

## Tropolone 類에 關한 研究 (II) $\beta$ -Methyltropolone의 合成과 그 $\gamma$ -異性體

漢陽大學校 化學科

沈 載 厚

(1969, 1, 31 受理)

---

## Studies on Tropolones(II) $\beta$ -Methyltropolone Synthesis and Its $\gamma$ -Isomer

by

Jae Hu Shim

Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul

(Received January 31, 1969)

### Abstract

By the three-step synthesis of alkyltropolone from five-membered cyclopentadiene, as described in Part I, methyltropolone has been prepared.

From the hydrolysis product of dichloroketene-methylcyclopentadiene cycloadduct,  $\beta$ -(I) and  $\gamma$ -methyltropolone (II) were separated, with the first predominating, by means of repeated fractional recrystallization and fractional vacuum sublimation. The total yield of these methyltropolones in the hydrolysis step was about 40%. Comparison of this result with those obtained in part I revealed the following order as the relative readiness of their preparation: tropolone > methyltropolone > ethyltropolone.

The reason for formation of the isomeric (II) was discussed by an interpretation of NMR spectrum of cycloadduct in the unsaturation and methylgroup region.

---

### 序 論

$\beta$ -Methyltropolone(I)은 alkyl 置換 tropolone 中, 그 alkyl 基의 크기가 가장 적다는點과 또 天然產 tropolone 類의 하나인 hinokitiol 과 그 alkyl 基의 置換位置가 같다는點 등에서 興味있는 troponoid 의 하나이다.

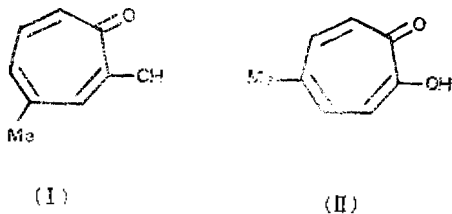
(I)의 合成法으로써는 지금까지 主로 두가지 方法이 報告<sup>1-3)</sup>되어 있으며, 그 하나는 benzenoid 化合物인 pyrogallol 로 부터 誘導한 purpurogallin 을 酸化하고 生じた 3-carboxy-4-carboxy-methyltropolone 을 脫炭酸시켜 얻는 方法<sup>1)</sup>과 또 하나는 methylcyclohexanone 을 環擴大시켜 methylcycloheptanone 을 誘導하고 다시

methylcycloheptanedione 을 거쳐 얻는 方法<sup>2)</sup> 등이다. 이들 合成法은 雙方이 다 6員環化合物이 出發物質이고 數段階反應을 거치는 反應이며, 그 收率도 아주 좋지 않다. 5員環化合物에 炭素 2個를 더한 環擴大로써 7員環의 生成이 可能하나 著者는 앞서 cyclopentadiene (CPD)類에 dichloroketene 을 作用시켜 2段階로써 tropolone 및 4-ethyltropolone 을 合成 報告한 바 있다.

이 새로운 合成法의 一環으로써 現在까지 難點이 많았던 (I)의 合成에 이 方法을 適用하여 보았다. troponoid 의 化學學動에 있어서 側鎖 alkyl 基의 立體効果는 benzenoid 化合物의 그것보다 크게 나타남이 알려져 있으며<sup>3)</sup>, 이러한 立體効果는 이들 alkyl 置換 troponoid

의 生成過程에서도 適用되는 것으로 推測된다. 卽 前報한 바와 같이 dichloroketene-dienes 添加物の 加水分解過程에서 tropolone 自體의 生成率보다 4-ethyltropolone의 生成率이 顯著하게 낮았다는 事實은, 이러한 立體效果를 가리키는 것이라 하겠으며 이는 troponoid의 平面 7 員環狀構造에 依한 檢討에서 解明될 수 있다.

