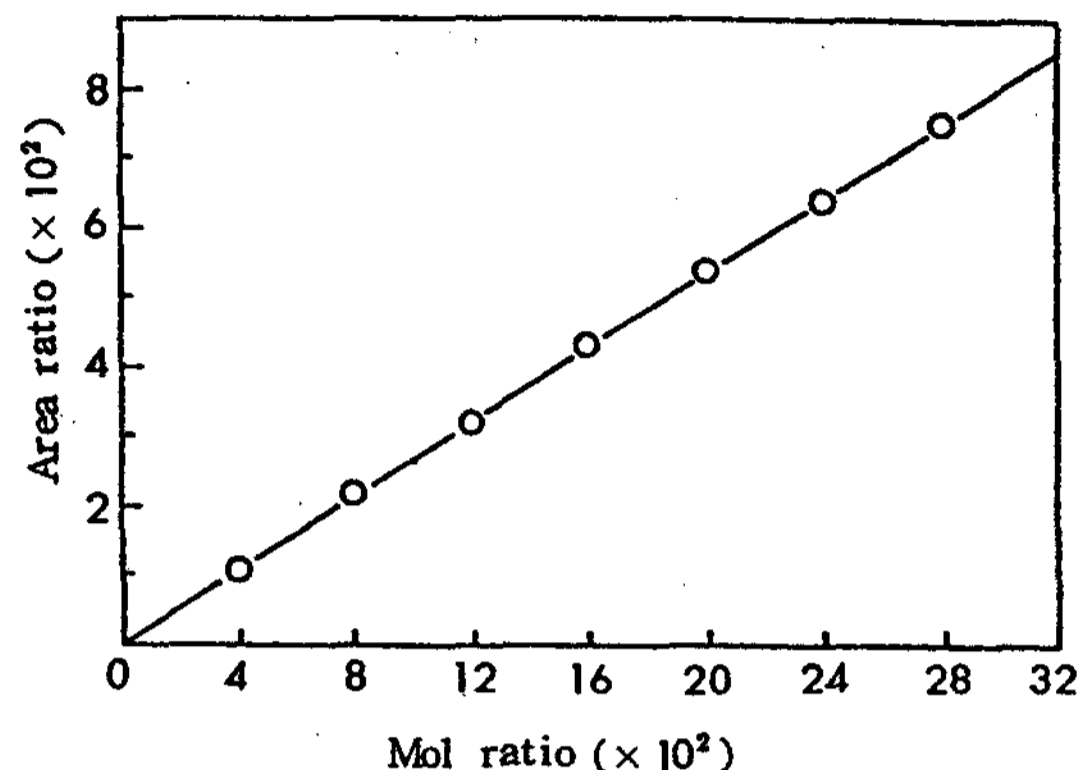


Fig. 1. Calibration curve of octanenitrile in acetone

5. 실험방법

100ml flask 에 일정량의 촉매를 취하여 5ml의 물에 용해시키고, sodium cyanide 0.3 mol 을 물 20 ml 에 완전히 녹인 후 1-halooctane 0.1 mol 을 가하고 항온조에서 반응시켰다.

그리고 1시간 간격으로 반응물을 0.1ml 씩 채취하여 acetone 1.9ml 에 희석하고, 이 용액 0.5 μl 를 취하여 gas chromatography 로 분석하여 acetone 에 대한 octanenitrile 의 면적비를 구하였고, 이로부터 생성된 octanenitrile 의 농도를 구하였다.

촉매는 tetrabutylammonium hydrogensulfate, -chloride, -bromide, -iodide 를 사용하였으며, 그 양은 각각 $2.5 \times 10^{-4}\text{ mol}$ 에서 $1.0 \times 10^{-3}\text{ mol}$ 까지 $2.5 \times 10^{-4}\text{ mol}$ 간격으로 변화시켰다. 이때 반응온도는 105°C 로 하였다.

IV. 결과 및 고찰

1. 촉매 농도의 영향

1-chlorooctane 과 sodium cyanide 사이의 촉매양에 따르는 반응속도의 변화를 측정하기 위하여 촉매로 tetrabutylammonium hydrogensulfate, tetrabutylammonium bromide, tetrabutylammonium chloride 를 $2.5 \times 10^{-4}\text{ mol}$ 에서 $1.0 \times 10^{-3}\text{ mol}$ 까지 $2.5 \times 10^{-4}\text{ mol}$ 간격으로 변화시키며 반

용시켰다. 이때 1-chlorooctane의 전환을 X_B 를 반응시간 t (hr)에 대하여 plot 하였으며, tetrabutylammonium hydrogensulfate를 촉매로 사용한 경우를 Fig. 2에 도시하였다.

Sodium cyanide의 초기농도 12 mol/l (C_{A0}) 1-chlorooctane의 초기농도 3.8 mol/l (C_{B0})하에서 전환을 X_B 를 식(2)에 대입하여 좌변 Y 값을 계산하였으며, 이를 반응시간 t (hr)에 대해 plot 하여 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 직선이 나타나는 것은 이미 설명한 적분법에 의한 결과와 일치하므로, 본 반응은 sodium cyanide의 농도와 1-chlorooctane의 농도에 대하여 각각 1차이고, 총괄 차수는 2차인 반응이다.

tetrabutylammonium bromide와 tetrabutylammonium chloride를 촉매로 사용한 경우의 결과는 각각 Fig. 4, 5에 나타내었다. 이 그림으로부터 본 반응의 반응속도는 촉매량의 증가에 따라 반응속도가 빨라진다는 것을 알 수 있다.

또한 사용한 촉매 종류에 대한 촉매효과를 비교하기 위하여 일정 촉매량 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 에 대하여 결

