

Benzoyl styrene유도체에 대한 Thiourea의 친핵성 첨가반응 메카니즘과 그 반응속도론적 연구

이기창 · 윤철훈 · 황성규 · 류정욱

명지대학교 화학공학과

The Kinetics and Mechanism of the Nucleophilic Addition of Thiourea for Benzoyl Styrene Derivatives

Lee, Ki-Chang · Yoon, Chul-Hun · Hwang, Sung-Kwy · Ryu, Jung-Uk

Dept. of Chemical Engineering, Myong Ji University

(Received Aug., 14, 1995)

ABSTRACTS

Benzoyl styrene derivatives were synthesized by Claisen-Schmidt condensation. It was measured that nucleophilic addition of thiourea for benzoyl styrene made use of ultraviolet spectrophotometry at a wide pH 1.0~13.0 range in 5% dioxane-H₂O at 40°C.

On the basis of general base catalysis, substituent effect, and confirmation of addition reaction product, the nucleophilic addition kinetics of thiourea for benzoylstyrene derivatives were measured by pH change. It maybe concluded that a part was unrelated to pH and another part was in proportion to concentration of hydroxide ion : Above pH 10.0, It was in propotion to concentration of hydroxide ion, a part having no concern with pH was added to the neutral thiourea molecule.

From the results of measurement the reaction rate and these findings, nucleophilic addition of thiourea to benzoylstyrene derivative was proposed a fitting mechanism.

I. 서 론

α , β -불포화 카르보닐 화합물은 반응성이 크고, 이들 화합물과 효소 및 cysteine 화합물과의 반응 생성물들은 항종양성 및 항균성을 가지고 있음이 알려져 있으며,^{1, 2)} 약리활성이 큰 화합물로서 여러 치환기를 도입하면 다양한 성질을 가진 화합물로 합성된다. 일반적으로 탄소-탄소 이중결합에 대한 첨가반응은 양이온이 먼저 첨가하는 친전자성 첨가반응이다. 그러나

이중결합 옆에 전자유인성기가 있으면 유발효과와 공명효과에 의해 이중결합의 β -탄소에 부분적인 양전하를 띄게 되어 음이온이 먼저 첨가하는 친핵성 첨가반응 즉, Michael 반응이 일어난다. 강한 친핵제의 경우, 산촉매 없이도 반응이 진행될 수 있는 바, 예컨대 황화수소, 메르캅탄 등은 촉매 없이도 벤잘아세토페논 혹은 아크릴로니트릴에 첨가된다.^{3, 4)} 산촉매는 카르보닐기에 작용하여 그 반응성을 촉진시키는 반면, 염기 촉매는 친핵제에 작용하여 양성자를 제거하여 그 짝염기를 만듦으로써 더욱 반응성이 높은 친핵제를 만든

다. 이와같은 Micheal첨가반응에 관한 연구는 Kim,⁵⁾ Esterbauer,^{6, 7)} Nicolet,⁸⁾ Truce,^{9, 11)} 등의 보고가 있다.

본 연구에서는 *p*-위치에 치환기가 있는 benzoyl styrene[BS]유도체를 Claisen-Schmidt반응을 이용하여 합성하고 넓은 pH범위에서 BS유도체에 대한 thiourea[TU]의 첨가반응을 측정하여 실험사실을 잘 설명할 수 있는 반응속도식을 유도하고 반응속도에 미치는 pH의 영향, 치환기효과 및 첨가생성물의 확인 등으로 BS유도체에 대한 친핵성 첨가반응메카니즘을 제안하였다.

II. 실험

1. Benzoyl styrene유도체의 합성

메톡시벤즈알데히드 6.8g(0.05mole)과 *p*-메톡시아세트페논 7.8g(0.052mole)을 에탄올 50mL에 용해시키고, 여기에 5% NaOH 수용액 3mL을 가한 후 실온에서 7시간 동안 반응시킨 후 이 용액에 10% 초산 수용액을 가한 후 여과시킨 다음 에탄올 또는 메탄올로 2회 재결정하여 *p*-methoxybenzoyl-*p*-methoxystyrene[I]을 얻었다.

Yield : 77.8%, mp(°C) : 74~75,

UV(EtOH, λ_{max}) : 342nm

NMR(CDCl₃, δ)ppm : 3.84~3.9(2OCH₃),

6.9~8.2(Ar)

IR(KBr, cm⁻¹)cm⁻¹ : 2,815~2,830(Ar-OCH₃),

1,665~1,685(α , β -unsaturated C=O)

같은 방법으로 메톡시벤즈알데히드와 아세트페논류(*p*-CH₃, *p*-NO₂)를 위의 방법과 같이 반응시켜 BS유도체[II]~[IV]를 합성 확인하였고, UV를 사용하여 BS에 대한 TU의 친핵성 첨가반응속도를 측정하였다.

2. Benzoyl styrene 유도체의 속도상수 측정

BS유도체[I]~[IV]의 반응속도상수 측정에 사용된 완충용액은 5% dioxane-H₂O 혼합용액을 사용하였으며, pH의 조절을 위해 pH 3.0 이하에서는 염산을, pH 4.0~6.0 사이에서는 acetate beffer를, pH 7.0에서는 phosphate buffer를, pH 8.0~10.0 사이에서는 borate-NaOH를, pH 11.0 이상에서는 수산화나트륨을 각각 사용하였다. 또한 모든 반응용액은 염화나트륨을 가하여 이온강도가 0.1이 유지되도록 하였다.

