

Ylide의 고리화반응에 관한 연구

韓性彬* · 金奎喆

A study on the cycloaddition of ylide

Han, Sung-Bin* and Kyu-Chul Kim

Abstract

The reactivities of carbenes and carbenoids have been studied for the reaction of various carbonyl compounds with methylene. The reactions of ketones with methylene gave carbonyl ylides, and then rates for the ylide rearrangement were determined. The results for ylide intermediate formed in the reactions of the ketones with methylene showed the following: When another ketone attack the ylide which have been produced from the previous step, the nucleophilicity of oxygen atom in ketone molecule is reduced. Ylide-ylide reactions were controlled by electrostatic effect which ylide-ketone reactions were controlled by the effect of electrostatic and orbital interaction.

I. 서 론

여러가지 반응중간체중에서도 카르벤(carbene)은 반응성이 크기 때문에 화학의 여러 분야에서 널리 연구가 이루어져 왔다. ¹⁾ 디아조메탄(diazomethane)의 광분해반응을 통해서 Herzberg가 삼중항상태의 메틸렌(methylene)이 존재함²⁾을 밝힌 이래 지금까지 수많은 카르벤 중간체가 보고 되었다. 카르벤은 아주 반응성이 큰 화학종이므로 독립적으로 존재하기 보다는 오히려 다른 안정한 분자와 결합하여 카르베노이드(carbenoid)로

존재할 때가 많다.³⁾ 카르벤의 스핀상태와 matrix와의 상관관계를 알아보기 위하여 ylide 반응중간체를 거치는 반응에 대한 연구⁴⁾가 많이 이루어지고 있는데 Lewis 염기로 작용하는 비결합 전자쌍이 카르벤과 반응할 때 카르벤의 스핀상태는 단일항으로서 Lewis 산으로 반응하며, Lewis 염기가 전하를 띠지 않을 때는 ylide가 생성된다. 최근에는 헤테로원자를 포함하는 디아조화합물을 전이금속 촉매 존재하에서 분해시켜 ylide를 생성시키는 반응이 알려져 있다.⁵⁾ 이때 생성된 ylide는 일종의 카르베노이드로서 반응성이 큰 중간체가

* 제주대학교 자연과학대학 화학과



다. Nefedov⁶⁾와 Seebach⁷⁾ 등은 할로겐화 카르벤의 착물로 추정되는 카르베노이드 중간체는 카르벤보다 안정하여 상대적으로 반응성은 떨어지고 선택성은 커진다고 하였다. 카르베노이드 반응중 ylide 중간체를 거치는 반응성은 열적 반응메카니즘과 광화학적 반응메카니즘에 따라 반응성과 선택성의 차이가 크게 나타나고 카르벤의 스핀상태도 달라진다. 카르벤의 전구물질인 디아조화합물과 diazirine은 Lewis 염기로 작용하기도 하고 동시에 Lewis 산으로도 작용한다.⁸⁾

카르벤 중간체가 용액중에서 카르보닐(carbonyl)기를 가지고 있는 반응기질과 직접 반응하여 carbonyl ylide를 만든 후, 생성된 ylide의 반응성에 따라 이들의 생성물 변화에 따른 반응메카니즘을 규명하고 전이상태에서 가능한 ylide와 반응기질간의 상호작용을 알아 보고자 한다. 즉 반응성이 큰 메틸렌($:\text{CH}_2$)의 전구물질인 디아조메탄(CH_2N_2)과 반응기질로 선택한 acetone, acetophenone 그리고 benzaldehyde를 광분해 반응을 시킨 후 이들의 반응생성물로 부터 가능한 반응메카니즘을 규명하고 동시에 속도론적 자료로 부터 발생된 메틸렌의 스핀상태를 알아 보고자 하였다.