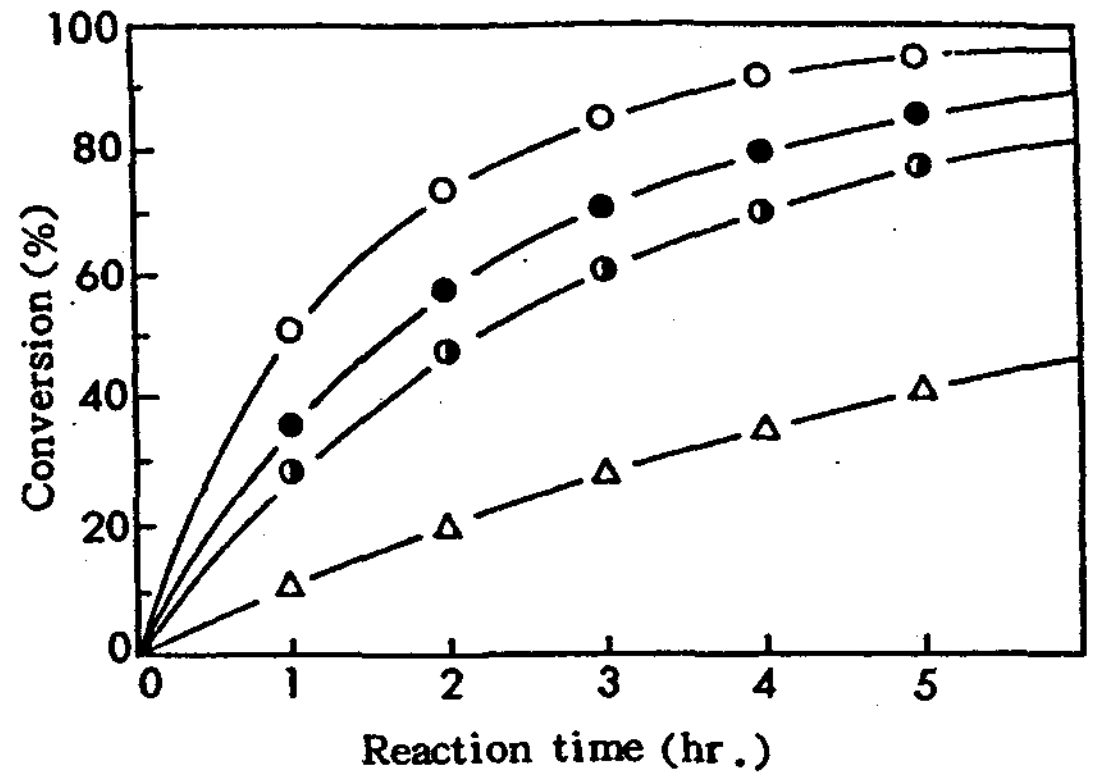


Fig. 2. Reaction time-conversion curves of nucleophilic substitution reaction of 1-chlorooctane and sodium cyanide with various concentration of tetrabutylammonium hydrogensulfate catalyst (1-chlorooctane; 0.1 mol, sodium dyanide; 0.3 mol, reaction temperature; 105°C , speed of stirring; 300 rpm)

○ : 1.0×10^{-3} ● : 5.0×10^{-4}
 ● : 7.5×10^{-4} △ : 2.5×10^{-4}

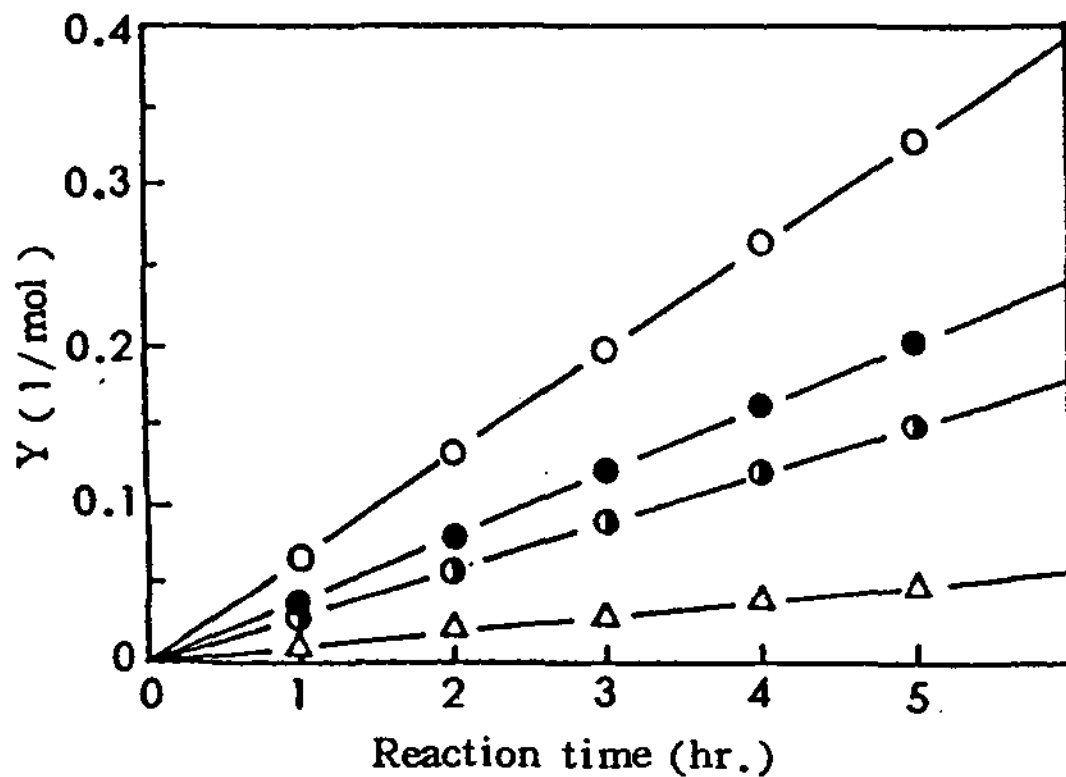


Fig. 3. Relationship between Y and reaction time on the nucleophilic substitution reaction of 1-chlorooctane and sodium cyanide with various concentration of tetrabutylammonium hydrogensulfate catalyst (1-chlorooctane; 0.1 mol, sodium cyanide; 0.3 mol, reaction temperature; 105°C , speed of stirring; 300rpm)

