

Curie-point pyrolyzer-GC/MSD를 이용한 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde의 열분해물 분석

유 의 경 · 김 옥 찬*

세종대학교 자연과학대학 화학과, *한국인삼연초연구원 화학부
(1996년 6월 14일 접수, 1996년 10월 4일 채택)

Analysis of 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde pyrolyzates by Curie-point pyrolyzer-GC/MSD

Euy Kyung Yu and Ok-Chan Kim*

Department of Chemistry, Sejong University, Seoul 133-747, Korea
*Korea Ginseng & Tobacco Research Institute, Daejeon 305-345, Korea
(Received June 14, 1996, Accepted October 4, 1996)

요 약 : 바니린을 Curie-point pyrolyzer-GC/MSD 장치를 사용하여 920, 740, 500, 333°C에서 각각 열분해하고, 열분해 생성물을 분리 및 확인하였다. 확인된 성분중에서 920°C에서는 95개 성분, 740°C에서는 40개 성분, 500°C에서는 17개 성분, 333°C에서는 11개 성분을 확인할 수 있었으며 이 열분해 반응생성물 중 주요 생성물인 벤젠, 페놀, 2-히드록시 벤즈알데히드, 2-메톡시페놀, 4-메톡시벤즈알데히드, 벤즈알데히드, 메톡시벤젠, 1,3-시크로펜타디엔 등은 바니린의 작용기가 해리되었거나, 분해된 생성물로 생각되며, 1,3-benzodioxole-5-carbox-aldehyde, 메틸벤젠, 스티렌, 메틸페놀 등은 500°C 이하에서도 바니린의 메톡시 작용기가 해리되어 생성되는 것으로 생각된다.

Abstract: This study was carried out to present a analysis of pyrolytic degradation of 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde(vanillin) pyrolyzed at 330°C~920°C by Curie-point pyrolyzer connected with GC/MSD by on-line system. Identified by GC/MSD were 100 pyrolytic products of vanillin. The pyrolysis of the compound gave benzene, phenol, 1,3-cyclopentadiene, methyl benzene, benzaldehyde, benzofuran, and cresol as major products, which were produced by pyrolytic degradation and synthesis of vanillin radicals.

1. 서 론

유기 화합물의 열분해 반응은 간단한 지방족 화합물이나 방향족 화합물로부터 천연물의 구조결정에 hot tube 방법이 20세기에 도입되어 가수 분해나 산화적 분해 반응에 주요한 기구로 사용되었다. 그 후 석유공업 화학에서 케톤이나 산 무수물로부터 케텐의 형성, 에스테르의 열분해에 의한 알켄의 제조, Diels-

Alder 조개지기반응에 의한 시클로헥센으로부터 디엔들의 제조, Elbs 반응에 의한 여러 고리 탄화수소의 합성 등에 이용되었다. 기체 크로마토그래피의 발달로 기체 크로마토그래피와 열분해 장치를 연결하여 반응 속도론의 연구와 분석 연구가 가능해졌다[1, 2]. 열분해 장치로는 유기물질의 형태에 따라, 고체와 비휘발성 액체의 열분해에는 hot-filament, Curie-point, furnace, continuous mode 등이[3, 4] 사용

되나 장치에 따라 생성물이 다르기 때문에 장치의 선택이 매우 중요하다. 한편 휘발성 물질이나 기체들은 furnace type에 quartz tube나[5] stainless steel tube reactor를[6] 많이 사용하고 있으나, 약 20%만 변환된 pyrogram을 얻는 단점이 있다[7]. Pyrolysis-gas chromatography는 합성 폴리머의 확인, 폴리머의 미세구조 결정[8-11], 생물학적 거대분자들의 조사 등에[12] 주로 이용되고 있으며 최근에는 환경 공학적으로 열분해 생성물의 조사, 단편적이거나 담배와 식품 재료들의 열적 분해 생성물에 대한 연구 보고가 있다[13-15].