메스플라스크에 98mL의 완충용액을 넣고, 40°C로 조절된 항온조 속에 담그어 미리 온도평형이 이루어지게 하고 2.0×10⁻³M의 BS유도체의 디옥산용액 1.0mL와 2.0×10⁻³M의 TU의 디옥산용액 1.0mL를 가한 후, 자외선분광법(UV)에 의하여 BS유도체[I]의 최대흡수파장(λ_{max})인 342nm에서 각 pH에서 시간에 따른 흡광도(A)의 변화, 즉 BS유도체의 농도변화를 측정하였다.

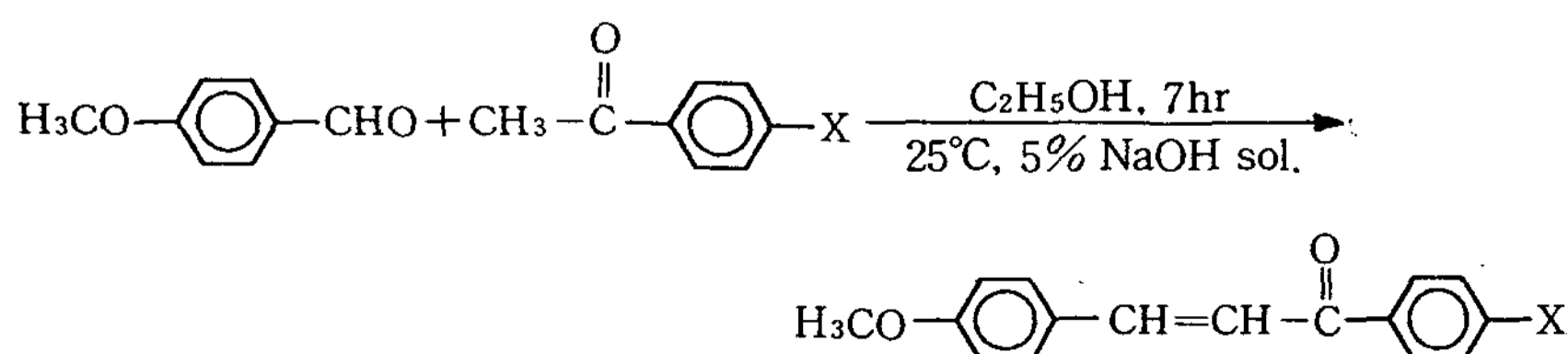
III. 결과 및 고찰

1. 반응차수 확인

BS유도체[I]의 흡광도변화를 2차 반응속도식에 의하여 직접 구한 반응속도상수와 TU의 농도를 변화시켜 유사 1차반응으로 간접적으로 구한 반응속도상수를 비교하여 보았다.

pH 12.0에서 BS의 농도를 2.0×10⁻⁵M로 하였을 때 흡광도의 logA값을 시간에 대하여 TU의 농도변화에 따른 유사 1차반응속도를 플롯하면 직선이 되어 이 직선의 기울기로부터 유사1차반응속도 $k_{obs} = 1.736 \times 10^{-4} M^{-1} sec^{-1}$ 를 구하였다.

한편, pH 12.0에서 BS와 TU의 처음 농도를 2.0×



Scheme 1.

10⁻⁵M로 같게 하고, 시간에 따른 흡광도 변화를 측정하고, 흡광도(A)의 역수를 취하여 시간에 따른 변화를 도시하면, Fig. 1과 같이 되며 이때 직선의 기울기로부터 2차반응속도상수 $k_{obs} = 1.575 \times 10^{-4} M^{-1} sec^{-1}$ 를 구하였다. 따라서 앞의 구한 값과 거의 일치하므로 이 반응이 2차반응임을 알 수 있었다. 이상과 같은 방법으로 BS유도체[II]~[IV]에 대하여 여러 pH에서 반응시간에 따른 흡광도의 변화를 측정하여 친핵성 첨가반응속도상수를 구하였고, Table 1과 Fig. 2에 나타내었다.

2. 치환기 효과

BS유도체[I]~[IV]의 친핵성 첨가반응에서의 치환기효과를 살펴보기 위해 pH 3.0과 pH 12.0에서 각 유도체들의 log k_{obs} 값을 Hammett 상수(ρ) 값에 대하여 플롯한 결과는 Fig. 3과 같고, 직선의 기울기로부터 ρ 값을 구해보니 각 pH에서 ρ 값이 모두 양의 값을 가지는 것으로 보아 이 화합물은 전자 유인성기에 의해서 반응이 촉진됨을 알 수 있다.