○ : 1.0×10^{-3} ● : 5.0×10^{-4}
 ● : 7.5×10^{-4} △ : 2.5×10^{-4}

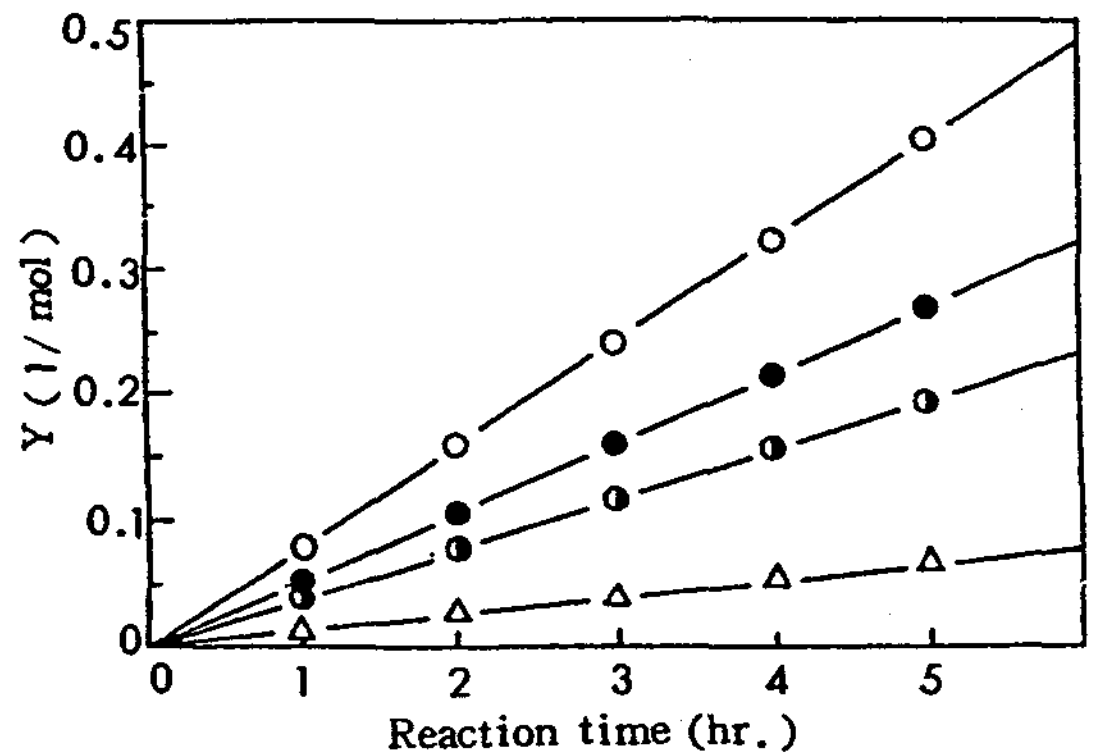


Fig. 4. Relationship between Y and reaction time on the nucleophilic substitution reaction of 1-chlorooctane and sodium cyanide with various concentration of tetrabutylammonium bromide catalyst (1-chlorooctane; 0.1 mol, sodium cyanide; 0.3 mol, reaction temperature; 105°C , speed of stirring; 300rpm)

○ : 1.0×10^{-3} ● : 5.0×10^{-4}
 ● : 7.5×10^{-4} △ : 2.5×10^{-4}

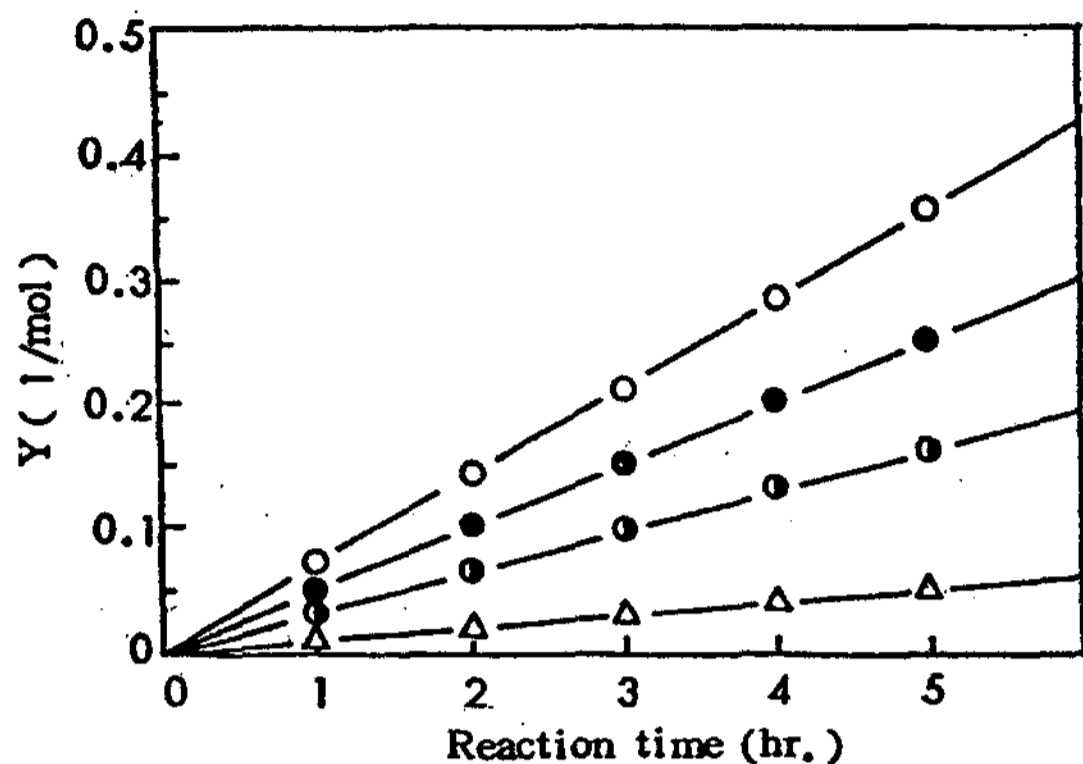


Fig. 5. Relationship between Y and reaction time on the nucleophilic substitution reaction of 1-chlorooctane and sodium cyanide with various concentration of tetrabutylammonium chloride catalyst (1-chlorooctane; 0.1 mol, sodium cyanide; 0.3 mol, reaction temperature; 105°C, speed of stirring; 300rpm)

○ : 1.0×10^{-3} ● : 5.0×10^{-4}
 ● : 7.5×10^{-4} △ : 2.5×10^{-4}

보기속도상수 k' ($1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$)를 구하였으며, 이것을 Table 1에 나타내었다.

Fig. 3, 4, 5,에서 각각 k' 를 구하고 각 촉매 농도에 대하여 plot 한 것이 Fig. 6이다. Fig. 6에서 겹보기속도상수와 촉매농도는 직선적인 관계를 이룬다.

따라서 반응속도상수는 겹보기속도상수와 1차적인 관계가 성립함을 알 수 있다. 이로부터 반응속도상수 k ($1^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{hr}^{-1}$)를 구하여 Table 2에 나타내었다.

2. 반응 온도의 영향

반응 속도에 미치는 반응 온도의 영향을 알아보기 위하여 1-chlorooctane과 1-bromooctane 0.1 mol을 취하여 5.0×10^{-4} mol의 tetrabutylammonium hydrogensulfate 촉매하에서 sodium cyanide 0.3 mol과 85, 95, 105, 115°C에서 반응시키고, Y값과 반응시간 t (hr)의 관계를 Fig. 7 및 Fig. 8에 나타내었다.

또한 tetrabutylammonium hydrogensulfate 촉

Table 1. Apparent rate constant, k' .

Catalyst	k' ($1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$)
Tetrabutylammonium bromide	0.079
Tetrabutylammonium chloride	0.070
Tetrabutylammonium hydrogensulfate	0.064

Table 2. Rate constant, k .

