

상 이동 촉매상에서 니트로벤젠과 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 로부터 아닐린의 합성

천 승 우 · 오 소 영 · 박 대 원 · 박 상 옥 · 신 정 호

부산대학교 공과대학 화학공학과
(1992년 1월 20일 접수, 1992년 3월 30일 채택)

Synthesis of Aniline from Nitrobenzene and $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ with Phase Transfer Catalysts

Sung-Woo Chun, So-Young Oh, Dae-Won Park, Sang-Wook Park and Jung-Ho Shin

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Pusan National University
(Received January 25, 1992, Accepted March 30, 1992)

요 약 : Triirondodecacarbonyl에 의한 니트로벤젠의 환원 반응에 상 이동 촉매를 사용한 결과 상온에서 높은 수율의 아닐린을 합성할 수 있었다. Benzyltriethylammonium chloride, tricaprilmethylammonium chloride, 18-crown-6, polyethyleneglycol-400 등이 이 반응에 좋은 상 이동 촉매임을 알 수 있었고, 반응온도, 수용액상의 NaOH 농도, 유기용매가 반응속도 및 아닐린의 수율에 미치는 영향을 고찰하였다.

Abstract: The reduction of nitrobenzene by triirondodecacarbonyl over phase transfer catalysts was investigated. The phase transfer catalysts showed a good yield of aniline at room temperature. Benzyltriethylammonium chloride, tricaprilmethyl ammonium chloride, 18-crown-6 and polyethyleneglycol-400 were good phase transfer catalysts in this reaction. The effect of reaction temperature, concentration of sodium hydroxide and organic solvents on the reaction rate and yield of aniline were studied in this work.

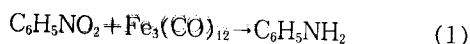
1. 서 론

상 이동 촉매를 유기합성에 이용하여 저온, 저압하에서 유용한 유기 및 무기화학 물질을 합성하는 연구가 70년대 이후부터 시작되어 많은 관심을 모으고 있으며 이에 관한 새로운 연구 논문들이 큰 폭으로 증가하고 있는 실정이다 [1]. 상 이동 촉매를 사용하면 서로 섞이지 않는 액체 반응물들을 반응시키기 위하여 일반적으로 많이 쓰고 있는 값비싼 용매를 값싼 용매로 대체할 수 있어서 경제성면에서도 유리할 뿐

만 아니라 반응물중의 하나를 다른 상의 반응물로 이동하여 줌으로써 반응속도 및 수율을 크게 증가시키는 역할을 하고 있다. 상 이동 촉매사용의 장점은 반응의 속도 및 선택도의 향상 외에도 에너지가 절감되고 값이 비싸지 않은 용매와 산화제를 사용할 수 있다는 것과 상업화가 쉽다는 것이 중요한 장점이다. 상 이동 촉매에 관한 연구는 초기에는 주로 4급 암모늄염을 상 이동 물질로 선택하여 친핵 할로젠이온을 염소이온과 치환시키는 SN_2 치환 반응에 관하여 많이 시도되었고 [1] 그 이후로는 액-액 반응뿐

만 아니라 기-액 반응[2-4] 및 고-액 반응[5-6]에 대해서도 많은 연구가 추진되고 있는 실정이다. 그리고 최근에는 상 이동 촉매를 고분자나[7-9] 금속 표면[10] 혹은 alumina나 silica 등에 담지[11] 시킴으로써 촉매의 안정성을 높이고 촉매의 분리를 용이하게 하는데 관한 연구 결과도 많이 발표되었다. 한편 전이금속 착물과 상 이동 촉매를 함께 유기합성 반응에 도입하여 촉매 효과를 증진시키는 것에 관한 연구도 시도되었다[12-15].

아닐린은 고분자공업, 고무제품, 농업, 염료 및 안료 산업 등에 많이 이용되고 있는 중요한 원료물질이다. 현재 사용하고 있는 아닐린의 제조공정으로는 니트로벤젠의 수소 환원법[16-20]과 페놀의 amination[21-23] 법이 있는데 상 이동 촉매를 이용하면 상온에서도 높은 수율을 얻을 수 있다고 보고하였다[12, 24]. Alper 등[12]은 triironododecacarbonyl에 의하여 니트로벤젠을 환원 탈산소 반응시켜 아닐린을 제조하는 과정에서 처음으로 상 이동 촉매인 benzyltriethylammonium chloride(BTEAC)를 사용하였다.