3. 일반염기 효과

BS유도체[I]~[IV]의 친핵성 첨가반응이 일반 염

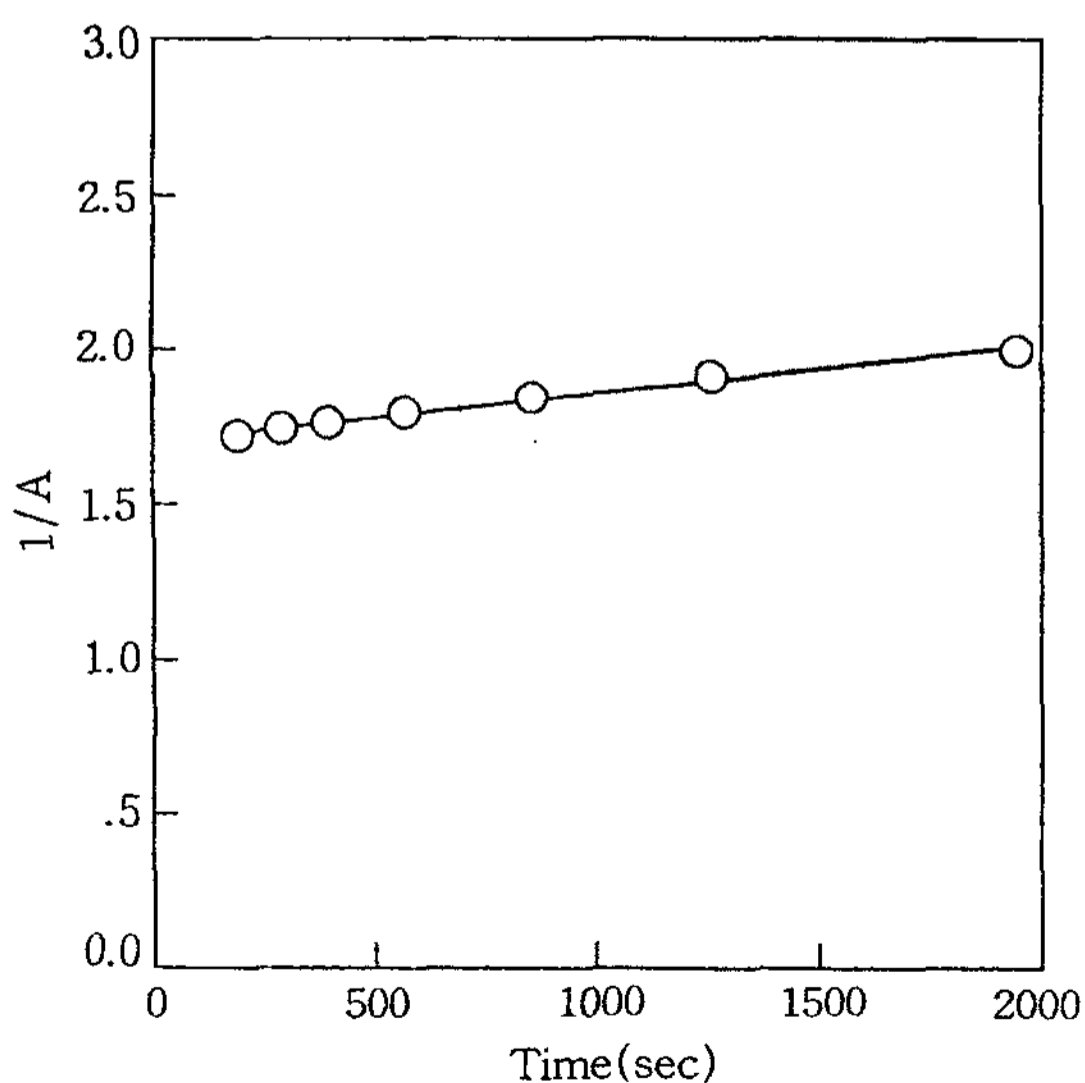


Fig. 1. The plot of 1/A(absorbance) vs. time for the nucleophilic addition of BS[I] in 5% dioxane-H₂O at pH 12.0, 40°C.

기(B)에 의해 촉진되는가를 알아보기 위하여, 아세트산과 소듐아세테이트의 농도비를 1:1로 하여(pH 4.78) 아세테이트 음이온 농도 변화에 따른 BS[I]의 반응속도상수를 측정하였다. 이 반응은 일반염기의 영향이 거의 없음을 알 수 있었다.