Catalyst	k ($1^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{hr}^{-1}$)
Tetrabutylammonium bromide	3.506
Tetrabutylammonium chloride	3.252
Tetrabutylammonium hydrogensulfate	3.924

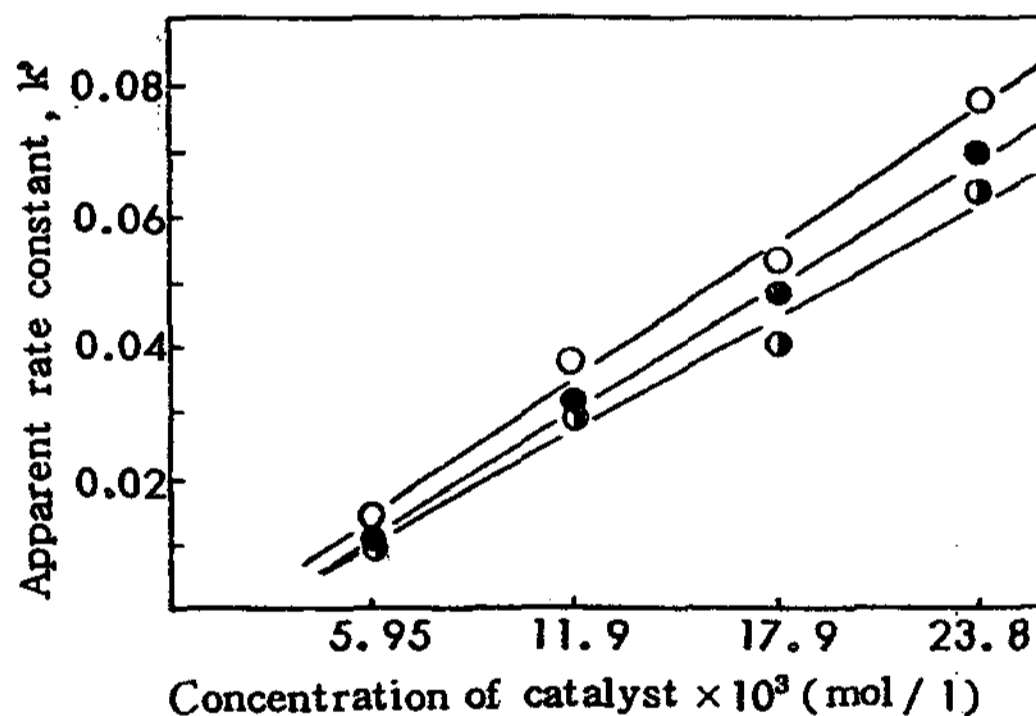


Fig. 6. Relationship between apparent rate constant k' , and concentration of catalyst (mol/l)

○ : tetrabutylammonium bromide
 ● : tetrabutylammonium chloride
 ○ : tetrabutylammonium hydrogensulfate

매 하에서 1-chlorooctane과 1-bromooctane의 친핵치환 반응속도에 대한 반응온도의 관계를 Fig. 9에 나타내었다.

Fig. 9로부터 반응속도가 반응온도에 따라 직선적으로 변하고 있으므로 Arrhenius식이 적용됨을 알 수 있다.

Sodium cyanide에 대한 1-haloctane의 반응

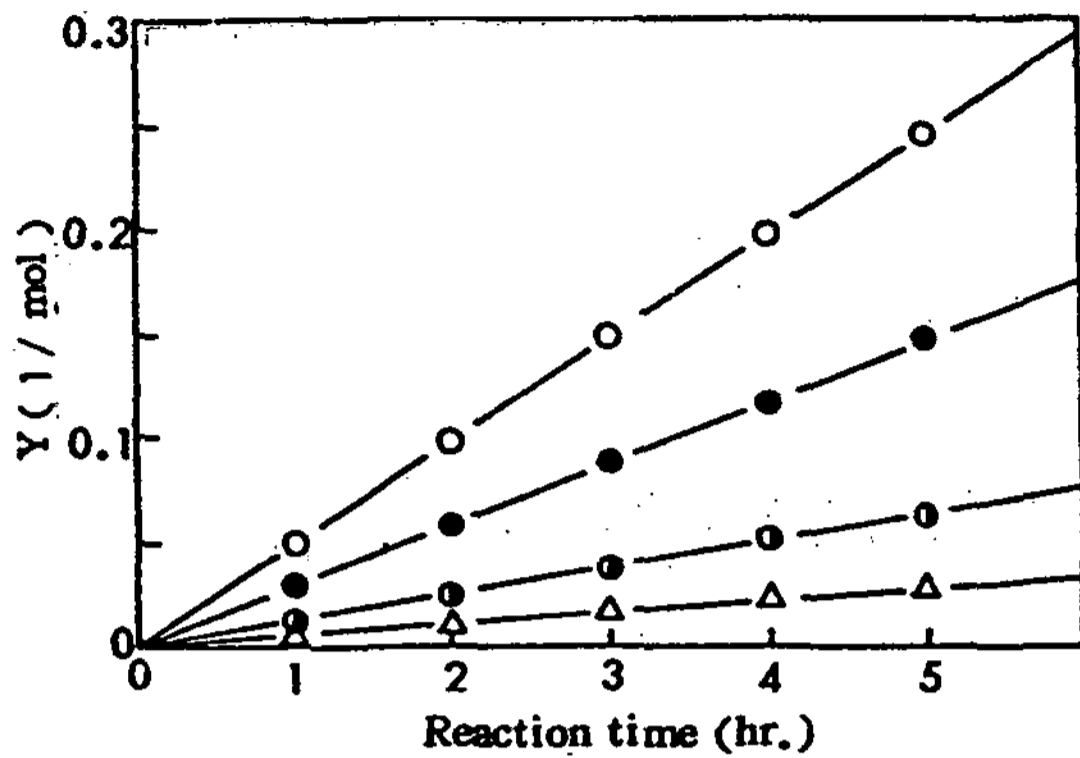


Fig. 7. Relationship between Y and reaction time on the nucleophilic substitution reaction of 1-chlorooctane and sodium cyanide with various reaction temperatures (1-chlorooctane; 0.1 mol, sodium cyanide; 0.3 mol, tetrabutylammonium hydrogensulfate; 5.0×10^{-4} mol, speed of stirring; 300rpm)