그러나 상 이동 촉매를 이용한 이 반응에 관한 속도론적 연구결과는 거의 없는 상황이다. 따라서 본 연구에서는 반응온도, 상 이동 촉매의 종류, 수용액상의 염기의 농도 및 유기용매가 니트로벤젠의 소멸속도와 아닐린의 수율에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

2. 실험

본 실험에서 사용한 촉매는 benzyltriethylammonium chloride(BTEAC, Aldrich), tricaprylmethylammonium chloride(Aliquat 336, Aldrich), 18-crown-6(Sigma), polyethylene glycol-400(PEG, Yakuri)이며 이들 촉매는 전처리를 하지 않고 그대로 사용하였다. $Fe_3(CO)_{12}$ (Aldrich)는 진공 중발기에서 건조하여 사용하였고 니트로벤젠(Junsei)은 시약을 그대로 사용하였다. 부피 50ml의 자석 교반식 회분반응기

에 $Fe_3(CO)_{12}$ 를 벤젠에 녹인 용액을 넣은 후 일정 농도의 NaOH 수용액에 상 이동 촉매를 녹인 용액을 첨가하였다. 반응물인 니트로벤젠을 반응기에 주입시키면서 교반을 시작하여 반응 시간에 따라 시료를 채취하여 유기상을 분리한 다음 FID가 부착된 G.C. (HP 5890 A)로 분석하였다. 모든 실험은 질소 분위기하에서 수행하였으며 분석에 사용한 칼럼은 10% Apiezon L/Chromosorb W이었다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 교반속도의 영향

상 이동 촉매반응은 유기상과 수용액상의 계면을 통하여 촉매가 반응물과 착물을 형성하여 이동하면서 반응이 진행되므로 일반적으로 물질전달 속도 및 화학반응 속도에 모두 유속인 것으로 알려져 있다. 교반속도가 니트로벤젠의 소멸속도와 아닐린의 생성속도에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 5mmol의 니트로벤젠과 5mmol의 $Fe_3(CO)_{12}$ 를 사용하여 1N NaOH 수용액-벤젠 계에서 25°C에서 실험한 결과를 Fig. 1과 2에 도시하였다. 이때 사용한 상 이동 촉매

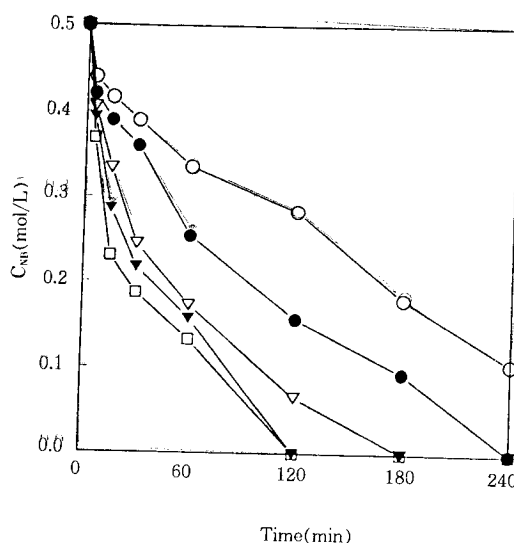


Fig. 1. Effects of agitation speed on C_{NB} (rpm = ○ : 300, ● : 500, ▽ : 700, ▼ : 900, □ : 1100).

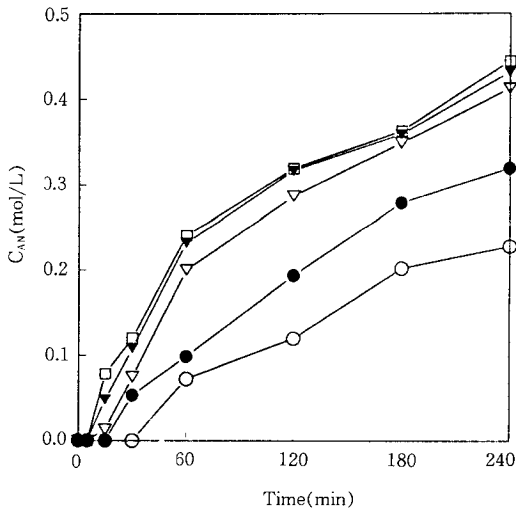


Fig. 2. Effects of agitation speed on C_{AN} (rpm = \circ : 300, \bullet : 500, ∇ : 700, \blacktriangledown : 900, \square : 1100).