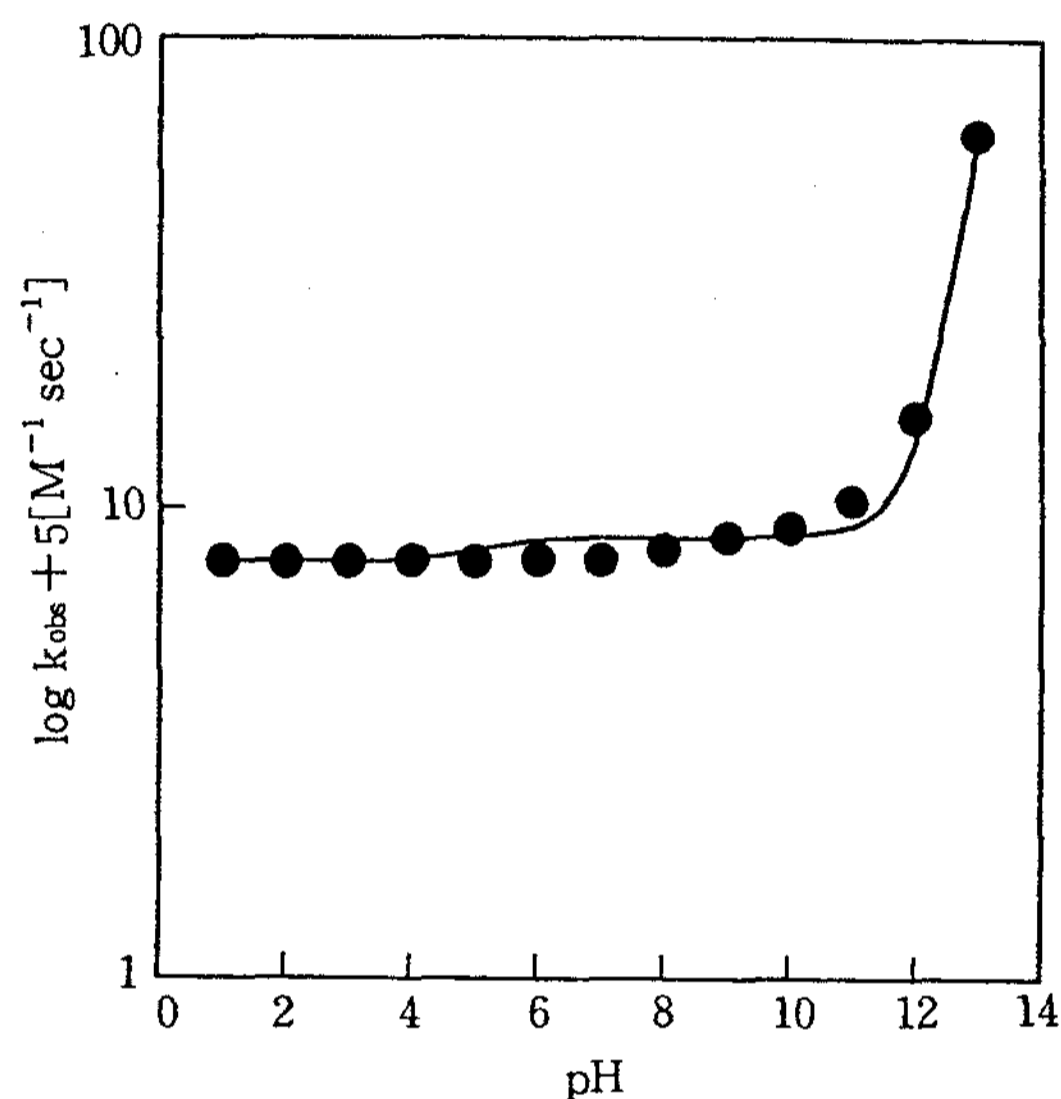


Fig. 2. pH-Rate profile for the nucleophilic addition to BS[I] in 5% dioxane-H₂O at various pH 40°C.

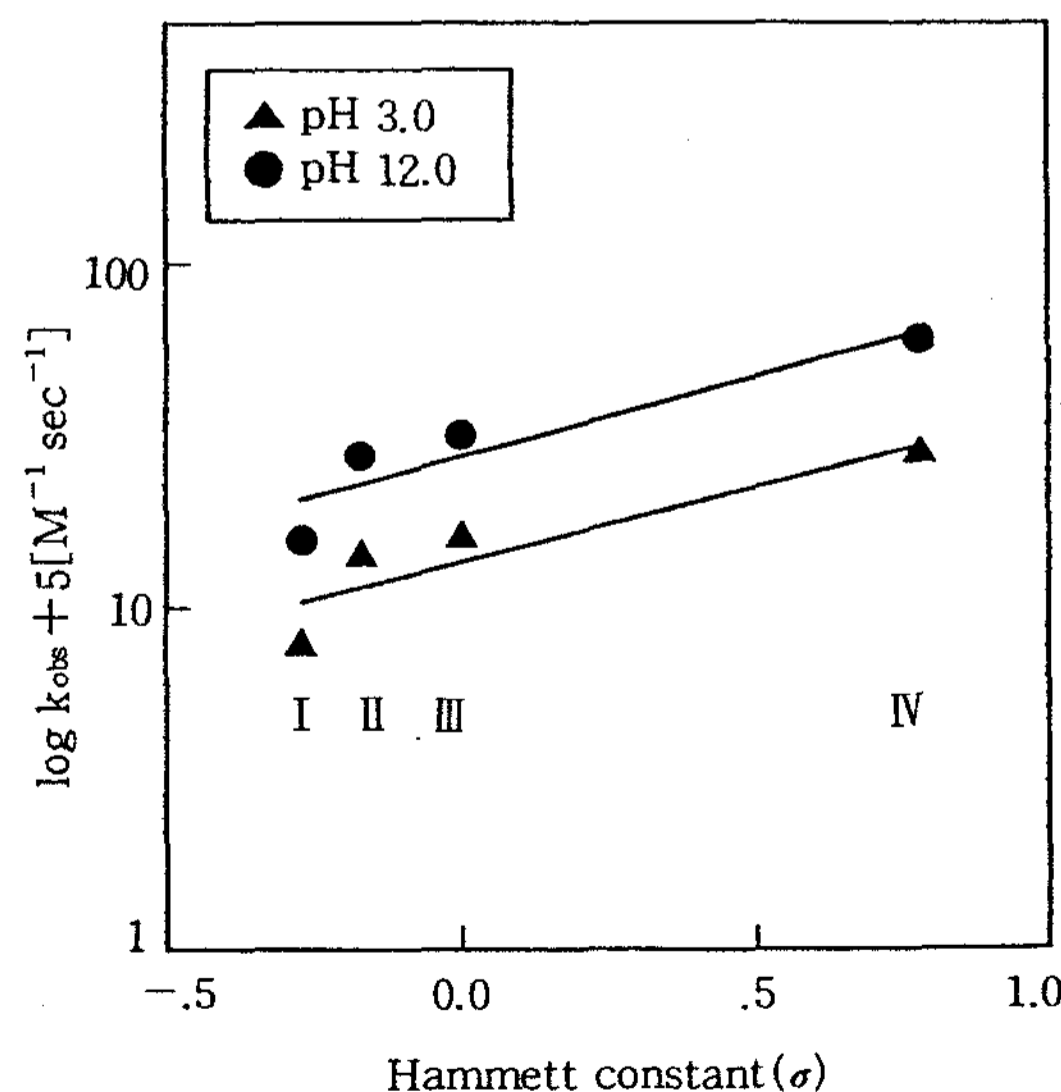


Fig. 3. Hammett plot for the nucleophilic addition of BS derivatives in 5% dioxane-H₂O at pH 3.0, pH 12.0 and 40°C.