본 연구는 담배향의 첨가가 담배향 자체가 가지고 있는 특성 이외에 담배가 연소 할 때 첨가된 향의 특성변화를 알아야 하기 때문에 담배향으로 많이 쓰이는 바니린을 선정하여 담배의 연소온도중 고온대(high temperature zone, 900~600°C)인 740°C와 920°C, 열분해 증류온도대(pyrolysis distillation zone, 600~100°C)인 333°C와 500°C에서 각각 열분해하여 온도별 열분해 생성물질들을 확인함으로써 첨가된 향의 연소 후의 변화와 특성을 파악하는 데 중요한 의미가 있으며, 더 나아가 식품들을 열처리 하였을 때 내용성분의 변화, 고분자물질들을 연소시킬 때에 공해물질의 발생 여부, 합성폴리머들의 구조 결정 등에 응용할 수 있으리라 생각되어, Curie-point 열분해 장치와 GC/MSD(gas chromatography/mass selective detector)를 on-line system으로 연결하고 담배향으로 많이 쓰이는 바니린의 작용기 차이가 열분해 생성물의 변화에 어떻게 영향을 주는지를 연구하고자, 분해 생성물의 분리와 확인 그리고 열분해 메카니즘을 제시하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기구

이 실험에 사용된 바니린은 Aldrich사(미국) 특급 시약을 그대로 사용 하였고, 용매는 Merck사(독일) 특급을 사용 하였다. Curie-point pyrolyzer는 JAI사(일본) JHP-3S를, GC/MSD는 HP사(미국) HP 5890II와 HP 5970 MSD를 on-line system으로 구성하여 열분해 생성물들을 분리, 확인을 하였다.

2.2. 열분해

시료 1.0g을 에틸에테르 용매에 녹여 10ml로 만든

후 2 μ l을 920, 740, 500, 333°C Curie-point pyrofoil에 각각 주입한 후 상온에서 용매를 날려보내고, 헬륨 기체를 60ml/min의 유속으로 흘리면서 10초간 열분해하였으며 열분해 물질은 스텐레스 스틸 강관으로 된 syringe형의 interface를 통하여 GC/MSD 주입구에 직접 주입 하였다. Pyrolyzer 오븐의 온도는 250°C, syringe interface의 온도는 250°C로 고정하였다.

2.3. 열분해물의 분리 및 확인

열분해물의 분리는 HP ultra-2 용융 실리카 모세관(0.2mm ID, \times 50m)을 사용하였고 GC 오븐의 온도는 액체질소를 이용하여 -50°C에서 0°C까지는 10°C/min으로, 0°C에서 50°C까지는 5°C/min으로, 50°C에서 230°C까지는 2°C/min으로 승온하였고, 230°C에서 30분간 머물게 하였다. 이때 감지기의 온도와 주입구 온도는 250°C이었으며 운반기체는 헬륨으로 0.7ml/min의 유속으로 하였으며, splitless mode로 주입을 하였다. MSD의 ion source의 진공도는 3.5×10^{-8} torr 이하이며 이온화 전압은 70eV이었다. 열분해물의 확인은 Wiley/NBS MS spectra data가 저장된 컴퓨터를 이용하여 match quality가 90% 이상인 성분만을 Table 1에 결과 처리하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 바니린의 열분해 결과

경쾌하고 달콤한 향과 맛의 특성을 갖고 있기 때문에 담배향료로 많이 사용되는 바니린을 온도별로 열분해하여 그 분해생성물을 분리, 확인하여 비교하였다. 또한 이 연구에서는 열분해 조건과 분해 생성물의 확인은 on-line system으로 구성된 Curie-point pyrolyzer-GC/MSD를 사용하였다.