는 BTEAC였고 교반속도는 300, 500, 700, 900, 1100rpm으로 변화시켰다. Fig. 1은 시간에 따른 니트로벤젠의 농도(C_{NB})를 나타낸 것이고, Fig. 2는 아닐린의 농도(C_{AN})를 나타내고 있다.

상 이동 촉매를 사용할 경우 낮은 온도에서도 높은 수율의 아닐린을 합성할 수 있음을 확인할 수 있었다. 또한 니트로벤젠이 완전히 소멸된 후에도 아닐린이 계속 생성됨을 보여주고 있다. 따라서 니트로벤젠이 $Fe_3(CO)_{12}$ 와 반응하여 아닐린을 생성하는 과정이 여러 단계의 중간 반응 과정을 거친다는 것을 알 수 있다. 한편 교반속도를 300에서 1100 rpm까지 변화시킨 결과 700 rpm까지는 니트로벤젠의 소멸속도와 아닐린의 생성속도가 크게 증가하였으나 그 이상에서는 큰 변화가 없음을 나타내고 있다. 따라서 이후의 실험에서는 교반속도를 900 rpm으로 일정하게 유지하여 실험을 수행하였다.

3. 2. NaOH 농도의 영향

반응물과 촉매인 BTEAC의 양을 일정하게 유지하고 25 °C에서 수용액상의 NaOH 농도를 1N, 2N, 4N로 변화시킨 실험결과와 순수한 물을 사용한 실험결과를 Fig. 3과 4에 나타내었다. 수용액중의 NaOH의 농도가 증가할수록 니

트로벤젠의 소멸속도가 크게 증가함을 알 수 있었다. 그러나 NaOH를 첨가하지 않은 순수한 물을 사용한 경우에는 아닐린이 전혀 생성되지 않았다. 따라서 일정농도 이상의 OH^- 이온의 존재가 니트로벤젠의 환원 반응에 필수적임

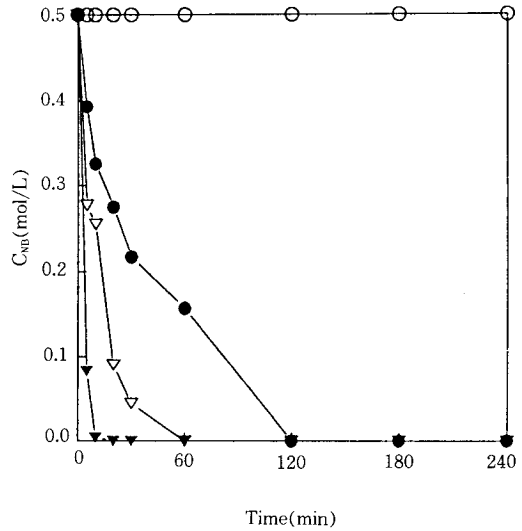


Fig. 3. Effects of NaOH concentration on C_{NB} (C_{NaOH} = \circ : 0, \bullet : 1N, ∇ : 2N, \blacktriangledown : 4N).

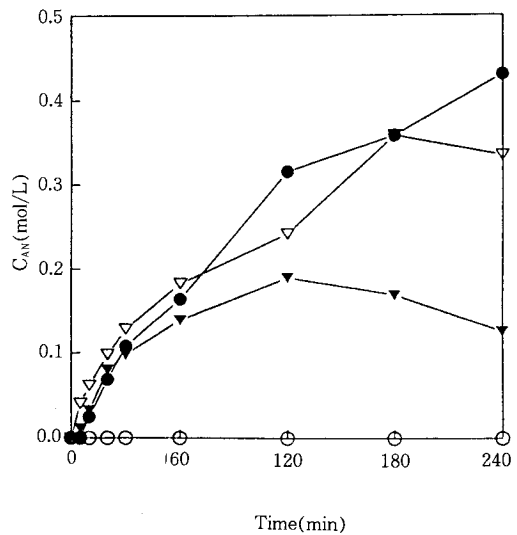


Fig. 4. Effects of NaOH concentration on C_{AN} (C_{NaOH} = \circ : 0, \bullet : 1N, ∇ : 2N, \blacktriangledown : 4N).