4. 친핵성 첨가반응 메카니즘과 반응속도식의 유도

BS유도체에 대한 TU의 첨가반응은 BS의 농도에 비례하는 2차 반응이었다. Fig. 2에서와 같이 pH 변화에 따라 친핵성 첨가반응속도가 변화하며, 또한 전체 반응속도상수값 k_t 는 수산화이온 $[OH^-]$ 의 농도에 비례하는 부분과 pH와는 무관한 부분으로 구성되어 있다고 생각할 수 있으므로 반응속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{Rate} &= -d[BS][TU]/dt = k_t [BS][TU] \\ &= \{k_0 + k^{OH^-} [OH^-]\} [BS][TU] \\ [BS][TU] &= \text{constant} \end{aligned}$$

따라서 $k_t = \{k_0 + k^{OH^-} [OH^-]\}$ (1)

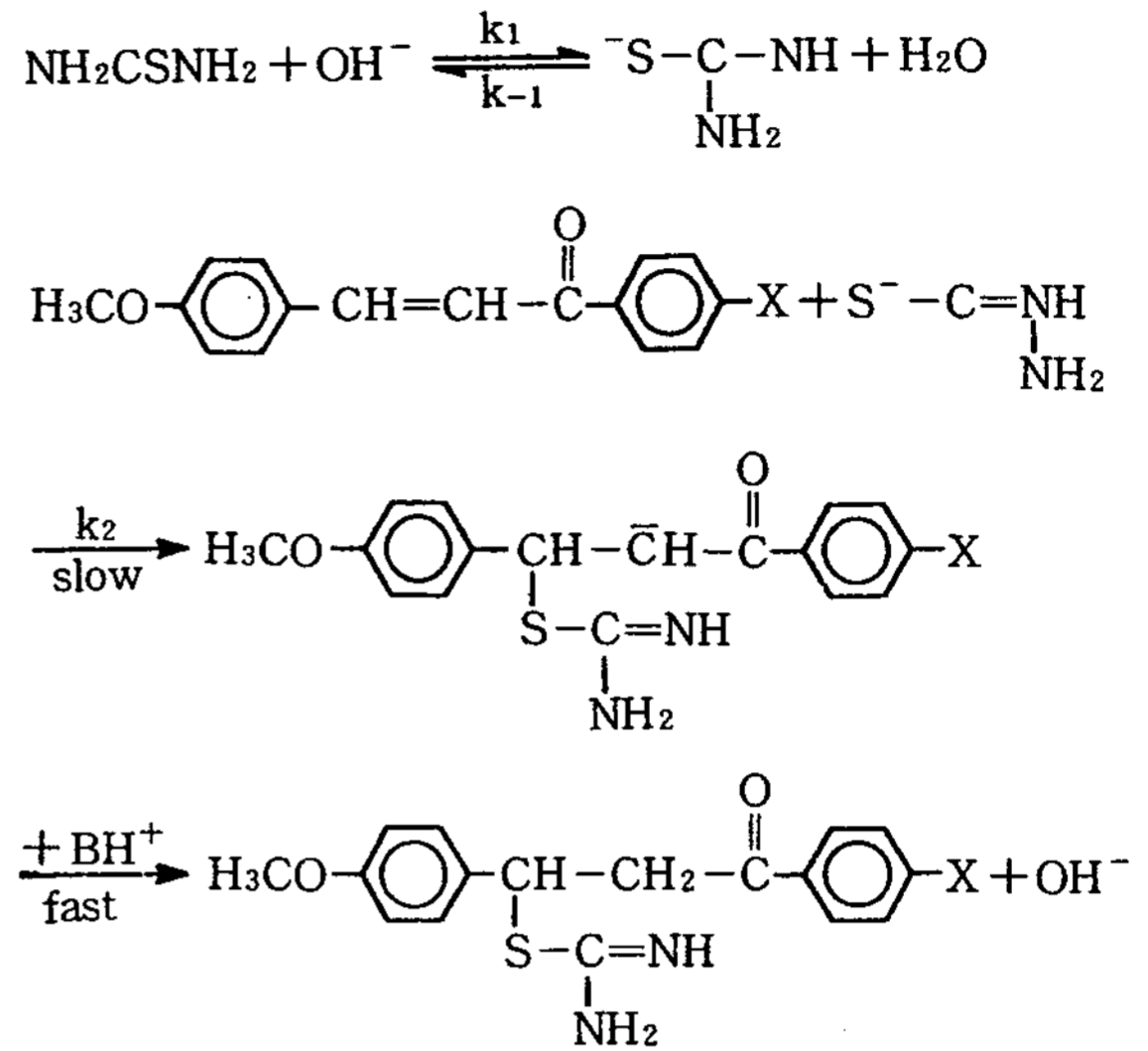
(1)식은 k_0 는 pH에 무관한 반응속도상수값 즉, H_2O 의 촉매작용에 의하여 진행되는 반응속도상수이며, k^{OH^-} 는 수산화이온 농도에 비례하는 부분의 반응속도상수이다.

pH 10.0 이상에서의 반응속도상수는 수산화이온 농도에 비례하므로 이 반응의 반응속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{Rate} &= k_2 [BS][TU] = k_1/k_{-1} \cdot k_2 [OH^-] \\ [BS][TU] &= k^{OH^-} [OH^-] [BS][TU] \\ [BS][TU] &= \text{constant 이므로} \\ \text{Rate} &= k^{OH^-} [OH^-] \text{가 된다.(2)} \end{aligned}$$

즉, pH 10.0 이상에서 반응속도상수는 수산화이온 농도에만 비례하므로 k^{OH^-} 의 값은 pH 11.0~13.0의 k_{obs} 로부터 기울기값인 $k^{OH^-} [OH^-] = 0.005M^{-1}sec^{-1}$