II. 재료 및 방법

1. 시약 및 기기 : 본 실험에서 사용된 카르벤인 메틸렌의 전구물질(precursor)은 Aldrich제 N-methyl-N'-nitro-N-nitrosoguanidine(MNNG)을 사용하였고 이를 Aldrich Diazal Kit에서 염기

(1N NaOH)를 가하여 디아조메탄을 발생시킨 후 무수에테르에 포집시켜 etherated diazomethane 용액을 만든 후 이를 광조사시켜 메틸렌($:\text{CH}_2$)을 발생시켰다. 그리고 반응기질로 사용한 acetone, acetophenone, benzaldehyde는 Aldrich제 특급시약을 문헌⁹⁾에 따라 각각 정제, 탈수하여 사용하였다.

반응속도 자료를 얻기 위해 사용한 UV/Vis spectrophotometer는 Shimadzu UV-240 spectrophotometer와 Kontron Uvikon 860 spectrophotometer를 사용하였다. 그리고 화합물의 확인에 사용된 기기는 Perkin-Elmer 683 Infrared spectrophotometer, Hitachi 270-30 IR spectrophotometer, Varian XL-200MHz $^1\text{H-NMR}$ spectrometer, 그리고 SP-2250과 OV-101 컬럼이 장착된 Hewlett-Packard 5990A GC/MS를 사용하였다. 항온조는 오차범위가 $\pm 0.05^\circ\text{C}$ 인 Julabo F-20형과 Haake FE2 water circulator 및 Uvikon thermo controller를 각각 사용하였다.

2. 광화학반응 및 반응속도상수 측정 : 반응속도 측정은 테프론 마개가 있는 UV cell에 etherated diazomethane용액 3mL (ca. 0.2M)를 넣은 후 반응기질을 약 2mM 정도 가한 후 반응용액에 질소가스를 통과시켜 용액중에 있는 용존기체를 탈기(degassing)시킨 후 일정온도로 유지시킨다. 광분해반응에 사용한 광원은 300W-High Pressure Lamp (Hanovia)를 사용하였고 카르벤의 농도를 반응기질의 농도보다 100배 이상 크게하여 유사일차반응으로 진행시켰으며 acetone의 경우 반응시간에 따른 반응기질의 최대흡광도($\lambda_{\text{max}} = 278\text{nm}$)는 지수함수적으로 감소하였으며, Guggenheim식¹⁰⁾을 사용하여 유사일

차반응 속도상수를 구하였다. 그리고 기질인 acetone의 농도를 달리하여 2차 반응속도상수, k_2 를 구하였다. 반응생성물은 용매를 제거하여 농축시킨 후 GC와 GC/MS를 사용하여 확인하였다.

III. 결과 및 고찰

탄소 이외의 헤테로원자가 양전하를 띠고 있으면서 비공유전자쌍을 가지고 있는 탄소와 직접 결합된 ylide는 비공유전자쌍을 가지고 있는 헤테로원자와 카르벤을 반응시켜 얻을 수 있는데 카르벤과 반응하여 sp^2 혹은 sp 혼성상태의 카르베노이드 화합물을 생성하는 것들로는 헤테로원자를 가지고 있는 ketone, aldehyde, ester, imine,

thiocarbonyl 및 nitrile과 같은 작용기를 가지고 있는 화합물들이다.¹¹⁾ 일반적으로 산소 헤테로고리 화합물을 만들기 위한 1,3-dipolar로 carbonyl ylide를 사용하는 방법¹²⁾이 흔히 쓰이는데 이는 카르벤 또는 카르베노이드를 카르보닐기의 산소원자와 첨가반응을 시켜서 얻는다.

카르보닐기를 가지고 있는 화합물인 acetone, acetophenone, benzaldehyde를 반응기질로 선택하여 메틸렌의 전구물질인 디아조메탄과 유사일차반응을 시켰을 때의 에너지 변화는 카르벤의 전자 스핀상태와 반응중간체의 구조에 따라 달라질 것으로 예상되므로 이들의 반응경로에 따른 반응물들의 중간체 생성메카니즘을 알아 보고자 반응속도상수를 측정한 후 이들 값으로부터 여러가지 활성화 파라미터들을 구하여 Table 1에 나타내었다.