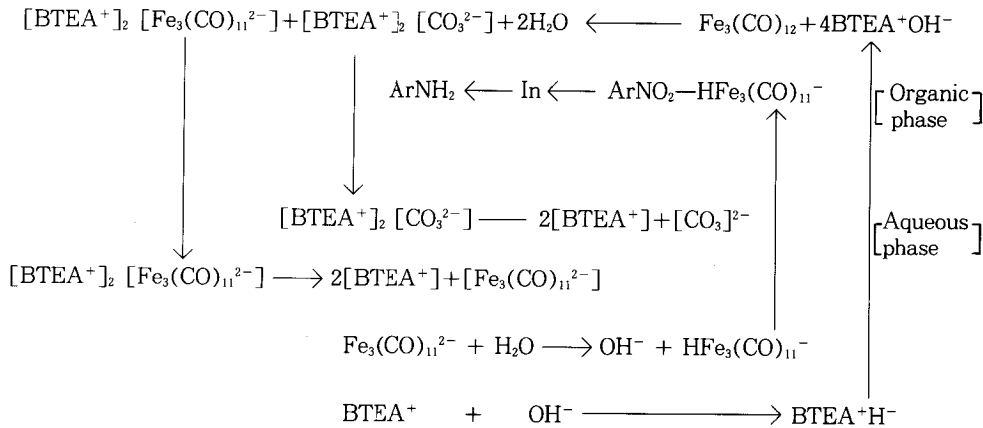


Fig. 5. Reaction scheme.

을 알 수 있었다. 한편 아닐린의 수율은 NaOH의 농도가 1N과 2N 일 때가 4N의 NaOH를 사용하였을 때보다 훨씬 높음을 알 수 있다. Alper 등[12]은 HFFe₃(CO)₁₁-가 니트로벤젠의 환원 탈산소 반응의 활성물질임을 보고하였고, BTEAC가 수용액상의 OH⁻와 반응하여 BTEA⁺OH⁻ 형태로 되어 유기상에 용해되고 이것이 Fe₃(CO)₁₂와 반응하여 Fe₃(CO)₁₁²⁻가 생성된 후 다시 수용액상으로 넘어와 HFFe₃(CO)₁₁-가 형성되는 반응기구를 제시하였다. 이것을 기초로 하여 유기상과 수용액상으로 구분하여 상 이동 기구를 그림으로 나타내면 Fig. 5와 같다.

여기서 I_n은 반응의 중간생성물로서 분자간의 cyclization, CO₂ 제거반응, 수소의 migration, Fe-N 결합의 파괴 과정 등을 거쳐서 최종적으로 아닐린이 생성된다[12]. 따라서 BTEA⁺Cl⁻+OH⁻→BTEA⁺OH⁻+Cl⁻의 단계에서 NaOH의 농도가 높을수록 BTEA⁺OH⁻의 농도가 증가하여 유기상에서의 니트로벤젠의 감소속도가 증가함을 알 수 있다. 그러나 4N의 NaOH 사용시 아닐린의 수율이 크게 감소하는 현상에 대해서는 그 이유를 정확히 설명하기는 어렵지만, NaOH 농도가 너무 높으면 활성물질인 HFFe₃(CO)₁₁-가 Fe₃(CO)₁₁²⁻로 탈수소화되는 반응이 진행될 수도 있고[25], 여러 단계의 반응 중간생성물이 형성되는 과정에서 생성되는 부산물인 anionic iron carbonyl과 니트로벤젠의 부반

Table 1. The Properties of Various Solvents

Solvent	Dielectric constant	Dipole moment (10 ⁻³⁰ Cm)	Polarity (E _T ^N) ^a
Water	78.30	5.9	1.000
Methanol	64.50	5.7	0.762
Diethyl ether	4.20	3.8	0.117
Benzene	2.27	0.0	0.111
Toluene	2.38	1.0	0.099
Cyclohexane	2.02	0.0	0.006

a) Normalized E_T^N-values, derived from the transition energy of the long-wavelength absorption of a standard pyridinium-N-phenoxide betaine dye[30].

응을 증가시킬 수도 있으며[12], ironcarbonyl hydride 이온과 Na⁺ 이온과의 interaction도 일어날 수 있기 때문에 추측된다[26]. 이와 같은 현상은 Fe(CO)₅를 이용한 니트로벤젠의 환원 실험에서도 관찰되었고[27], 같은 상 이동 촉매인 BTEAC를 사용하여 Ru₃(CO)₁₂와 CO를 이용하여 방향족 질소화합물을 아닐린으로 환원시킨 실험의 경우에 있어서도 최적의 염기 농도가 존재한다는 보고[24]와 일치되는 현상이었다. Marko 등[28]도 케톤과 알데히드류의 환원 실험에서 상 이동 촉매인 triethylamine의 양과 NaOH의 농도 사이에 상승효과(synergistic effect)가 존재한다고 보고하였다.