<pH 1.0~9.0>

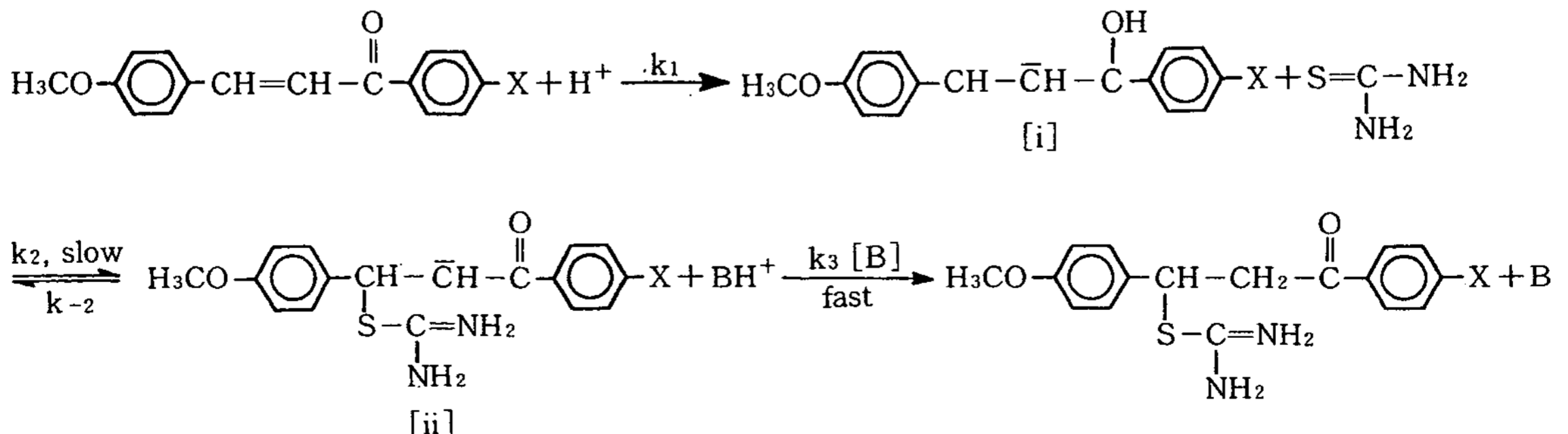


Scheme 2.

의 값을 얻을 수 있었다.

한편, pH 1.0~9.0 범위에서의 첨가반응속도는 pH 값과는 무관하고, 수산화 이온농도에 비례하지 않으므로 그 반응메카니즘도 다를 것으로 생각된다. 따라서, 중성의 TU 분자와의 반응을 고려하여 다음과 같은 반응메카니즘을 가정하여 보았다.

위의 반응은 중성의 H_2O 분자가 제일 먼저 탄소-탄소 이중결합에 반응하여 중간체[i]과 같은 쌍극성이온(dipolar ion)을 생성하고 일반염기[B]에 의하여 중간체[ii]가 생긴 다음 일반염기가 빠르게 반응하여 중간체[iii]이 생성될 것이다. 이때 첨가될 수 있는 친핵제로는 H_2O , 수산화이온 등을 생각할 수 있으나 대



Scheme 3

부분 낮은 pH에서는 해리되지 않거나 그 농도가 매우 작고, 첨가속도도 매우 느리므로 무시할 수 있다.

중간체[ii]와 같은 음이온은 양성자를 받아들이는 속도가 매우 빠르므로, 이 반응은 제1단계와 제2단계가 전체 반응속도를 지배하게 될 것이다. 위에서 가정한 반응메카니즘에 따라 제1단계가 가역반응, 제2단계가 비가역반응이고 쌍극성 이온상태인 중간체[i]은 매우 불안정하지만 반응 중 농도는 변하지 않고 미량 존재한다고 가정하면 중간체[i]에 대하여 정류상태-가정을 적용시킬 수 있으며, 이때 측정할 수 있는 반응속도상수(k₀)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{Rate}_{\text{hyd}} = k_0[\text{BS}][\text{TU}] = [\text{BS-TU-H}_2\text{O}]^* \Sigma k_2^B[\text{B}]$$

여기서 [BS-TU-H₂O]* = [i]이므로

$$k_1[\text{BS}][\text{TU}] - k_{-1}[i] = k_2[i][\text{B}] \dots\dots\dots(3)$$

$$d[i]/dt = 0 = k_1[\text{BS}][\text{TU}] - (k_{-1}[i] + k_2^B[i] \Sigma[\text{B}])$$

$$\text{그러므로 } [i] = \frac{k_1[\text{BS}][\text{TU}]}{k_{-1} + k_2^B \Sigma[\text{B}]} \dots\dots\dots(4)$$

(4)식을 (3)식에 대입하면,

$$\text{Rate} = \frac{k_1 k_2 [\text{BS}][\text{TU}] \Sigma[\text{B}]}{k_{-1} + k_2^B \Sigma[\text{B}]}$$

$$\text{여기서 } k_0 = \frac{k_1 k_2 \Sigma[\text{B}]}{k_{-1} + k_2^B \Sigma[\text{B}]} \text{ 또는}$$

$$1/k_0 = \frac{k_{-1} + k_2^B \Sigma[\text{B}]}{k_1 k_2 \Sigma[\text{B}]} = 1/k_1 + \frac{1}{(k_1/k_{-1})k_2^B \Sigma[\text{B}]} \dots\dots\dots(5)$$

위의 (5)식에서 일반염기(B)의 농도가 커지면 k₀가 k₁과 같아짐을 알 수 있다. pH 1.0~9.0에서는 촉매작용을 하는 일반염기로서 H₂O와 수산화이온을 생각할 수 있으므로 (5)식은 (6)식과 같이 쓸 수 있다.

$$1/k_0 = 1/k_1 + \frac{1}{(k_1/k_{-1}) \cdot \{k_2^{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}] + k_2^{\text{OH}^-}[\text{OH}^-]\}} \dots\dots\dots(6)$$

그러나, pH 5.0 이하에서는 수산화 이온의 농도가 매우 작으므로 무시할 수 있으며 (6)식은 (7)식으로 표현할 수 있고, 각 항을 구성하는 반응속도 상수는 실험적으로 구할 수 있다.

$$1/k_0 = 1/k_1 + \frac{1}{(k_1/k_{-1}) \cdot \{k_2^{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}]\}} \dots\dots\dots(7)$$

(5)식에서 일반염기의 농도가 커지면 k₀는 극대값 k₁을 취하게 되는데, k₀의 극대값 k₁은 pH 9.0에서의 8.709×10⁻⁵M⁻¹sec⁻¹가 된다.