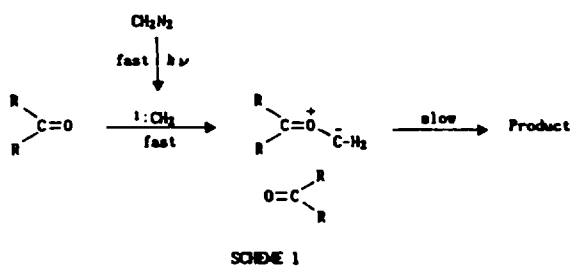
Table 1. Rate Constants and Activation Parameters for the Reaction of Ylide with Various Substrates in Etherated Diazomethane (0.2M)

Substrate	Conc. (mM)	Temp. (K)	Rate Constant		Ea ^{c)}	ΔH ^{e)}	$-\Delta S$ ^{e)}	ΔG ^{e)}
			$k_{obs}^{a)}$	$k_2^{b)}$				
Acetone	2	298	4.27	9.52	9.6	9.0	43.8	22.2
		303	5.83					
	5	308	7.21					
		298	4.53					
		7	298	4.75				
Acetophenone	2	298	9.03	-	5.4	4.8	56.3	21.9
		303	10.7					
		308	12.2					
Benzaldehyde	2	298	1.65	-	12.5	11.9	35.7	22.8
		303	2.47					
		308	3.28					

$$k_{obs} = k_0 + k_2 \cdot [\text{ketone}]$$

a) $k \times 10^4 \text{ sec}^{-1}$ b) $k_2 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ c) Kcal/mol d) e. u

여기에 나타난 반응속도상수, k_{obs} 는 다음과 같은 반응메카니즘의 가정하에서 구하였다. 즉 SCHEME 1과 같이 디아조메탄을 광화학적으로 분해시키면 단일항상태의 메틸렌이 생성된 후 메틸렌은 아주 빠르게 카르보닐 분자와 반응하여 carbonyl ylide를 만든 다음 이 ylide는 또 다른 중성의 카르보닐 분자와 반응하여 느린 단계를 거쳐 최종생성물을 만들 것으로 예상된다.



SCHEME 1에서 두개의 빠른 경로는 LFP로 측정이 가능할 것이고, 느린 단계는 UV/Vis spectrophotometer로 측정이 가능하므로 ylide의 감소 정도를 걸보기 반응속도상수 k_{obs} 로 택하였다. 디아조메탄이 분해하여 단일항의 메틸렌이 되는 반응은 이미 보고된 바 있다.¹³⁾ 고압 수은등을 사용한 광화학 반응에 의하여 생성된 ylide는 278nm의 파장에서 확인할 수 있었다. Table 1에서 보는 바와 같이 활성화에너지, E_a 는 acetophenone < acetone < benzaldehyde의 순으로 증가하는데 이는 수소원자에 비하여 전자주게 능력이 큰 방향족 고리나 메틸기로 인하여 σ 결합을 통한 전하의 분산에 의하여 전자밀도가 감소하여 친핵적 공격능력이 약화되어 이들 카르보닐기의 dipolarophilicity가 떨어지기 때문에 상대적으로 활성화에너지가 증가하는 것으로 생각된

다. 그리고 이 순서는 이들의 쌍극자 능력(dipole moment)과도 일치하는데 이는 전이상태에서 전하가 발달할수록 보다 안정화가 일어나서 이들의 활성화에너지가 감소하는 것으로 생각되므로 생성된 반응중간체간의 정전기적 상호작용이 본 반응에서 크게 작용할 것으로 생각된다. Figure 1은 반응좌표에 따른 에너지 변화를 도시한 것인데 카르벤이 케톤에 반응하는 단계에 해당하는 활성화에너지 ΔE_1 보다 ylide가 제2의 케톤과 반응하는 단계에 해당하는 활성화에너지 ΔE_2 가 생성물의 생성속도에 큰 영향을 미칠 것이 예상된 SCHEME 2에서 보는 바와 같이 단일항상태의 메틸렌 $^1(:CH_2)$ 과 삼중항상태의 메틸렌 $^3(:CH_2)$ 은 아주 빠른 속도로 계간건너기 이동(intersystem crossing)을 하면서 평형을 이루고, 이때 같은 스핀상태에 있는 메틸렌과 케톤이 서로 경쟁적으로 반응하여 ylide를 생성할 것이다.