○ : 115 °C ● : 95 °C
● : 105 °C △ : 85 °C

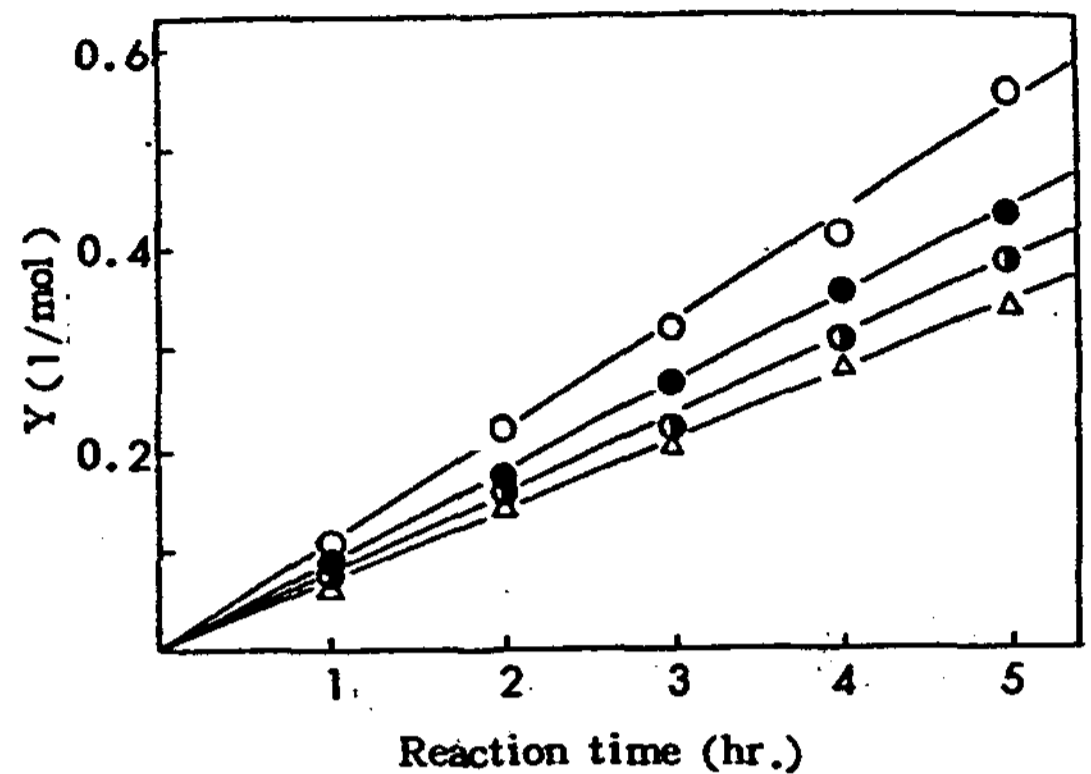


Fig. 8. Relationship between Y and reaction time on the nucleophilic substitution reaction of 1-bromooctane and sodium cyanide with various reaction temperatures

(1-bromooctane; 0.1 mol, sodium cyanide; 0.3 mol, tetrabutylammonium hydrogensulfate; 5.0×10^{-4} mol, speed of stirring; 300rpm)

○ : 115 °C ● : 95 °C
● : 105 °C △ : 85 °C

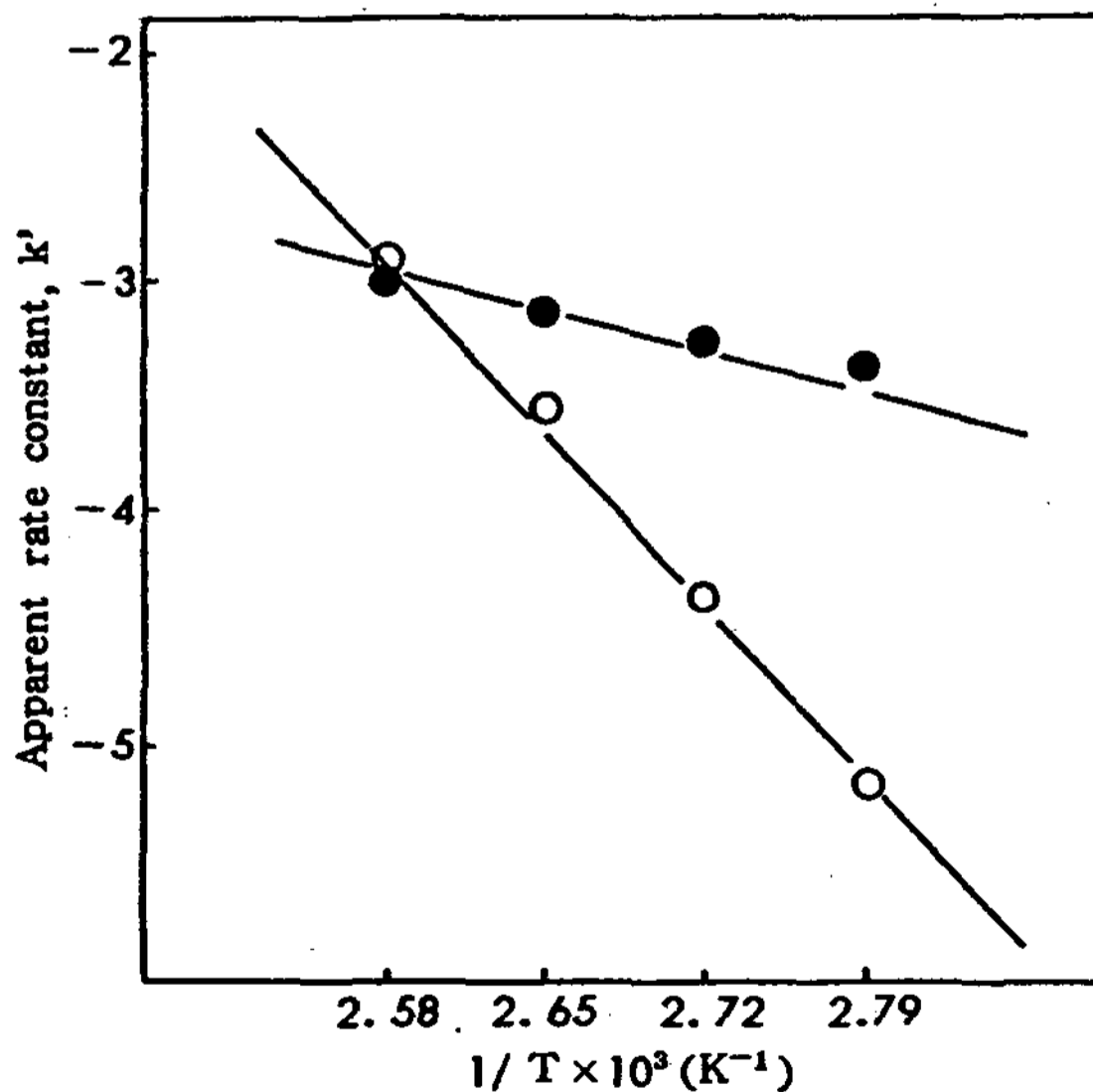


Fig. 9. Arrhenius plot between apparent rate constant, and reciprocal absolute temperature at the nucleophilic substitution reaction of 1-chlorooctane and 1-bromooctane

○ : 1-bromooctane ● : 1-chlorooctane

활성화 에너지는 1-chlorooctane 이 2.05 kcal/mol 이고 1-bromooctane 이 10.08 kcal/mol 이다.