이와 같은 system으로 얻은 바니린의 온도별 열분해 생성물의 total ion chromatogram을 Fig. 1, 2, 3, 4에 나타내었다. 이 결과에서와 같이 열분해 온도가 333°C에서 920°C로 높아질수록 분해생성물의 종류가 크게 증가하는 pyrogram을 얻을 수 있었다. 즉 온도가 높아질수록 열분해되지 않고 증류되는 바니린의 분포비는 333°C에서 98.5%, 500°C에서 93.5%, 740°C에서 78.9% 그리고 920°C에서는 55.1%로 각각 감소하였다. 이러한 결과는 열분해온도가 500°C 이하에서는 바니린의 열분해가 7% 미만이 이루어짐을

Table 1. Pyrolyzates of Vanillin at 333, 500, 740, 920°C (area %)

No.	pyrolyzate	920°C	740°C	500°C	333°C
1	1,3-butadiene	0.47	0.09	—	—
2	1-buten-3-yne	0.51	0.09	—	—
3	1,1-dimethyl cyclopropane	t	0.01	—	—
4	2-propanone	0.17	—	1.61	—
5	1,2-pentadiene	0.41	0.08	—	—
6	1,3-pentadiene	0.16	0.06	—	—
7	1,3-cyclopentadiene	1.36	0.23	—	—
8	3-pentene-1-yne	0.17	0.05	—	—
9	2-methylfuran	0.11	0.04	—	—
10	2,4-hexadiene	0.20	0.05	—	—
11	3-methyl-1,3-pentadiene	0.04	—	—	—
12	ethylidene-cyclopropane	0.04	0.04	—	—
13	1,4-hexadiene	0.04	—	—	—
14	1,4-cyclohexadiene	0.60	0.12	—	—
15	1,3-cyclopentadiene-5-methyl	0.45	0.09	—	—
16	1,3-cyclohexadiene	0.05	0.01	—	—
17	benzene	1.50	0.26	0.08	0.03
18	3-methylene cyclopentene	0.18	—	—	—
19	4,4-dimethyl cyclopentene	0.04	—	—	—
20	2,5-dimethyl furan	0.03	—	—	—
21	2,4-heptadiene	0.03	—	—	—
22	3-methyl-1,3,5-hexatriene	0.08	—	—	—
23	2-methyl-1,3,5-hexatriene	0.05	—	—	—
24	1,3,5-heptatriene	0.03	—	—	—
25	methylbenzene	0.86	0.13	0.05	0.03
26	2-cyclopenten-1-one	0.27	0.07	—	—
27	1-methyl-1-buten-3-yne	0.42	—	—	—
28	ethylbenzene	0.22	0.05	—	—
29	1,3-dimethyl benzene	0.18	0.03	—	—
30	ethynylbenzene	0.17	—	—	—
31	styrene	0.77	0.16	0.03	0.01
32	1,4-dimethyl benzene	0.09	—	—	—
33	2-methyl-2-cyclopenten-1-one	0.09	—	—	—
34	3-methyl-2-cyclopenten-1-one	0.08	—	—	—
35	methoxybenzene	0.05	0.06	t	—
36	(1-methylethyl)-benzene	0.03	—	—	—
37	bicyclo[4,2,0]octa-1,3,5-triene	0.03	—	—	—
38	benzaldehyde	0.31	0.14	0.08	—
39	phenol	4.35	1.61	0.25	0.32
40	2,3-dihydro-1H-indene	0.01	—	—	—
41	1-ethenyl-4-methylbenzene	0.23	—	—	—
42	benzofuran	0.79	0.09	—	—
43	2-prophenylbenzene	0.11	—	—	—
44	cyclopropyl benzene	0.86	—	—	—
45	4-hydroxy benzaldehyde	2.22	1.37	0.09	0.06
46	2-methylphenol	1.38	0.43	—	—
47	4-methylphenol	0.32	0.09	t	—
48	3-methylphenol	0.36	0.15	—	—