따라서 ΔE_1 은 k_{ST} , k_{TS} , 및 $k^S_{C=O}$, $k^T_{C=O}$ 의 속도결정단계에 미치는 활성화에너지들의 합으로 나타낼 수 있다. 그리고 ylide가 생성물로 이동해 가는 단계의 속도상수인 k_{y1} 은 ΔE_2 에 의해 지배를 받을 것이다. 본 연구에서 k_{ST} 나 k_{TS} 보다 훨씬 느린 단계인 ΔE_2 에 의한 k_{y1} 을 k_{obs} 로 측정하였고 본 연구에서 제안된 반응메카니즘은 생성물의 분석으로 확인할 수 있었다.

Acetone과 단일항 메틸렌을 반응시킨 후 GC/MS로 확인한 생성물은 SCHEME 3과 같이 2, 2, 4, 4-tetramethyl-1, 3-dioxolane (1)과 2, 2, 5, 5-tetramethyl-1, 4-dioxane (2) 그리고 소량의 methyl ethyl ketone이 얻어졌다. 이는 Bradley와 Ledwith의 실험결과¹⁵⁾와도 일치하며

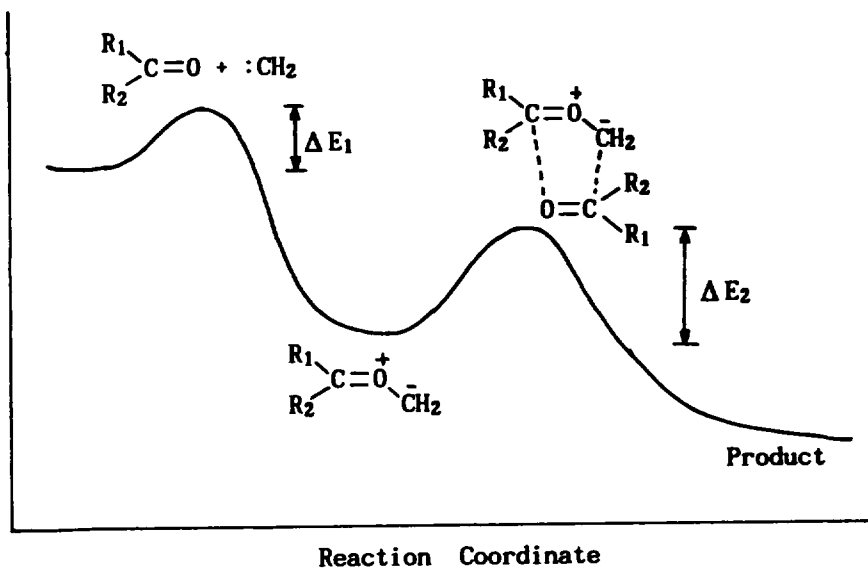
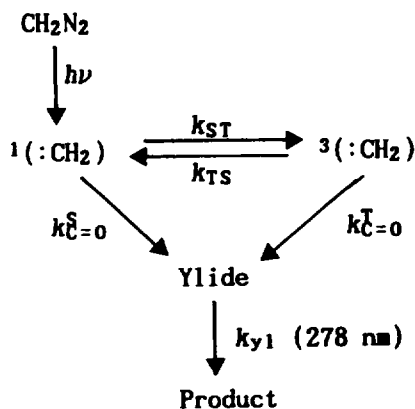