1-chlorooctane 과 1-bromooctane 의 치환 반응은 liquid-liquid PTC 하에서 1-bromooctane 이 더 빠르게 진행되었으며^{23,24}, 이는 이들 반응의 활성화 에너지 결과와 일치하였다.

한편 본 반응에서 $E_a = \Delta H^\ddagger + RT$ 식과 Eyring equation 으로 부터 구한 activation parameter 를 Table 3 에 나타내었으며 (2)식에 대한 결과를 나타낸 Fig. 3, 4 그리고 Fig. 5로부터 sodium cyanide 와 1-chlorooctane 의 농도에 대하여 1차 반응으로 총괄 차수가 2차인 반응임을 알 수 있는데 이러한 동력학적인 증거가 nucleophile 과 substrate 가 똑같이 속도결정단계에서 각각 1차 반응으로 진행되는 S_N2 메카니즘을 설명해 준다.

또한 1-chlorooctane 과 1-bromooctane 에 대한 친핵 치환 반응에서 $R-X + Y^- \rightarrow Y^\delta \cdots R^\delta \cdots X^\delta$ 와 같이 nucleophile Y^- 의 charge 가 dispersed 된 각각의 전이 상태를 비교해 보면 이탈기로서

Table 3. Activation parameters for the nucleophilic substitution reaction of 1-haloctanes under PTC at 105°C.

halooctanes	E_a (kcal/mol)	ΔH^\ddagger (kcal/mol)	$-\Delta S^\ddagger$ (e. u.)
1-chlorooctane	2.0513	1.2999	31.422
1-bromooctane	10.0768	9.3254	20.345

의 halogen의 반응성은 $R-Br > R-Cl$ 이므로 전이 상태의 형성이 더욱 잘 일어나 더 큰 활성화 엔트로피의 감소를 나타내고 있어서 이러한 전이 상태의 형성이 반응 속도를 증가시키며 1 단계 메카니즘으로 진행되는 S_N2 반응임을 더욱 확인해 준다.

3. Sodium cyanide의 농도 영향

온도 105°C에서 tetrabutylammonium hydrogensulfate 촉매 2.5×10^{-4} mol 에 1-chlorooctane 0.1 mol 과 sodium cyanide의 농도 0.15, 0.2, 0.3 mol 에 대하여 식(2)의 Y값을 계산하였으며, Y와 반응시간 t(hr)의 관계를 Fig. 10에 나타내었다. sodium cyanide의 농도가 증가하면 반응성이 증가하는데 이는 CN^- 이온이 $CN^- \cdot 5H_2O$ 와 같은 강

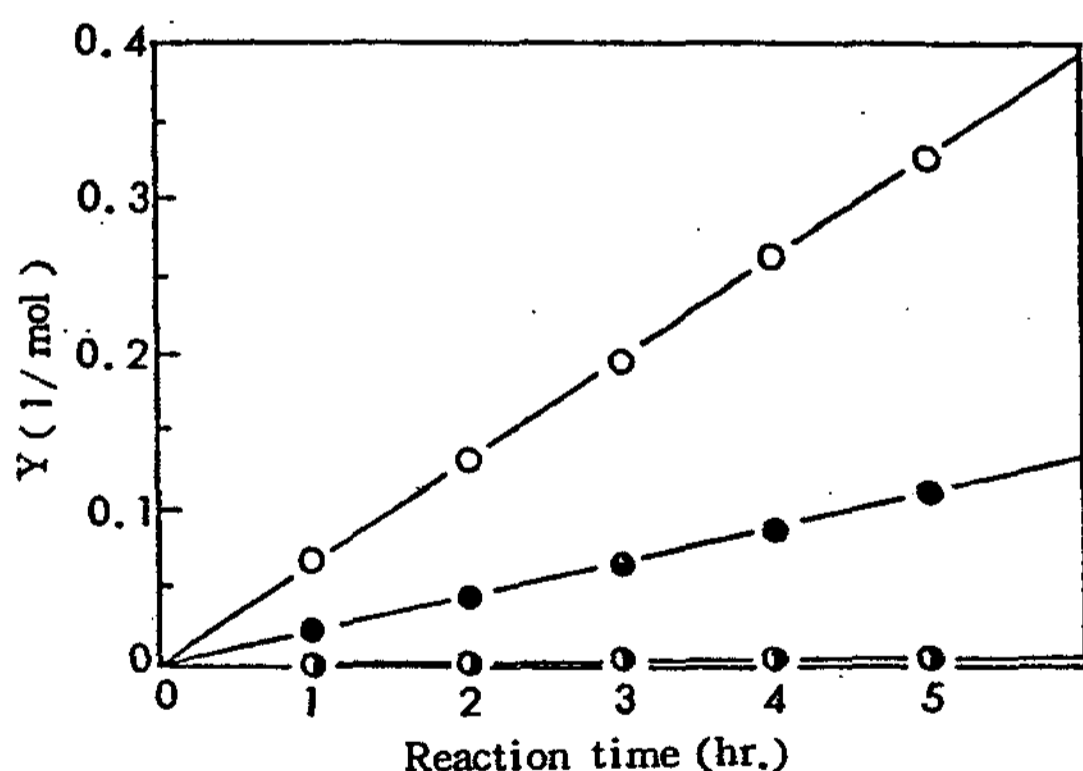


Fig. 10. Relationship between Y and reaction time on the nucleophilic substitution reaction of 1-chlorooctane and sodium cyanide with various their mol ratio (reaction temperature; 105°C, tetrabutylammonium hydrogensulfate; 1.0×10^{-3} mol, speed of stirring; 300rpm)

○; 1:3 ●; 1:2 ◐; 1:1.5

한 용매화로^{25,26)} 인하여 free anion의 nucleophilic 공격이 어려워지기 때문이라고 생각되나, 이에 관하여는 더 연구가 있어야 하겠다.