4급염의 양이온이 물리적으로 수용액상으로 이동한 후 음이온을 교환하고 다시 유기상으로 돌아오는 경우에 수용액상의 inorganic reagent의 농도가 증가되면 "salting-out effect"(염석 효과) 현상에 의하여 4급 양이온의 수용액상으로 전달되는 속도가 감소하여 상이동 속도를 감소시키는 경우도 있다[29].

3. 3. 용매의 영향

유기상으로 사용된 용매의 영향을 고찰하기 위하여 벤젠 외에 디에틸에테르, 톨루엔, 싸이클로헥산 등을 용매로 사용하여 1N의 NaOH 수용액과 접촉시켜 앞의 경우와 같은 조건에서 실험을 수행하였다. Fig. 6과 7에 네 가지 용매를 사용하였을 때의 니트로벤젠과 아닐린의 농도를 나타내었다. 싸이클로헥산을 용매로 사용한 경우 니트로벤젠의 소멸속도와 아닐린의 생성속도가 매우 느림을 알 수 있었고 아닐린의 수율은 싸이클로헥산 < 톨루엔 < 벤젠 < 디에틸에테르의 순서로 증가하였다. 한편 용매의 특성치인 유전상수, 쌍극자 모멘트 그리고 pyridinium N-phenoxide betaine의 용매화 변색 현상으로부터 유도되는 실험 용매변수인 E_T^N [30]의 값을 Table 1에 나타내었다. 싸이클로헥산의 E_T^N

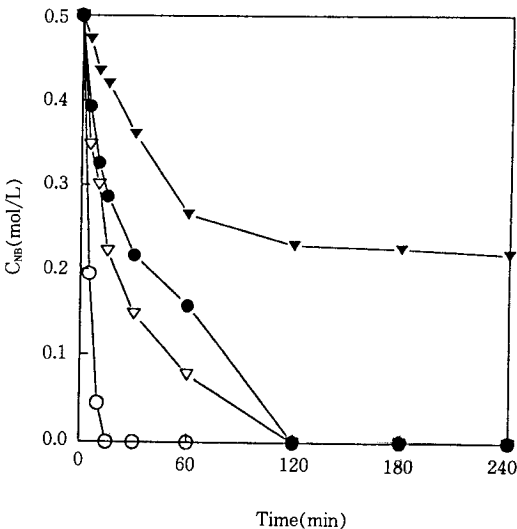


Fig. 6. Effects of various solvents on C_{NB}(○ : diethyl ether, ● : benzene, ▽ : toluene, ▼ : cyclohexane).

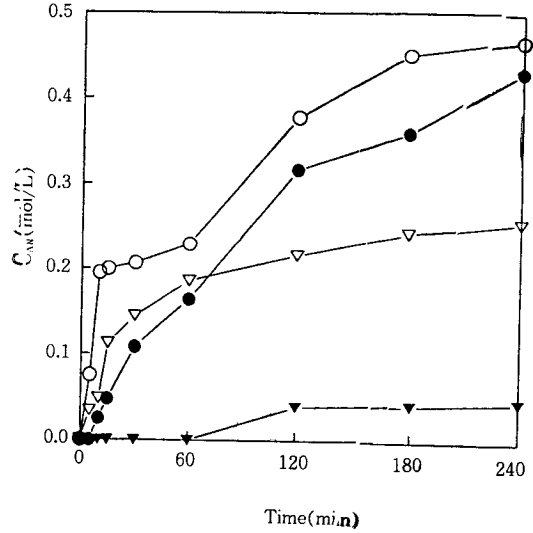


Fig. 7. Effects of various solvents on C_{AN}(○ : diethyl ether, ● : benzene, ▽ : toluene, ▼ : cyclohexane).

값이 0.006으로 다른 용매에 비하여 대단히 낮은데 싸이클로헥산의 경우 아닐린 수율이 가장 낮은 것은 비극성이 가장 크기 때문으로 판단된다. 한편 비슷한 E_T^N 값을 가진 디에틸에테르, 벤젠, 톨루엔의 경우 유전상수가 제일 큰 디에틸에테르를 용매로 사용한 경우의 아닐린 수율이 가장 높았다. 따라서 $Fe_3(CO)_{12}$ 에 의한 니트로벤젠의 환원 반응은 일반적으로 많이 사용되고 있는 비극성용매의 비극성이 클수록 반응 속도가 감소함을 알 수 있었다.