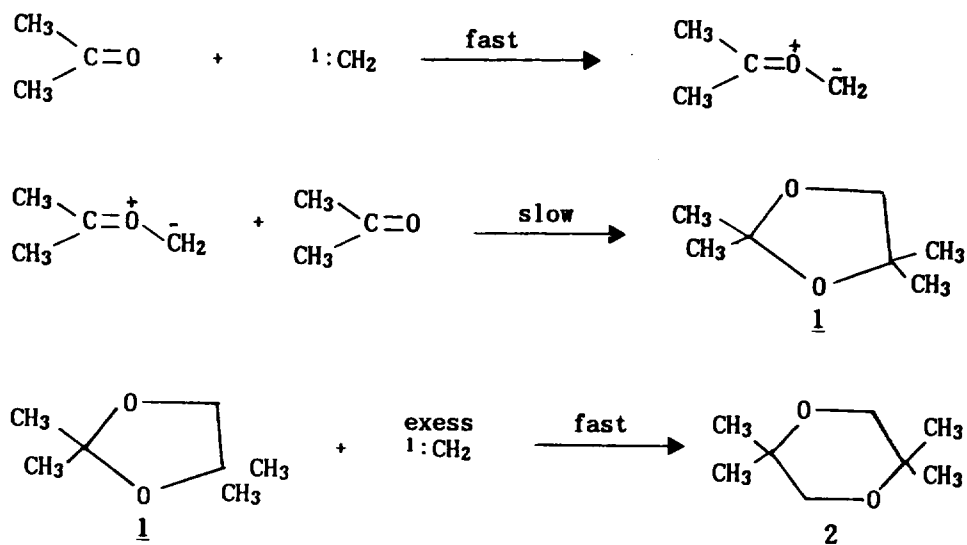
Figure 1. Reaction profile assumed by the activation parameters of the reaction of substituted ketone with methylene.



SCHEME 2

단일항상태의 카르벤이 아세톤의 카르보닐 산소원자를 공격하여 carbonyl ylide를 만든 다음 ylide가 또 다른 아세톤 분자의 카르보닐기와 1,3-dipolar cycloaddition을 일으켜 헤테로고리 화합물인 dioxolane을 생성한다. 그리고 본 연구에서는 1,3-dioxolane 뿐만 아니라 1,4-dioxane

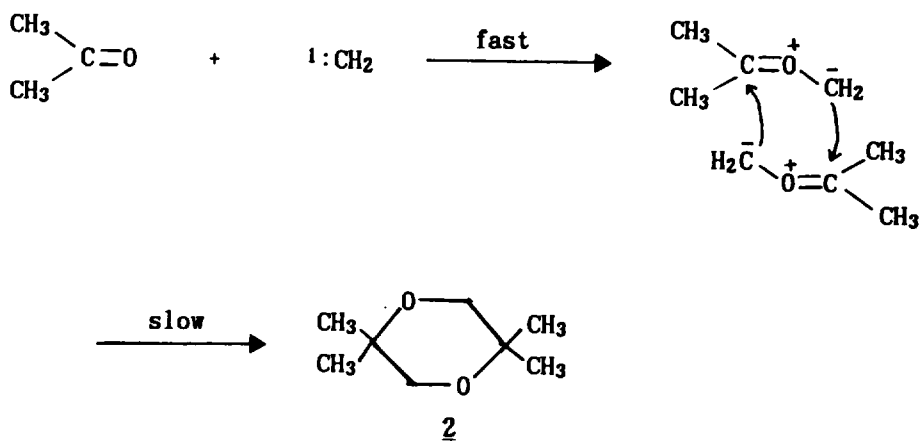
도 얻어졌는데 이는 1,3-dioxolane의 비대칭적인 헤테로고리내의 두 산소원자로 인하여 ring strain energy가 크게 나타나므로 여분의 메틸렌이 헤테로고리에 대해 삽입반응을 하여 1,4-dioxane (2) 이 생성되는 것으로 생각된다.



SCHEME 3

GC/MS상에서 1은 M⁺ 131 (Base 90)에서 그리고 2는 M⁺ 145 (Base 73)에서 피크가 나타났다. 그리고 이와는 달리 SCHEME 3의 첫 단계

에서 생성된 ylide가 다른 ylide와 정전기적 효과에 의해 바로 1,4-dioxane (2)을 생성하는 SCHEME 4와 같은 메카니즘도 예상할 수 있다.