No.	pyrolyzate	920℃	740℃	500℃	333℃
49	benzoic acid	0.12	—	—	—
50	2-methoxyphenol	1.67	2.06	0.96	0.03
51	2-ethenyl-1,4-dimethylbenzene	0.02	—	—	—
52	2-methylbenzofuran	0.15	—	—	—
53	3-methylbenzofuran	0.11	—	—	—
54	1-methyl(4-methylethenyl)-benzene	0.03	—	—	—
55	2-ethylphenol	0.27	0.16	—	—
56	2,3-dimethylphenol	0.15	—	—	—
57	benzeneacetaldehyde	0.11	—	—	—
58	1-methyl-1H-indene	0.38	—	—	—
59	1,4-dimethoxybenzene	—	—	0.03	—
60	1,2-dihydronaphthalene	0.24	—	—	—
61	naphthalene	0.11	—	—	—
62	3,4-dimethylphenol	0.06	—	—	—
63	3-hydroxybenzenethanol	0.10	—	—	—
64	1,1a,6,6a-tetrahydrocycloprop(a)indene	0.06	—	—	—
65	Azulene	0.49	—	—	—
66	1,2-benzenediol	3.27	3.15	1.78	0.33
67	2-methoxy-4-methylphenol	—	0.05	—	—
68	3-phenyl-2-propenal	0.12	—	—	—
69	2,3-dihydrobenzofuran	0.04	—	—	—
70	2-ethenylbenzofuran	0.06	—	—	—
71	2-(1-methylethyl)-phenol	0.06	—	—	—
72	dibenzofuran	0.09	—	—	—
73	3,4-dihydro-2H-1-benzopyran	0.03	—	—	—
74	1,2-dihydro-3-methyl naphthalene	0.03	—	—	—
75	2-methyl-1,3-benzenediol	0.79	0.19	—	0.06
76	3-methyl-1,2-benzenediol	0.46	0.20	—	—
77	methylcinnamic aldehyde	0.19	—	—	—
78	1-methylnaphthalene	0.21	0.05	—	—
79	2-methylnaphthalene	0.16	—	—	—
80	3-methoxybenzaldehyde	0.28	0.18	—	—
81	1,3-benzodioxole-5-carboxaldehyde	2.62	4.13	1.78	—
82	1,1'-biphenyl	0.07	—	—	—
83	2-hydroxy benzaldehyde	0.90	0.85	0.04	—
84	vanillin	55.07	78.97	93.54	98.45
85	4-methoxy benzaldehyde	0.20	0.28	0.07	0.15
86	1,2-dihydro acenaphthlene	0.08	—	—	—
87	3,4-dimethoxy benzaldehyde	0.10	0.25	0.07	0.15
88	2-ethylphenol-4,5-dimethylphenol	0.10	—	—	—
89	1-naphthalenol	0.10	—	—	—
90	2-naphthalenol	0.15	—	—	—
91	2,3,5,6-tetramethylphenol	0.13	—	—	—
92	2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-phenol	0.32	—	—	—
93	3-ethoxy-2-hydroxy benzaldehyde	1.65	—	—	—
94	2-(1,1-dimethylethyl)-4-methylphenol	0.32	—	—	—
95	1,3-benzodioxol-5-ol	0.23	—	—	—
96	2,4-dihydroxybenzaldehyde	0.20	—	—	—

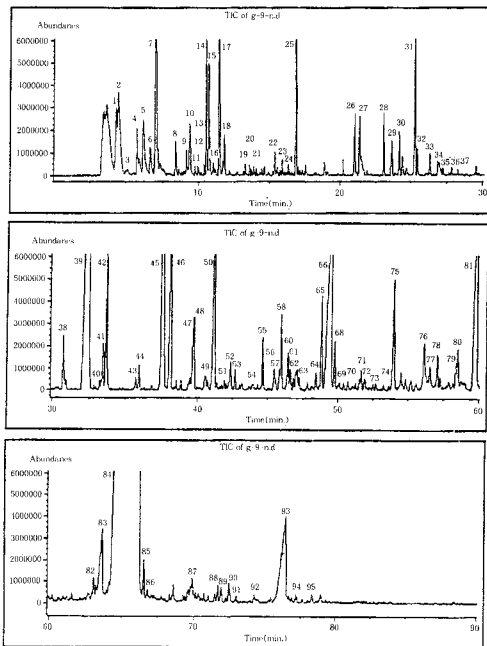


Fig. 1. Total Ion chromatograms of vanillin pyrolyzates at 920°C.