前記 方法에 依한 (I)의 合成에 있어서 ethyl基와 水準의 中間 크기인 methyl基의 效果는 그 生成收率面은 勿論이거니와 methyl基의 導入位置에도 어떠한 影響을 미치는 것 같으며, 實際로 目的物인 (I)以外에 그 位置異性體인  $\beta$ -methyltropolone (II)도 少量 副生하였다.



Methyltropolone 合成 그 自體에 있어서 tropolone 및 ethyltropolone 合成時와 比較 檢討하고, 生成物의 單離와 異性體의 分離, 그리고 化學的 特性과 分光學的 方法에 依해 이들을 確認하는 同時, 副性物인 異性體 (II)의 生成原因에 對해서도 아울러 檢討하였다.

## 實 驗

### 1. 試藥 및 測定

Cyclopentadiene(CPD) 및 tetrahydrofuran(THF)은 第1報의 方法에 따라 調製 또는 精製한 것을, 또한 dichloroacetylchloride, triethylamine 및 其他試藥은 Wako 또는 Kanto Chemical의 1級試藥을 그대로 使用하였다. UV 및 IR-spectra, 屈折率 및 融點은 第1報와 같은 裝置 및 方法에 依해 測定하였다. NMR-spectrum: Varian HR-100(100Mc)을 使用하여 tetramethylsilane(TMS)를 內部基準으로 하고 CCl<sub>4</sub>를 溶媒로 하여 測定하였다.

### 2. Methylcyclopentadiene(MCPD)

前報한 ethylcyclopentadiene에 準하였다. 卽 乾燥窒素가스氣流中에서 粉末나트륨과 CPD로 부터 誘導한 Sodiumcyclopentadienylide의 THF溶液에 methyliodide를 作用시켜 目的物의 二量體를 얻고, 이것을 熱分解시켜 MCPD(b.p. 69~72°C,  $n_D^{20}$  1.4530)를 얻었다. 二量體化를 防止하기 爲하여 熱分解時의 受器의 冷却 및 貯藏時는 恒常 dry ice-acetone 冷劑를 使用하였다.

### 3. Dichloroketene-MCPD cycloadduct

氣密攪拌器, 溫度計 및 滴濾斗를 裝置한 三口 flask에 MCPD 54.3g, dichloroacetylchloride 10g 및 hexane 85ml를 넣고 triethylamine 8.2g의 hexane 85ml溶液을 0~5°C에서 強하게 攪拌하면서 1.5時間 所要하여 徐徐히 滴加시켰다. 滴加完了後 같은 溫度에서 10時間 攪拌을 持續시키고, 冷藏庫(內部溫度 0°C附近)內에 10時間 放置한 後 다시 5時間 동안 0~5°C에서 攪拌시켜 合計 25時間 反應을 持續시켰다. Aspirator 使用下에 結晶性固體를 迅速히 濾別하고, 溶媒 및 未反應 MCPD를 亦是 0°C附近에서 減壓下에 溜出시킨 後, 殘液을 眞空蒸溜하여 78~85°C/3mm 溜分の 草綠色液體 8.1g(63%)을 얻었다. 이 實驗에서 反應中의 放置時間을 短縮하고, 初日의 反應時間을 延長시키므로써 70%까지 收率을 올릴 수 있었으나 連續反應에 依하여도 그 以上 收率은 增加하지 않았다. 精製窒素가스氣流中에서 2回 眞空蒸溜하여 充分히 精製(82~83°C/3mm)한 것을 確認分析한 結果는 Table I과 같다.

Table I. Dichloroketene-Methylcyclopentadiene Cycloadduct

B. P. °C	$n_D^{20}$	E. T. a)	$\overset{\text{C}=\text{O}}{\text{test}}$	IR (cm <sup>-1</sup> )	Analysis <sup>b)</sup>
82-83 /3mm	1.5120	+	+	$\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1805$ $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1640$ $\nu_{\text{C}-\text{Cl}} = 750, 50, 27$	Calcd. C% 42.2 Found C% 43.4 H% 4.18