SCHEME 4

즉 carbonyl ylide의 말단 탄소음이온이 친핵체로 작용하여 sp^2 -혼성상태의 카르보닐 탄소를 공격하여 분자간 고리침반응을 할 것으로 생각되므로 1,4-dioxane은 SCHEME 3과 SCHEME 4의 두 경로에 의해 경쟁적으로 생성될 것이다. Ylide-ylide간의 정전기적 인력에 의한 1,4-dioxane이 생성되는 경우의 활성화 에너지 ΔE_2 는 Figure 1에서의 ylide가 다른 케톤 분자와 반응할 때의 ΔE_2 보다 작을 것으로 예상되므로 이들 두 반응의 활성화에너지 차이를 $\Delta\Delta E$ 라 하면 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\Delta E_2(\text{dioxolane}) - \Delta E_2(\text{dioxane}) = \Delta\Delta E$$

여기서 $\Delta\Delta E$ 는 ylide-ylide반응과 ylide-ketone 반응에서 전이상태를 안정화 시키는 정도의 차이에 해당된다고 생각된다. 즉 $\Delta\Delta E$ 는 dioxolane과 dioxane간의 경쟁반응에 있어서 정전기적 효과와 궤도함수 상호작용의 지배 정도를 간접적으로 나타낼 수 있으며, 이때 $\Delta\Delta E$ 가 ΔE_2 와 근사하다면 반응은 ylide 상호 간의 정전기적

인 효과에 의해서 반응이 촉진되고 $\Delta\Delta E$ 가 거의 0(零)에 가깝다면 정전기적 효과와 궤도함수 상호작용에 의해서 반응이 지배될 것이다.

정전기적 효과와 궤도함수 상호작용에 의하여 반응이 지배된다면 메틸렌에 대해 케톤의 양을 증가시켜 반응시키면 반응속도상수가 크게 관측될 것이고 또한 반응생성물의 수득율도 커질 것이다. 이와 같이 $\Delta\Delta E$ 의 기여도를 간접적으로 알아보기 위하여 메틸렌에 반응하는 케톤의 양을 변화시켜 반응시켰더니 반응 속도의 증가와 함께 Table 2에서 보는 바와 같이 dioxolane과 dioxane간의 상대적인 생성비율 (2)/(1)의 값과 전체 수득율이 증가함을 알 수 있었다. 이것은 상대적으로 전이상태에서 ylide간의 정전기적 인력에 의한 상호작용으로 인하여 1,3-dioxolane (1)에 비하여 1,4-dioxane (2)의 ΔE_2 가 작음을 의미한다. 이때의 $\Delta\Delta E$ 값이 클 것으로 예상되므로 이는 ylide의 양이 증가함에 따라 전이상태는 정전기적-궤도함수 상호작용보다는 정전기적-정전기적 상호작용에 의해 반응이 지배되므로 1,4-

Table 2. Relative Yields of the Photolytic Reaction Products as a Function of Acetone Concentration at 298K (Concentration of Diazomethane = 0.2M)

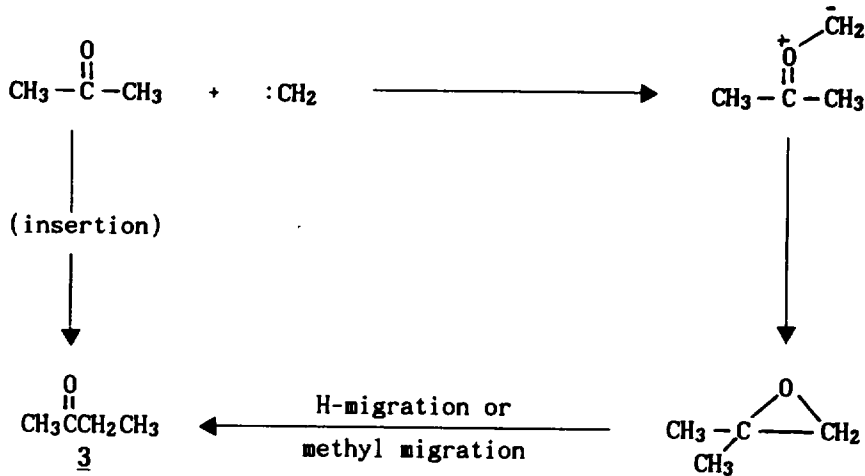
[Acetone] mM	Relative Yield (%)			Yield Ratio	Total Yield
	[1]	[2]	[3]	(2)/(1)	(1) + (2) + (3)
2	45.8	28.3	5.6	0.62	79.7
5	40.3	38.6	4.3	0.96	83.2
7	36.4	45.3	6.7	1.2	88.4

Figure 1. Reaction profile assumed by the activation parameters of the reaction of substituted ketone with methylene.

dioxane의 생성이 촉진되는 것으로 생각된다.