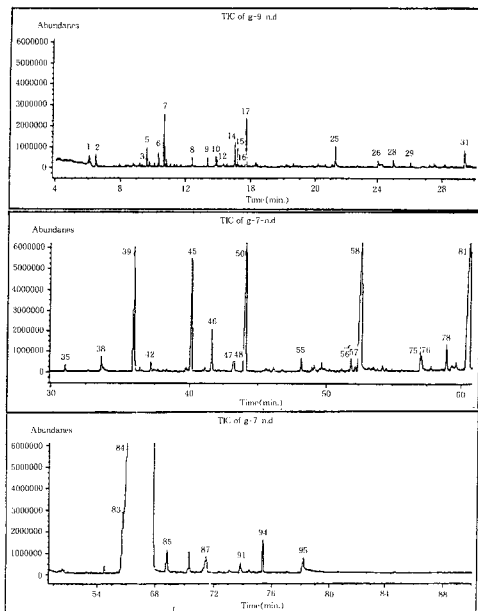


Fig. 2. Total Ion chromatograms of vanillin pyrolyzates at 740°C.

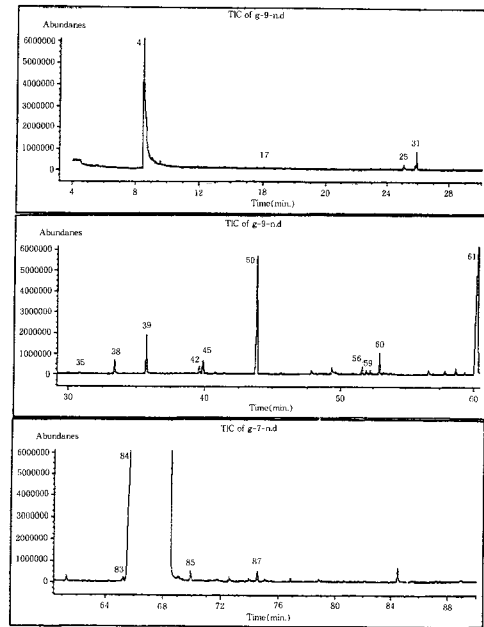


Fig. 3. Total Ion chromatograms of vanillin pyrolyzates at 500°C.

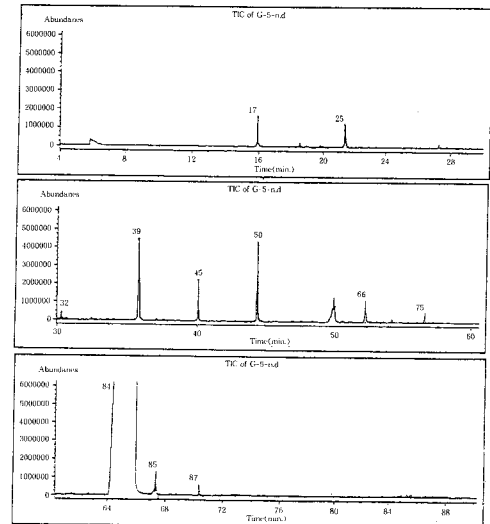


Fig. 4. Total Ion chromatograms of vanillin pyrolyzates at 333°C.

알 수가 있었고, 920°C 이상에서는 약 45% 정도 열 분해가 일어나는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 광[16] 등의 quartz tube와 charcoal tube를 이용한