(7)식이 적용되는 낮은 pH범위에서는 수산화이온의 촉매작용은 무시할 수 있으므로 pH 1.0에서의 k_{obs} = 7.725×10⁻⁵M⁻¹sec⁻¹를 k₀로 취하고, 두속도상수를 (7)식에 대입하여 (k₁/k₋₁)·{k₂^{H₂O}[H₂O]} = 6.837×10⁻⁴을 얻었다.

pH 5.0 이상에서는 수산화 이온의 농도가 비교적 커서 (6)식에서 일반염기로서 (k₁/k₋₁)k₂^{OH⁻}[OH⁻]의 촉매작용을 무시할 수 없으므로 pH 5.0에서 측정된 k_{obs} = 7.745×10⁻⁵M⁻¹sec⁻¹를 k₀로 취하고, k₁ = 8.709×10⁻⁵, (k₁/k₋₁)·{k₂^{H₂O}[H₂O]} = 6.837×10⁻⁴ 및 pH 5.0에서의 수산화이온농도[OH⁻] = 10⁻⁹M⁻¹을 (6)식에 대입하여 (k₁/k₋₁)k₂^{OH⁻} = 6.997×10⁵을 얻었다. 위에 얻은 모든 상수들을 (6)식에 대입하여 k₀에 대해 정리하면

$$k_0 = \frac{5.954 \times 10^{-8} + 6.094 \times 10^2 [\text{OH}^-]}{7.708 \times 10^{-4} + 6.997 \times 10^5 [\text{OH}^-]}$$

위에서 구한 k₀, k^{OH⁻}를 다시 (1)식에 대입하여 정리하면

$$k_t = \frac{5.954 \times 10^{-8} + 6.094 \times 10^2 [\text{OH}^-]}{7.708 \times 10^{-4} + 6.997 \times 10^5 [\text{OH}^-]} + 0.005 [\text{OH}^-] \dots\dots\dots(8)$$

로 나타낼 수 있다.

위와 같은 방법으로 구한 BS유도체에 대한 친핵성 첨가반응 속도상수는 다음과 같다.

• *p*-methylbenzoyl-*p*-methoxystyrene [II]

$$k_t = \frac{1.553 \times 10^{-7} + 2.434 \times 10^2 [\text{OH}^-]}{1.155 \times 10^{-3} + 1.567 \times 10^6 [\text{OH}^-]} + 0.008 [\text{OH}^-] \dots\dots\dots(9)$$

• benzoyl-*p*-methoxystyrene [III]

$$k_t = \frac{1.776 \times 10^{-7} + 2.746 \times 10^2 [\text{OH}^-]}{1.178 \times 10^{-3} + 1.546 \times 10^6 [\text{OH}^-]}$$

Table 1. The rate constants for the nucleophilic addition of thiourea for benzoyl styrene derivatives in 5% dioxane-H₂O at various pH & 40°C

pH	$k_t[M^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}]$							
	-OCH ₃		-CH ₃		-H		-NO ₂	
	k _{obs}	k _{cal}	k _{obs}	k _{cal}	k _{obs}	k _{cal}	k _{obs}	k _{cal}
1.0	7.725×10^{-5}	7.725×10^{-5}	1.376×10^{-4}	1.376×10^{-4}	1.583×10^{-4}	1.583×10^{-4}	2.717×10^{-4}	2.712×10^{-4}
2.0	7.707×10^{-5}	7.728×10^{-5}	1.379×10^{-4}	1.376×10^{-4}	1.586×10^{-4}	1.584×10^{-4}	2.783×10^{-4}	2.712×10^{-4}
3.0	7.731×10^{-5}	7.734×10^{-5}	1.407×10^{-4}	1.378×10^{-4}	1.590×10^{-4}	1.586×10^{-4}	2.807×10^{-4}	2.715×10^{-4}
4.0	7.776×10^{-5}	7.808×10^{-5}	1.377×10^{-4}	1.394×10^{-4}	1.589×10^{-4}	1.601×10^{-4}	2.708×10^{-4}	2.742×10^{-4}
5.0	7.745×10^{-5}	8.187×10^{-5}	1.413×10^{-4}	1.471×10^{-4}	1.593×10^{-4}	1.676×10^{-4}	2.804×10^{-4}	2.850×10^{-4}
6.0	7.821×10^{-5}	8.598×10^{-5}	1.444×10^{-4}	1.539×10^{-4}	1.598×10^{-4}	1.757×10^{-4}	2.751×10^{-4}	2.927×10^{-4}
7.0	7.811×10^{-5}	8.685×10^{-5}	1.452×10^{-4}	1.551×10^{-4}	1.622×10^{-4}	1.773×10^{-4}	2.759×10^{-4}	2.939×10^{-4}
8.0	8.205×10^{-5}	8.696×10^{-5}	1.449×10^{-4}	1.553×10^{-4}	1.650×10^{-4}	1.776×10^{-4}	2.756×10^{-4}	2.940×10^{-4}
9.0	8.709×10^{-5}	8.702×10^{-5}	1.553×10^{-4}	1.553×10^{-4}	1.776×10^{-4}	1.776×10^{-4}	2.942×10^{-4}	2.943×10^{-4}
10.0	9.147×10^{-5}	8.749×10^{-5}	1.598×10^{-4}	1.560×10^{-4}	1.959×10^{-4}	1.784×10^{-4}	3.195×10^{-4}	2.961×10^{-4}
11.0	1.042×10^{-4}	9.224×10^{-5}	1.787×10^{-4}	1.631×10^{-4}	2.123×10^{-4}	1.871×10^{-4}	3.738×10^{-4}	3.141×10^{-4}
12.0	1.575×10^{-4}	1.398×10^{-4}	2.775×10^{-4}	2.339×10^{-4}	3.182×10^{-4}	2.735×10^{-4}	6.021×10^{-4}	4.939×10^{-4}
13.0	6.259×10^{-4}	6.156×10^{-4}	9.587×10^{-4}	9.407×10^{-4}	1.165×10^{-3}	1.164×10^{-3}	2.352×10^{-3}	2.295×10^{-3}