부생성물로 얻어진 methyl ethyl ketone은 생성된 carbonyl ylide가 1,3-cycloaddition에 의하여 epoxide 고리화합물을 만든 다음 C-O결합의 분해가 일어나면서 수소이동 또는 메틸기이동

에 의하여 생성되던지 혹은 아세톤의 C-C결합에 메틸렌이 직접 삽입반응을 하여 생성되는 것으로 생각된다. 그리고 carbonyl ylide에서 수소이동을 한 후 다시 카르보닐기 이탈이 일어날 것으로 예상된 propane은 관찰되지 않았다.



SCHEME 5

Benzaldehyde와 메틸렌을 반응시켰을 때의 생성물로는 2,4-diphenyl-1,3-dioxolane (M^+ 227, base 138), 2,5-diphenyl-1,4-dioxane (M^+ 241, base 121)과 carbonyl ylide가 1,3-cycloaddition을 하여 epoxide고리를 형성한 후 C-O분열이 일어나던지 혹은 기질인 benzaldehyde에 메틸렌이 직접 C-H 삽입반응을 하여 acetophenone (M^+ 121, base 77)과 phenylacetyl aldehyde (M^+ 121, base 106)가 각각 얻어졌다. 그리고 carbonyl ylide의 수소이동 및 카르복시기 이탈로 인한 toluene (M^+ 93, base 77)역시 소량 얻어졌다.

Acetophenone과 메틸렌의 반응생성물로는 2,4-dimethyl-2,4-diphenyl-1,3-dioxolane (M^+ 255, base 151), 2,5-dimethyl-2,5-diphenyl-1,4-dioxane (M^+ 269, base 135), propiophenone (M^+ 135, base 105) 및 ethyl benzene (M^+ 107, base 77)이 얻어졌는데 이때 부생성물인 propiophenone과 ethyl benzene의 양이 상대적으로 증가되었는데 이는 Jones¹⁶⁾등의 연구결과에 의하면 케톤과 메틸렌이 반응할 때 광증감제가 존재하면 삼중항상태의 메틸렌 안정화가 일어나서 상대적으로 dioxolane의 수득률이 감소하면서 부생성물인 C-H 삽입반응과 수소이동 생성물의 수득률이 증가한다는 연구결과와 일치한다. 그리고 Table 1에서 보는 바와 같이 메

틸렌이 acetophenone과 반응할 때의 반응속도상수는 다른 기질들 보다 10배 이상 크게 관측되었다. 이것은 acetophenone이 반응하는 메틸렌의 스핀상태를 삼중항상태로 안정화시키는 광증감제 (photosensitizer) 역할을 함을 뜻한다. 삼중항상태의 증감제가 존재하면 소량의 부생성물의 수득률이 크게 증가하면서 상대적으로 dioxolane의 수득률은 감소하는데 이것은 단일항상태의 카르벤이 카르보닐 산소원자를 공격하여 1,3-dipole을 만들기 때문이다. 이때 반응은 carbonyl ylide와 1,3-dipolar간의 HOMO-LUMO 에너지 차이가 가장 작은 방향으로 진행되는데, dipole의 HOMO는 전자 결핍된 dipolarophile과의 반응이 우세하며 dipole의 LUMO는 전자가 풍부한 dipolarophile과의 반응을 조절하는 분자궤도이다.¹⁷⁾