열분해 생성물의 흡착방법에서 얻은 결과, 즉 500~900°C에서 열분해 생성물의 차이를 발견하지 못한 결과와는 다른 결과이었으며, 기존의 열분해장치에서 단점으로 지적되었던[17] 시료 도입시 열분해 온도 폭이 넓고($\pm 50^\circ\text{C}$), 열분해 시간이 비교적 길다는 점(1min~10min)과 흡착제 사용으로 용매 추출에 의한 열분해 생성물의 완전 탈착 등을 기대할 수 없기 때문에 열분해 생성물의 재현성, 2차 반응 등에 있어서 분석방법의 개선이 요구되고 있었다. 그러나 이 연구에서 사용한 Curie-point pyrolyzer는 광범위한 온도범위(160~1040°C)를 설정할 수 있고, 시료 도입시의 온도 변화가 거의 없으며($\pm 1^\circ\text{C}$), 열분해 온도 설정 도달시간(0.16sec)이 짧고, 열분해 시간(1sec.~99min)을 정확히 조절할 수 있는 장점이 있을 뿐만 아니라 GC의 오븐 온도를 액체질소를 사용하여 -50°C에서부터 programing 함으로써 열분해 장치의 요구 조건인[17] 재현성이 있는 pyrogram의 획득, 즉 저비점 화합물의 분리가능성이 높고, 2차 반응성의 억제 등이 확보 된다고 볼 수 있다. Table 1에는 333°C, 500°C, 740°C, 920°C에서 열분해하여 GC-MS로 확인된 바니린의 열분해 생성물을 나타내었다. 확인된 성분중에서 920°C에서는 95개 성분, 740°C에서는 40개 성분, 500°C에서는 17개 성분, 333°C에서는 11개 성분을 확인할 수 있었으며, 광 등[16]의 보고와는 열분해 생성물수에 많은 차이가 있었다. 알데히드기, 메톡시기, 히드록시기, 가지고 있는 방향족 화합물외에 벤젠이나 메틸벤젠의 분해, 혹은 작용기의 재결합에 의해서 생성된 것으로 추정되는 dienes과 arenes의 성분이 광 등의 발표된 연구 결과들에서는 볼 수 없었던 생성물이었다. 한편 920~330°C 온도 범위에서 공통적으로 볼 수 있는 주요 열분해 생성물은 9개 성분이며 이 중에서 벤젠, 페놀, 2-hydroxybenzaldehyde, 2-methoxyphenol, 4-methoxybenzaldehyde 등 5개 성분은 바니린의 작용기가 열적변환에 의해 분해되었거나 자리옮김에 의해 생성된 성분이며 메틸벤젠, 스티렌, 1,2-benzenediol, 3,4-dimethoxybenzaldehyde 등의 4개 성분은 바니린에서 해리된 methoxy 또는 methyl 라디칼이 열적합성으로 생성된 성분으로 생각된다. 또한 OH 작용기를 갖고 있는 화합물이 4개로, CHO 작용기(3개)와 OCH₃ 작용기(3개)를 갖고 있는 생성물수보다 많으며(0.32%), 1,2-benzenediol(0.33%) 분포비는 4-methoxybenzaldehyde(0.15%)나 3,4-dimethoxyben-

zaldehyde(0.15%)보다 높았다.

이것은 작용기의 해리 에너지 상태나 결합의 세기가 $\text{CHO} < \text{OCH}_3 < \text{OH}$ [35]에 따라 페놀 화합물들이 비교적 안정하기 때문인 것으로 생각된다. 500°C에서의 열분해 생성물중 333°C에서 볼 수 없었던 생성물은 바니린의 작용기가 열적변환에 의해 생성된 성분으로 4-hydroxybenzaldehyde, methoxybenzaldehyde 등과 작용기의 토막들이 열적합성에 의해 생겨난 것으로 추정되는 2-propanone, 1,4-dimethoxybenzene, 1,3-benzodioxole-5-carboxaldehyde, 4-methylphenol 등이며, 열적변환에 의해 생성된 성분이 열적합성에 의해 생성된 것으로 생각되는 성분보다 더 많았다. 그리고 4-methoxybenzaldehyde(0.15→0.07%)와 3,4-dimethoxybenzaldehyde(0.15→0.07%)의 분포비가 적어지는 대신 2-methoxyphenol(0.03→0.96%), 1,2-benzenediol(0.33→1.78%) 등의 페놀계 생성물의 분포비가 증가하였으며, 특이한 것은 새로이 생성된 1,3-benzodioxole-5-carboxaldehyde의 분포비가 상대적으로 높은 것이었다.