4. 교반속도의 영향

교반 속도에 따른 1-chlorooctane의 전환율을 알아보기 위하여 1-chlorooctane 0.1 mol 과 sodium cyanide 0.3 mol 에 tetrabutylammonium hydrogensulfate 촉매 1.0×10^{-3} mol 을 가한 후, 105°C에서 교반하며 반응시켰다. 이때 교반 속도는 140, 210, 300, 360 및 450 rpm으로 하였다.

교반속도가 140, 210, 300, 360 및 450 rpm일 때 1-chlorooctane의 전환율은 각각 0.741, 0.765, 0.850, 0.878 및 0.919이며, 전환율과 교반속도와의 관계를 Fig. 11에 나타내었다.

본 연구에서 행한 교반속도와 전환율과의 관계에서는 Starks와 Owens의 실험 결과에서 관찰된 교반속도와 반응속도 사이에 한계 교반속도를 추정하지 못하였다. 그러나 Starks와 Owens의 실험에서 관찰된 효율적인 교반속도가 250 rpm인 점을 고려하여 본 실험에서는 교반속도 300 rpm을 반응 조건으로 택하였다.

5. 촉매 종류의 영향

반응속도에 대한 촉매종류의 영향을 알아보기 위하여 1-chlorooctane 0.1 mol 과 sodium cyanide 0.3 mol 을 24.5 ml의 물에 녹인후, tetrabutylammonium hydrogensulfate, -chloride, -bromide, -iodide를 각각 7.5×10^{-4} mol 씩 취하여 0.5 ml의 ethyl alcohol에 녹여 각각 반응기에 가한 후, 105°C에서 반응시켰으며, 1-chlorooctane의 전환율 X_B 를 반응시간 t(hr)에 대하여 plot한 결과를 Fig. 12에 나타내었다.

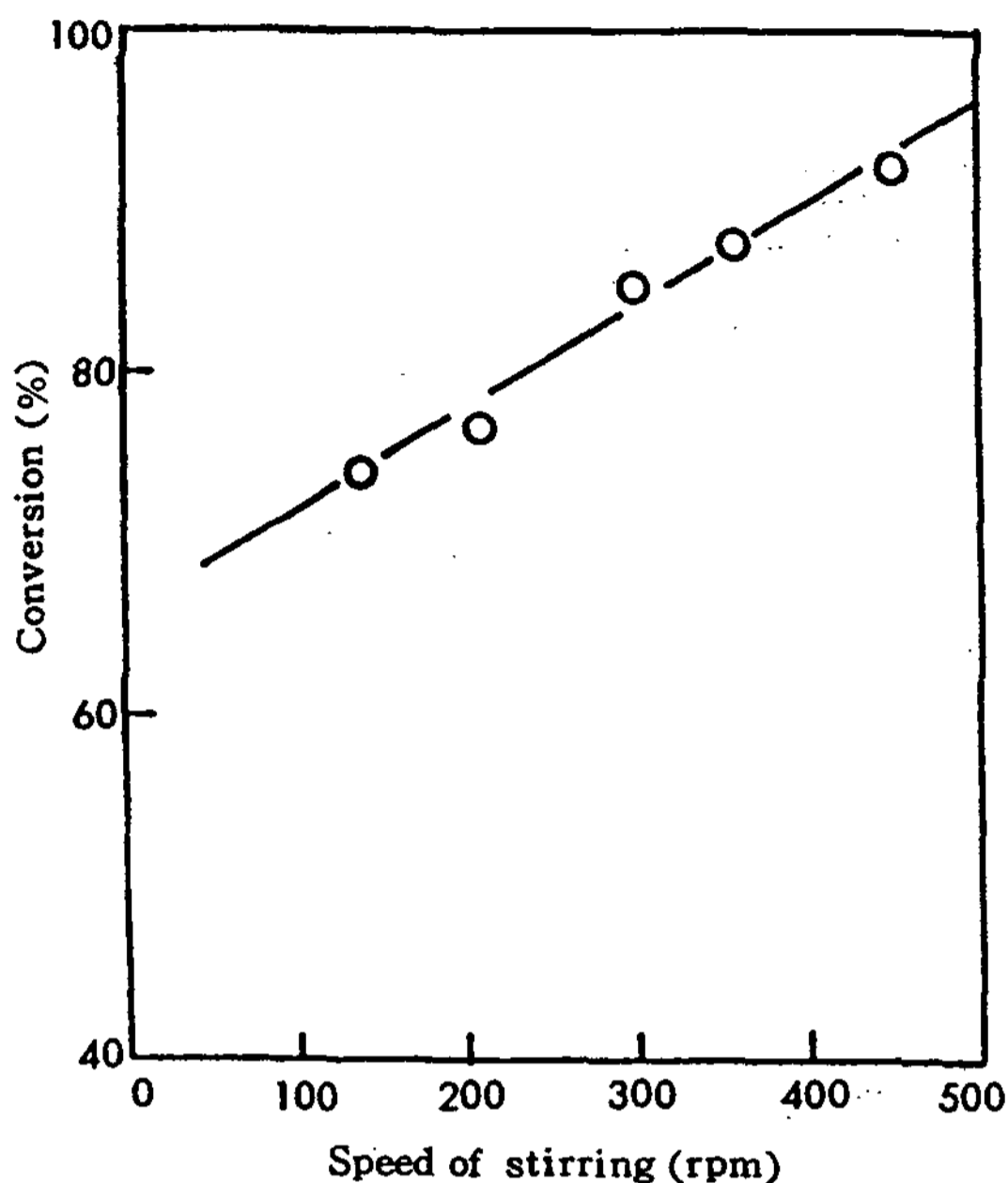


Fig. 11. Effect of stirring speed on the nucleophilic substitution reaction of 1-chlorooctane and sodium cyanide (1-chlorooctane; 0.1 mol, sodium cyanide; 0.3 mol, reaction temperature; 105°C, tetrabutylammonium hydrogensulfate; 1.0×10^{-3} mol, reaction time; 3hr)

이로부터 tetrabutylammonium bromide, -chloride, -hydrogensulfate, -iodide 의 순으로 촉매 효과가 감소함을 알 수 있다.

V. 결 론

4차 암모늄염 촉매하에서 1-halooctane 과 sodium cyanide 와의 친핵 치환 반응 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 1-chlorooctane 과 sodium cyanide 의 친핵 치환 반응은, 반응속도가 1-chlorooctane 의 농도와 sodium cyanide 의 농도에 대해서 각각 1차이고, 총괄 차수는 2 차였다.