a) B. T.: stands for Beilstein's test

b) 2,4-Dinitrophenylhydrazine was used for carbonyl test

c) Analysis was carried out at Yanagimoto Analytical Center, Kyoto, Japan

### 4. Methyltropolone

#### 4.1 Methyltropolone의 生成

第1報에 準하여 實驗 3에서 얻은 添加物을 加水分解하였으며, 그 代表的인 것을 記述하던 다음과 같다. dichloroketene-MCPD 添加物 3.82g, KOH 5g, 無水食醋酸 60ml 및 물 2ml를 三口 flask에 넣고, 攪拌下에 16時間 反應시켜 黑灰色 加水分解混合物을 얻었다. 結晶性固體가 析出되어 있었으며, 다음에 記述하는 方法에 依해 反應混合物을 處理하여 結局 35~40%의 收率로써 目的物을 얻을 수 있었다.

#### 4.2 Methyltropolone의 單離

a) Cu-complex 法: 第1報에 準해 處理하였다. 卽 4.1에서 얻은 反應混合物에 所要量의 黃酸銅飽和

\* Sodium anthraquinone  $\beta$ -Sulfonate, KOH 및 물로 부터 벵드로 誘製한 窒素除去瓶과 濃炭酸瓶을 通過시켜 精製

용액을 넣어 強하게 혼든 後, 炭酸나트륨으로써 部分 中和하고 methylenechloride 로써 抽出한 다음 抽出溶 媒를 蒸發시키고 粘稠한 黑褐色油狀物을 얻었다. chlo roform 또는 石油 ether 등으로써 結晶化를 試圖하였으 나 結晶性物質을 얻을 수 없었다.

b) 水蒸氣蒸溜法: (i) 4.2-(a)에서 얻은 黑褐色油狀 物을 chloroform 에 溶解시키고 加溫下에 硫化水素處理 한 後 生成된 黑色沈澱物을 濾別하고 chloroform 蒸發 後殘分을 水蒸氣蒸溜하였다. 溜出液은 鹽化第二鐵에 依 한 試驗에서 少量의 試藥으로써는 赤色을 띠었고, 試 藥을 過剩하게 使用하니 微褐色을 나타내었다. 鹽化第 二鐵試驗이 陰성이 될 때까지 水蒸氣蒸溜를 繼續한 後 溜出液을 진한 苛性소오다溶液으로써 알칼리화하고 減 壓下에 물을 蒸發하여 濃縮시킨 다음 진한 黃酸으로써 酸化하고 ether 抽出하였다. 抽出液은 黃酸나트륨으로 써 乾燥後, ether 蒸發하니 半固體化되었다. 石油 ether 로써 水浴上에서 加溫抽出하고, 濃縮시킨 後, 冷却하여 m. p 62~95°C 의 結晶 0.94g(34.6%)을 얻었다.

(ii) 實驗 4.1을 같은 規模로 反復하여 얻은 加水分 解生成物에서 固體分을 傾瀉除去하고 다시 減壓下에 食 醋酸의 大部分을 蒸發하고 黑色油狀인 殘分을 바로 水 蒸氣蒸溜하였다. 鹽化第二鐵試驗에 陰성이 될 때까지의溜 分을 食鹽으로써 飽和시킨 後, ether 로써 充分히 抽出 하였다. 抽出液을 黃酸나트륨으로써 乾燥 後 ether 蒸 發하고 放置하니 結晶이 생겼다. 石油로써 ether 加溫 抽出하고 濃縮시킨 後, 冷却하여 亦是 融點範圍가 넓은 結晶體 1.1g (40.5%)을 얻었다.