SCHEME 2에서 acetophenone은 $k_{TS} \ll k_{ST}$ 조건이 되는데 크게 기여하고 삼중항 상태의 메틸렌이 ylide를 형성할 때 $k_{C=O}^T$ 의 값을 증가시키는 역할을 한다. 그러나 acetone과 benzaldehyde는 $k_{TS} \gg k_{ST}$ 의 조건을 만족시켜 단일항상태의 메틸렌을 안정화 시키는 것으로 생각된다. 그러므로 이와 같은 결과에 근거하여 카르보닐기에 메틸렌이 반응하여 생성된 carbonyl ylide의 고리화반응에 대한 반응메카니즘은 주로 이들의 전이상태에서 ylide-ylide 정전기적 인력에 의한 상호작용과 ylide-ketone간의 정전기적-궤도함수 상호작용이 서로 경쟁적으로 작용하면서 1,3-dipolar cycloaddition을 하여 산소 헥테로 고리 화합물인 1,3-dioxolane과 1,4-dioxane이 주생성물로 각각 생성되며, 이때 메틸렌의 양이 증가함에 따라 ylide-ylide 정전기적 상호작용이 우세하게 작용하여 1,4-dioxane의 생성이 보다 유리한 것으로 생각된다.

적 요

카르벤과 카르베노이드의 반응성을 연구하기 위하여 카르보닐 화합물과 메틸렌을 반응시켰을 때 생성되는 carbonyl ylide의 1,3-cycloaddition 반응에 대한 반응메카니즘을 고찰하였다. 카르벤과 케톤이 반응할 때 생성되는 ylide 중간체에 의한 반응성에 있어서 Ylide-ylide 반응은 정전기적 효과에 의하여 반응이 지배되고 ylide-ketone 반응은 정전기적 효과와 궤도함수 상호작용에 의하여 반응이 지배되는데 메틸렌의 양이 증가함에 따라 ylide-ylide의 정전기적 상호 작용이 크게 작용되어 1,4-dioxane의 생성이 유리하게 일어남을 알 수 있었다.

References

- 1) W. Kirmse, "Carbene Chemistry" 2nd ed., Academic Press, New York (1971)
- 2) G. Herzberg, *Pro. R. Soc. London*, **A262**, 291 (1961); G. Herzberg and J. W.C. Johns, *ibid*, **295**, 107 (1964)
- 3) C. Wentrup, "Reactive Molecules" Wiley-Interscience, New York, (1984)
- 4) A. Padwa and S.F. Hornbuckle, *Chem. Rev.*, **91**, 263 (1991)
- 5) K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert and K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim (1983)
- 6) O.M. Nefedov and A.I. Dyachenko, *Angew. Chem.*, **84**, 527 (1972); *Angew.*

- Chem. Int. Ed., Engl.*, 11, 507 (1972)
- 7) D. Seebach, H. Siegel, K. Müllen and K. Hiltbrunner, *Angew. Chem.*, 91, 844 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed., Engl.*, 18, 784 (1979)
- 8) J. Hine, "Divalent Carbene", Ronald Press, New York (1964)
- 9) D. D. Perrin and W. L. F. Armarego, "Purification of Laboratory Chemicals", 3rd ed., Pergamon Press, Oxford, U.K. (1988)
- 10) E. A. Guggenheim, *Philos. Mag.*, 2, 538 (1926)
- 11) V. A. Nicolaev and I. K. Korobitsyna, *Zh. Vses Khim. Ova.*, 24, 496 (1979)
- 12) P. G. Sammes and R. J. Witby, *J. Am. Chem., Perkin Trans. I*, 195 (1987)
- 13) P. F. Zittel, G. B. Ellison, S. V. O'Neill, E. Herbst, W. C. Lineberger and W. P. Reinhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 3731 (1976)
- 14) John A. Dean, "Lange's H/B of Chemistry", 13th ed., 10-103, McGraw-Hill, New York (1985): acetophenone 3.02D, acetone 2.88D, benzaldehyde 2.77D.
- 15) J. N. Bradley and A. Ledwith, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 3480 (1963)
- 16) R. P. L'Esperance, T. M. Ford and M. Jones, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 209 (1988)
- 17) R. Sustmann, *Tetrahedron Lett.*, 2717 (1971); R. Sustmann and H. Trill, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 11, 838 (1972)