3. 4. 삼 이동 촉매의 영향

삼 이동 촉매가 니트로벤젠의 환원 반응에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 BTEAC 외에 PEG-400, 18-crown-6, Aliquat 336을 촉매로 사용하여 2N NaOH 수용액-벤젠 계에서 실험을 수행하였다. 각각의 경우에 대하여 시간에 따른 니트로벤젠과 아닐린의 농도를 Fig. 8과 9에 나타내었다. 25°C에서의 실험결과 니트로벤젠의 소멸속도는 Aliquat 336 > 18-crown-6 > BTEAC > PEG-400의 순서로 감소하였다. 아닐린의 수율은 반응 시간에 따라 변하기 때문에 직접적인 비교는 어려웠으나 4시간 반응후의

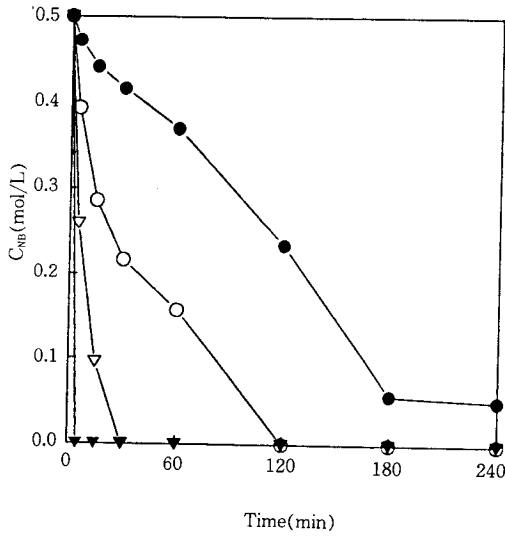


Fig. 8 Effects of various phase transfer catalysts on C_{NB} (● : PEG-400, ○ : BTEAC, ▽ : 18-C-6, ▼ : Aliquat 336).

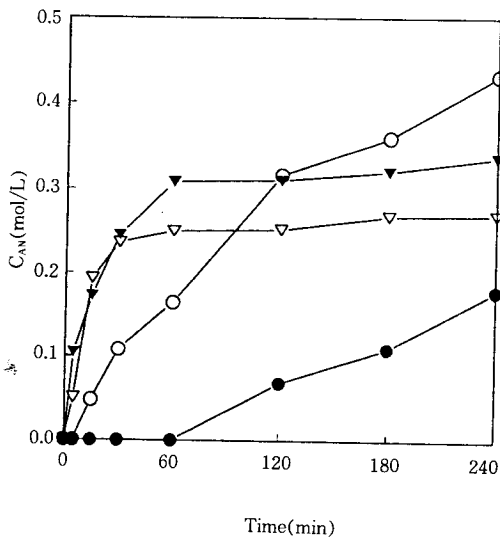


Fig. 9. Effects of various phase transfer catalysts on C_{AN} (● : PEG-400, ○ : BTEAC, ▽ : 18-C-6, ▼ : Aliquat 336).

아닐린 수율은 BTEAC > Aliquat 336 > 18-crown-6 > PEG-400의 순서로 감소하였다. 상 이동 촉매로 사용한 물질 중에서 Aliquat 336과 BTEAC는 4급 암모늄염으로서 앞에서 제시

된 반응기구와 같이 음이온인 OH^- 이온과 치환되어 유기상으로 이동되어 촉매활성을 나타내는 것이며, 18-crown-6는 금속 양이온과 착물을 형성하여 상을 이동하는 것으로 알려져 있다[29].

한편 PEG-400을 상 이동 촉매로 사용하였을 때 니트로벤젠의 소멸속도와 아닐린의 생성속도가 가장 느림을 알 수 있었는데 PEG의 경우도 금속 양이온과 착물을 형성하여 상을 이동한다[29]. 아닐린의 수율을 고려할 경우 본 연구에 사용된 상 이동 촉매중 BTEAC가 가장 우수한 촉매였으며 Aliquat 336과 18-crown-6도 좋은 상 이동 촉매임을 알 수 있었다. 따라서 $Fe_3(CO)_{12}$ 에 의한 니트로벤젠의 환원 반응의 경우 OH^- 이온의 이동능력 면에서 4급 암모늄염이 crown ether나 PEG-400보다 더 우수한 것을 알 수 있다. 그러나 4급 암모늄염은 열에 대하여 불안정하여 90 °C 이상에서는 분해되고, 60% 이상의 NaOH 농도에서도 분해된다고 알려져 있기 때문에[1] 최근에는 가격이 저렴하고 용매에 잘 녹으면서도 회수가 용이한 PEG를 상 이동 촉매로 이용하려는 노력이 많이 시도되고 있다. 본 연구의 경우에서도 PEG-400을 상 이동 촉매로 사용하여 40% 정도의 아닐린 수율을 얻을 수 있었으므로 가격면을 고려할 때 좋은 상 이동 촉매로 판단된다.