$$+ 0.01[\text{OH}^-] \dots \dots \dots (10)$$

• *p*-nitrobenzoyl-*p*-methoxystyrene[IV]

$$k_t = \frac{1.768 \times 10^{-6} + 1.759 \times 10^3 [\text{OH}^-]}{4.294 \times 10^{-3} + 5.978 \times 10^6 [\text{OH}^-]}$$

$$+ 0.02[\text{OH}^-] \dots \dots \dots (11)$$

5. 첨가 생성물 확인

BS[I] 1.34g(0.005mole)을 디옥산에 용해시키고 NaOH 0.05g을 가하여 혼합물을 교반하면서 40°C로 유지하였다. 별도로 TU 1.84g(0.02M)을 에탄올 10 mL에 용해시키고, 이 용액에 위에서 제조한 혼합물을 분액 깔때기로 약 1시간에 걸쳐 적하하면서 약 20시간 정도 교반한 후, 이 용액을 0°C ice bath에서 약 92시간 동안 방치하여 생긴 침전물을 여과한 다음 에탄올로 재결정하여 BS-β-TU의 흰색 결정 0.8g을 얻었다.

BS-β-TU의 IR에서 BS[I]에 있던 1,600cm⁻¹의 -C=C- 피이크가 소멸되었다. 또한 1,590cm⁻¹과 2,925cm⁻¹에서 -NH₂의 in-plane 굽힘진동과 -CH₂-가 새로이 나타났고, 2,550cm⁻¹에서 TU에 나타나는 -SH 피이크가 나타남을 미루어 첨가반응 생성물을 확인할 수 있었다.

IV. 결 론

메톡시벤즈알데히드와 아세토페논류(*p*-OCH₃, *p*-CH₃, H, *p*-NO₂)를 반응시켜 BS유도체를 합성하여 여러 분석기기를 이용하여 합성확인하였으며 이들 유도체에 대한 TU의 친핵성 첨가반응 속도상수를 구하였고 치환기효과, 일반염기효과 등을 살펴보고 그에 맞는 반응 메카니즘을 제안하였다.

1. BS유도체들의 친핵성 첨가반응 속도상수를 측정하여 넓은 pH 범위에서 적용될 수 있는 반응속도식을 구하였다.

2. 전자 유인성 치환기에 의해 반응속도가 촉진되었다.

3. 친핵성 첨가반응 속도식과 치환기효과, 일반염기효과 등의 실험결과를 토대로 BS유도체의 친핵성 첨가반응 메카니즘을 제안하였다.

V. 감 사

본 연구는 1995년도 명지대학교 산업기술연구소의 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

문헌

1. R. A. Alarcon and J. Meiehofer, "Evidence for the Formation of the Cytotoxic Aldehyde Acrolein from Enzymically Oxidized Spermine or Spermidine", *Nature*, **233**, 250(1971).
2. H. Zollner, *Biochem. Pharmacol.*, **22**, 1171 (1973).
3. F. L. Scott and A. F. Hergarty, "Kinetic and Mechanism of the Formation of Hydrazidic Halides", *J. Am. Chem. Soc.*, 1607(1971).
4. L. I. Smith, "The Mechanism for the Dipolar of Trimethyl Amine", *Chem. Rev.*, **37**, 193 (1952).
5. T. R. Kim and Y. S. Choi, *J. Korea Chem. Soc.*, **12**, 1171(1968).
6. Z. Eckstein, Z. Ejmocki, W. Sobotka and T. Urbanski, *Polish Pat.*, **43**, 915(1960).
7. S. Byrny, Z. Eckstein, R. Kowalik and J. Plenkiewicz, "Nitro Compounds", Pergmon Press, New York, p. 509.
8. K. L. Mallik and M. N. Das, *J. Phys. Chem.*, **41**, 35(1956).
9. W. E. Truce, M. M. Boudakian and R. H. Heine, "Stereospecific Reaction of Nucleophilic Agents with Acetylenes and Vinyl Type Halides", *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2743(1956).
10. W. E. Truce, D. L. Goldhamer and R. B. Kruse, "The Stereo-Chemistry of the Base-Catalyzed Addition of *p*-Toluenethiol to Propiolic Acid", *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4931(1959).
11. B. Dmuchovsky and F. B. Zienty, "The mechanism of the Base-Catalyzed Addition of Thiols to Maleic Anhydride", *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2874(1964).