이러한 화합물들은 비교적 낮은 열분해 온도인 500°C 이하에서 확인된 성분들로 특히 바니린의 메톡시기는 낮은 열분해 온도에서도 쉽게 해리되어 메틸 벤젠, 스티렌, methylphenol 등과 1,4-dimethoxybenzene, 3,4-dimethoxybenzaldehyde 등을 생성한다고 생각되며, Lawson 등[18]은 383°C에서 guaiacol로부터 catechol의 생성을 메톡시기의 작용으로 제안한 바 있다. 740°C에서는 열분해 생성물이 급격히 증가하여 23개의 새로운 열분해생성물을 확인하였으며, 벤젠, 메틸벤젠 또는 cyclohexene으로부터 고리의 열림 또는 탈수소로 형성되는 butadienes, pentadiene, hexadiene, cyclopentadiene, cyclohexadiene, cyclopropane, buten-3-yne, penten-3-yne 등의 화합물들이 많았으며[19-21], cyclohexadiene 분해 또는 methyl 라디칼의 열적합성에 의해 생성되는 methyl, dimethylbenzene 등[22]과 methylphenol 등[23]의 methyl화합물이 주요 생성물이었으며, 그 외에 aryl-butadiene 또는 phenylbutadiene에서 생성되는 benzofuran, 나프탈렌 등을[24] 확인할 수 있었다. 그리고, 페놀의 분포비(0.3→1.6%)와 2-hydroxybenzaldehyde의 분포비(0.1→1.4%)가 높아진 것을 알 수 있었다.

920°C에서는 열분해 생성물이 급격히 증가하여 740°C보다 54개의 새로운 열분해 생성물을 확인하였

으며, cyclopropane으로부터 생성되는 cyclopentene 계[25-27], propane으로부터 형성되는 cyclopentenone계[28], cyclopentadiene으로부터 형성되는 benzofuran계[29], methylcyclopentanone으로부터 형성되는 dimethylphenol[30], methylaldehyde로부터 형성되는 naphthalenol[31] 등, 토막이온들의 고리화 반응, 자리옮김반응, 제거반응 등에 의해서 생성된 성분들이 주요 생성물이었다. 그 외에 1H-indene, benzoic acid, azulene, 비페닐, naphthalenol, ethenylidenebicyclopropane, tetrahydrocycloprop[a]indene 등의 화합물을 확인할 수 있었다[33-35].

이러한 화합물들의 생성은 Davidson[20] 등의 cyclohexene에서 butadiene의 형성과 Charles[19] 등이 안정한 화합물인 벤젠보다는 톨루엔에서 C₄, C₃ 라디칼을 형성한다는 제안, 그리고 Fields[33] 등의 [2+4] 고리화 첨가 반응으로 생성된다는 제안, 벤젠 고리의 열림으로 생성된 C₂, C₃, C₄ 화합물의 증가와 methylene, methyl, dimethyl, ethyl, ethenyl, ethynyl 등의 벤젠, 페놀, benzofuran, 1H-indene 화합물의 생성, 수소 첨가에 의한 dihydronaphthalene, dihydrobenzofuran의 생성과 benzaldehyde의 carbonyl기에 OH 라디칼 반응으로 benzoic acid 등이 생성된다는 여러 연구자들의 제안으로 설명할 수 있으며, 이러한 화합물들은 열분해 온도가 920°C로 고온에서 생성된다는 것이 특징이라고 볼 수 있다.

4. 결 론

1) 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyde(Vanillin)을 Curie-point pyrolyzer와 GC/MS를 on-line system으로 연결하여 열분해 온도 333°C, 500°C, 740°C 그리고 920°C에서 각각 열분해하여 얻은 100여 개의 분해생성물을 분리 확인하여 바니린의 열분해 메커니즘을 제안할 수 있었으며, 이 연구에서 채택한 열분해 방법은 저비점 분해생성물의 분리와 확인 그리고 재현성 있는 pyrogram을 얻는데 효과적이었다.

2) 바니린의 열분해 온도차이에 따라서 분해생성물의 상대적 조성이 달랐는데 500°C 이하에서는 바니린의 작용기가 분해되어 메틸 또는 메톡시 라디칼이 관여한 성분이 주요 화합물였고, 700°C 이상에서는 벤젠고리의 열림에 의한 메틸, 메톡시 그리고 히드록시 라디칼이 관여한 성분이 주요 화합물로 확인되었다.