3. 5. 반응차수 및 활성화 에너지

5 mmol의 니트로벤젠과 5 mmol의 $Fe_3(CO)_{12}$ 를 사용하여 1N NaOH 수용액-벤젠 계에서 BTEAC를 상 이동 촉매로 하여 25, 35, 45 °C에서 실험하여 니트로벤젠의 농도 변화를 Fig. 10에 도시하였다. 이때 교반기의 rpm은 900으로 일정하게 유지하였다. 반응온도가 증가할수록 니트로벤젠의 반응속도가 빨라져서 25 °C에서는 120분만에 니트로벤젠이 완전히 소멸되었으나 35 °C에서는 90분, 45 °C에서는 15분 후에는 니트로벤젠이 존재하지 않았다. 반응차수를 구하기 위하여 니트로벤젠의 초기 농도를 C_{A0} , 현재농도를 C_A , $Fe_3(CO)_{12}$ 의 현재 농도를 C_B 로 하고 $Fe_3(CO)_{12}$ 와 니트로벤젠이 화학양론적으로 반응한다고 가정하여 니트로벤젠의 소멸속도 $-r_A$ 를 다음과 같이 총괄 2차 반응으로 표

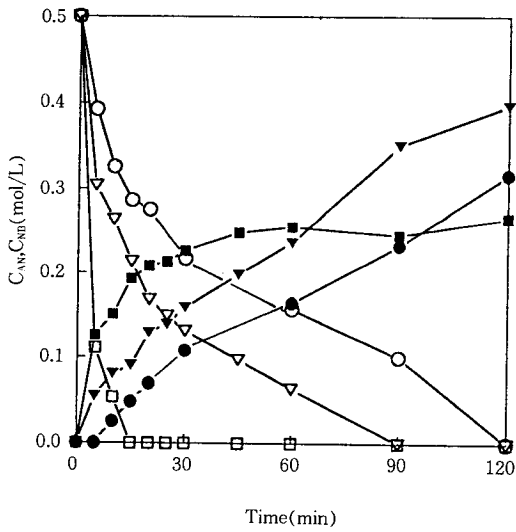


Fig. 10. Effects of temperature on C_{NB} and C_{AN} (○ : $C_{NB}(25^\circ\text{C})$, ● : $C_{AN}(25^\circ\text{C})$, ▽ : $C_{NB}(35^\circ\text{C})$, ▼ : $C_{AN}(35^\circ\text{C})$, □ : $C_{NB}(45^\circ\text{C})$, ■ : $C_{AN}(45^\circ\text{C})$).

시하였다.

$$-r_A = kC_A C_B \quad (2)$$

니트로벤젠과 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 의 초기농도가 같을 경우 $C_B = C_A$ 로 표시할 수 있으므로 $-r_A = k C_A^2$ 이 되므로 세 가지의 반응온도에 있어서 시간에 따른 $1/C_A$ 의 변화를 Fig. 11에 도시하였는데 직선관계가 얻어지는 것으로 보아 2차 반응임을 확인할 수 있었다. 이들로부터 계산된 각 온도에서의 반응속도 상수는 0.084, 0.183, 1.59 L/mol · min 이었고 Arrhenius 식으로부터 계산한 활성화에너지는 27.5 kcal/mol 이었다.

4. 결론

상 이동 촉매상에서 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 에 의한 니트로벤젠의 환원 반응에 관한 연구결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) BTEAC, 18-crown-6, aliquat 336 그리고 PEG-400을 상 이동 촉매로 사용한 경우 상온, 상압에서 높은 수율의 아닐린을 합성할 수 있었

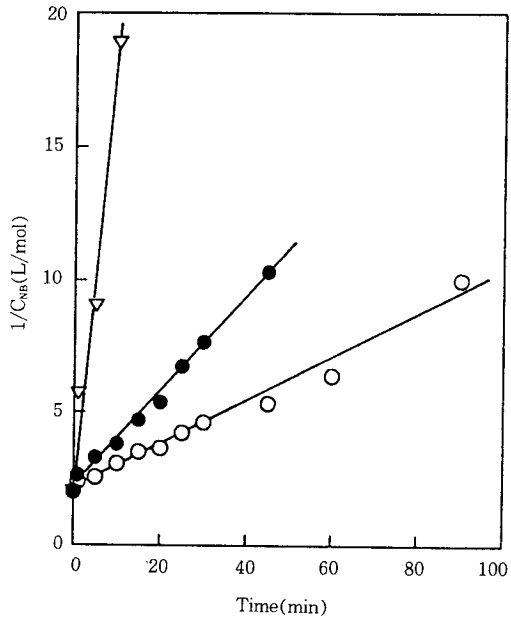


Fig. 11. Second-order plot for the reduction of nitrobenzene with $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (○ : 25°C , ● : 35°C , ▽ : 45°C).