2. 촉매 효과는 tetrabutylammonium bromide, tetrabutylammonium chloride, tetrabutylammon-

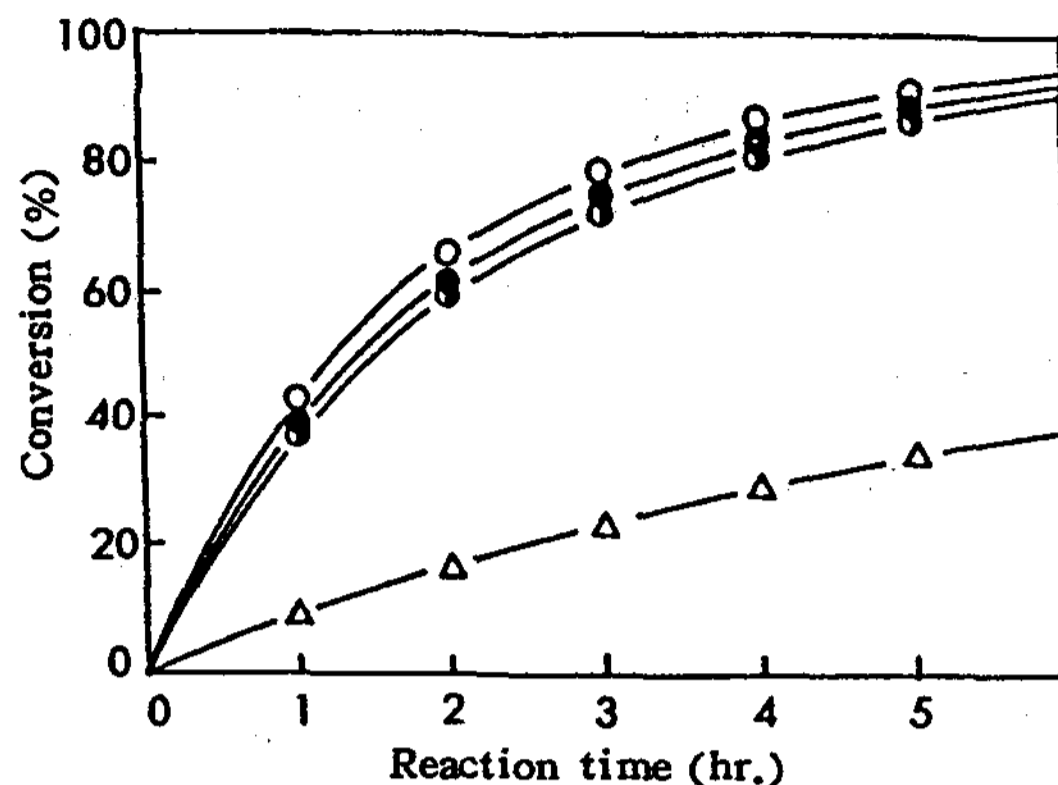


Fig. 12. Reaction time - conversion curves of various catalysts on the nucleophilic substitution reaction of 1-chlorooctane and sodium cyanide with 0.5ml alcohol (1-chlorooctane; 0.1mol, sodium cyanide; 0.3 mol, reaction temperature; 105°C, catalyst; 7.5×10^{-4} mol, speed of stirring; 300 rpm)

- : tetrabutylammonium bromide
- : tetrabutylammonium chloride
- ⊙ : tetrabutylammonium hydrogensulfate
- △ : tetrabutylammonium iodide

ium hydrogensulfate, tetrabutylammonium iodide 의 순으로 감소하였다.

3. 1-chlorooctane 과 1-bromooctane 에 대한 활성화 에너지는 각각 2.05 kcal/mol 및 10.08 kcal/mol 이었다.

4. 1-chlorooctane 과 sodium cyanide 의 농도 비가 1 : 3 일 경우에 전환율이 가장 컸다.

문 헌

1. A. J. Parker: *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1328 (1961); W. M. Weaver and J. D. Hutchison: *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 261 (1964); F. G. Bordwell and D. L. Hughes: *J. Org. Chem.*, **46**, 3570 (1981)
2. A. J. Parker: *Chem. Rev.*, **69**, 1-32 (1969); *Adv. Phys. Org. Chem.*, **5**, 173 (1967)
3. C. M. Stark: *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 195 (1971)

4. C. M. Stark and R. M. Owens: *J. Am. Soc.*, **95**, 3613 (1973)
5. C. L. Liotta and E. E. Grisdale: *Tetrahedron Lett.*, 4205 (1975)
6. N. A. Gibson and J. W. Hosking: *Aust. J. Chem.*, **18**, 128 (1965)
7. C. M. Starks and C. Liotta: "Phase Transfer Catalysis", Academic Press, New York, 112-125 (1978)
8. E. Chiellini and R. Solaro, *J. Org. Chem.*, **43**, 2550 (1978)
9. W. P. Reeves and M. R. White, *Synth. Comm.*, **6**(3), pp.193-197 (1976)
10. W. P. Reeves and M. R. White, R. G. Hilbrich and L. L. Biegert, *Synth. Comm.*, **6** (7), 509-514 (1976)
11. R. A. Jones, *Aldrichchimica Acta*, **9**, 35 (1976)
12. R. Solaro, S. D. Antone and E. Chiellini: *J. Org. Chem.*, **45**, 4179 (1970)
13. R. K. Bansal and K. Sethi: *Bull. Chem. Soc., Japan.*, **53**, 1197 (1980)
14. W. P. Weber and J. P. Shephard: *Tetrahedron Lett.*, 4907 (1972)
15. H. H. Freedman and R. A. Bubo: *Tetrahedron Lett.*, 325 (1972)
16. J. Solodar: *Tetrahedron Lett.*, 287 (1971)
17. G. Markl and A. Merz: *Synthesis*, 295 (1972)
18. F. C. V. Larsson and S. O. Lawesson: *Tetrahedron*, **28**, 5341 (1972)
19. D. Landini, A. Maia and G. Podda: *J. Org. Chem.*, **47**, 2264 (1982)
20. F. Montanari, S. Quici and P. Tundo: *J. Org. Chem.*, **48**, 199 (1983)
21. Y. Kimura and S. L. Regen: *J. Org. Chem.*, **48**, 195 (1983)
22. O. Levenspiel: "Chemical Reaction Engineering", 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York (1972)
23. W. P. Weber and G. W. Gokel: "Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis", Springer-Verlag (1977)
24. E. V. Dehmlow and S. S. Dehmlow: "Phase Transfer Catalysis", 2nd Ed. Verlag Chemie (1983)
25. M. Cinquimi, F. Montanori and P. Tundo: *Chem. Comm.*, 393 (1975)
26. C. L. Liotta, F. L. Cook and C. W. Bowers: *J. Org. Chem.*, **39**, 3416 (1974)