참고 문헌

1. L. F. Fieser, In Organic Reactions, R. Adams, ed., Wiley Press, New York U.S.A., 1, 12 (1942).
2. F. C. B. Roger, Pyrolytic Methods in Organic Chemistry, Academic Press, New York, U.S.A., 2(1980).
3. N. B. Coupe, C. E. R. Jones, and S. G. Perry, *J. Chromatogr.*, **47**, 291(1970).
4. R. L. Levy, *J. Gas Chromatogr.*, **5**, 107(1967).
5. A. I. M. Keulemans and S. G. Perry, In Gas Chromatogr ed., van Swaay, M. Bulterworths Press, London, U. K., 356(1962).
6. T. Wolf and D. M. Rosie, *Analyt Chem.*, **39**, 725 (1967).
7. B. C. Sternberg, I. H. Krull, and G. D. Friedel, *Analyt. Chem.*, **38**, 1639(1966).
8. G. M. Brauer, Techniques and Methods of Polymer Evaluation, Marcel Dekker Press, New York, U.S.A., 1, 41(1970).
9. C. E. R. Jones and G. E. Reynolds, *J. E. Brit. Polymer J.*, **1**, 197(1969).
10. R. Audebert, *Ann. Chim.(France)*, **3**, 49(1969).
11. L. Jacque, *Chimie et. Industrie*, **100**, 1108(1968).
12. M. V. Stack, *In gas chromatography*(1968) ed. C. L. A. Harbourn, and R. Stock, Institute of petroleum, London, U. K., 109(1969).
13. H. C. Higman, E. B. Higman, and O. T. Chortyk, *Tobacco Science*, **18**, 136(1974).
14. K. Kato and Y. Shibayama, *일본전매연보*, **104**, 115(1962).
15. J. Janak, *Nature*, **185**, 684(1960).
16. J. J. Kwag, O. C. Kim, and T. M. Park, *J. Korean Soc. of Tob. Sci.*, **6**, 131(1984).
17. N. Oguri and A. Onishi, *Japan Chemistry Express*, **7**, 253(1992).
18. J. R. Lawson and M. T. Klein, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **24**, 203(1985).
19. D. H. Charles, A. R. Macon, J. I. Simon, and R. V. Levetan, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4509(1962).
20. J. G. Davidson, *J. Chem. Soc.*, **10**, 901(1918), R. T. Holman, M. Deubig, and H. Hayes, *Lipids*, **1**,

- 247(1966).
21. B. I. Rosen and W. P. Weber, *Tetrahedron Lett.*, **151**(1977).
 22. E. Hedaya and D. W. Mcneil, *J., Am. Chem. Soc.*, **89**, 4213(1967).
 23. M. F. Semmelhack, H. N. Weller, and J. S. Foos, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 292(1977).
 24. R. J. Spangler, B. G. Beckmann, and J. H. Kim, *J. org. Chem.*, **42**, 2989(1977).
 25. L. T. Scott and G. K. Agopian, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4325(1974).
 26. E. K. Field and S. Meyerson, *Chem. Commun.*, **474**(1965).
 27. R. F. C. Brown and G. L. Mc Mullen, *Aust. J. Chem.*, **27**, 2385(1974).
 28. H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.*, **8**, 556(1969).
 29. M. Yoshida, H. Sugihara, S. Tsu Shima, and T. Miki, *Chem. Commun.*, 1223(1969).
 30. L. Kh. Freidlin, A. A. Balandin, and M. Nazarov, *Chem. Abstr.*, **43**, 5758ii(1949).
 31. R. A. Marty and P. DeMayo, *Chem. Commun.*, 127(1971).
 32. P. Schiess and R. Dinkel, *Tetrahedron Lett.*, 2503(1975).
 33. E. K. Fields and S. Meyerson, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3224(1967).
 34. H. F. Grutzmacher and J. Hubner, *Tetrahedron Lett.*, 3057(1971).
 35. C. W. Robett and J. A. Melvin, *CRC Handbook of Chemistry and Physics 63rd. CRC Press. Inc. Florida, U.S.A.(1982)*.
 36. F. O. Rice and M. T. Murphy, *J. Chem, Soc.*, **66**, 765(1944).