고, 상 이동 촉매를 사용하지 않은 경우에는 아닐린이 생성되지 않았다. 음이온인 OH^- 이온과 치환되어 유기상으로 이동하는 4급암모늄염의 촉매활성이 금속 양이온인 Na^+ 와 착물을 형성하여 상을 이동하는 crown ether나 PEG보다 우수하였다.

2) 수용액상의 NaOH 농도가 증가할수록 니트로벤젠의 소멸 속도가 증가하였으나 아닐린의 수율에 있어서는 NaOH 농도의 최적값이 존재하였다. 본 실험에 사용한 유기용매 중에서 비극성이 가장 큰 싸이클로헥산이 가장 낮은 아닐린 수율을 나타내었고 유전상수가 가장 큰 디에틸에테르가 가장 높은 아닐린 수율을 나타내었다.

3) 니트로벤젠의 소멸속도는 니트로벤젠과 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 의 농도에 각각 1차 반응인 총괄 2차 반응이었고, 25, 35, 45°C에서의 반응속도 상수로부터 계산된 활성화에너지는 27.5 kcal/mol 이었다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 연구비지원(과제 번호: 90-03-00-09)에 의하여 이루어진 연구의 일부이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. C. M. Starcks and C. Liotta, "Phase Transfer Catalysis", Academic Press, N. Y. (1978).
2. E. Ageletti, P. Tundo and P. J. Venturello, *Org. Chem.*, **48**, 4106(1983).
3. Ger Offen. DE 3,334,8776(1984).
4. T. L. Evans, *Synth. Commun.*, **14**, 435 (1984).
5. B. R. Cho and S. D. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **5**(3), 126(1984).
6. Y. Kimura and S. L. Regen, *J. Org. Chem.*, **48**, 1533(1983).
7. S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**(11), 3838(1977).
8. W. T. Ford, *Adv. Polym. Sci.*, **55**, 49(1984).
9. W. M. Mackenzie and D. C. Scherrington, *Polymer*, **22**, 431(1981).
10. R. A. Sawicki, *Tetrahedron Lett.*, **23**(22), 2249(1982).
11. P. Tundo, P. Venturello and E. Ageletti, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6551(1982).
12. H. Abbayes and H. Alper, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 98(1977).
13. Y. Kimura, Y. Tomita, S. Nakanishi and Y. Otsuji, *Chem. Lett.*, 321(1979).
14. H. Alper and K. Hachem, *Transition Metal Chem.*, **6**, 219(1981).
15. K. Y. Hui and B. L. Shaw, *J. Organometal Chem.*, **124**, 262(1977).
16. U. S. Patent 2,822,397(1958).
17. Ger. Offen. 2,320,658(1975).
18. Ger. Offen. 2,244,401(1970).
19. U. S. Patent 3,1336,818(1964).
20. U. S. Patent 2,891,094(1951).
21. Ger. Offen. 2,208829(1972).
22. Ger. Offen. 2,026,053(1970).
23. M. Becker and J. L. Russell, *Chem. Eng.*, **80**, 42(1973).
24. H. Alper and S. Amaratunga, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 2603(1980).
25. P. L. Gaus, S. W. Gerritz and P. M. Jeffries, *Tetrahedron Lett.*, **29**(40), 5083(1988).
26. M. Y. Darensbourg, D. J. Darensbourg and H. L. C. Barros, *Inorg. Chem.*, **17**(2), 297(1978).
27. S. W. Chun, S. Y. Oh and D. W. Park, to be published.
28. L. Marko, M. A. Radhi and I. Otvos, *J. of Organometallic Chem.*, **218**, 369(1981).
29. C. M. Starks, "Phase Transfer Catalysis. New Chemistry, Catalysts and Applications", ACS symposium series 326, Chap. 4, ACS, Washington(1987).
30. C. Reichardt, "Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry", 2nd ed, p. 407-410, VCH Publishers, Weinheim (1988).