4.3 Methyltropolone 의 β-및 γ-異性體의 分離

위 實驗 4.2-b에서 얻은 融點範圍가 넓은 粗結晶體

를 石油 ether (b. p 30~60°C)에 依한 分別結晶法과 特 別히 製作한 retort 使用下에 眞空分別昇華法<sup>9)</sup>을 反復 하여 結局 主生物로써 無色柱狀結晶 β-methyltropolone (I)(m. p 74~75°C)과, 少量의 石油 ether 에 難溶性인 無色針狀結晶 γ-methyltropolone(II)(m. p 109~110°C) 를 各各 얻었으며 그 比率은 約 4:1 이었다. [Lit., (I)<sup>9)</sup> m. p 75~76°C, (II)<sup>9)</sup> m. p 109.5~110.5°C)

4.4 Methyltropolone 의 誘導體

a) Cu-complex

위에서 얻은 methyltropolone의 微量을 各各 chlorofo r에 溶解시키고, 食醋酸나트륨存在下에 黃酸飽和溶液 을 加하여 強하게 혼들고 Chloroform 層을 分取하여 濃縮시켜 草綠色針狀結晶을 各各 얻었다. β-methyltro polone Cu-complex: m. p 236~237°C(dec.), (Lit<sup>9)</sup>, 237°C), γ-methyltropolone Cu-Complex: m. p 260~26 3°C (dec.) (Lit<sup>9)</sup>, 260°C)

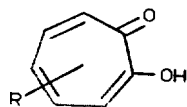
b) Picrate

Picric acid의 5% 알코올溶液 1ml에 (I) 또는 (II) 를 10mg 加하고 끓인 다음, 若干의 물을 加하여 放置 시키고 생긴 結晶을 濾은 알코올로써 再結晶하여 黃色 結晶을 各各 얻었다. β-methyltropolone picrate: m. p 97°C(Lit<sup>9)</sup>, m. p 97~98°C) γ-methyl-tropolone picrate: m. p 131°C (Lit<sup>9)</sup>, m. p 132~132.5°C)

c) Hydrochloride

微量의 (I) 또는 (II)를 benzene 에 溶解시키고 여기에 乾燥鹽化水素가스를 通過시키니 雙方 다 直時 無色結 晶이 생겼다. β-methyltropolone hydrochloride:m. p 13 9°C (Lit<sup>9)</sup>, m. p 135~136°C), γ-methyltropolone hydrochloride: m. p 149°C (Lit<sup>9)</sup>, 149~150°C)

Table 2. Methyltropolones



R	M. P°C(cryst. form)	Coloration with FeCl <sub>3</sub>	Cu-complex M. P°C	Hydrochloride M. P°C	Picrate M. P°C	UV λ cyclohexane max m μ (log ε)
β-CH <sub>3</sub>	74-75 (colorless prisms)	+	green needles 236-237 (dec)	colorless prisms 136	yellow prisms 97	235 (4.40) 325 (3.75) 255 (3.68) 372 (3.55)
γ-CH <sub>3</sub>	109-110 (colorless needles)	+	green needles 260-263 (dec)	colorless prisms 149	yellow needles 131	230 (4.28) 325 (3.81) 362 (3.62) 377 (3.50)

結果 및 考察

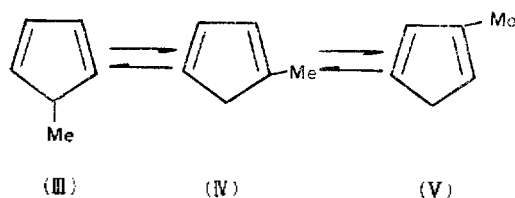
CPD 로 부터 MCPD 를 誘導하고 여기에 dichloro ketene 을 作用시켜 63~70%의 收率로써 dichloro ketene-MCPD

添加物을 얻을 수 있었다. Table 1에서 보는 바와 같 이 이 添加物은 할로젠原子的 存在를 爲始하여 carbonyl 基 및 炭素炭素二重結合을 가졌다는 것을 알 수 있으 며, 元素分析值도 1:1 添加物인 C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>OCl<sub>2</sub> 의 計算值와 實驗誤差範圍內에서 좋은 一致를 보여주었고, 赤外線

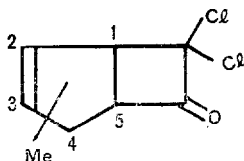
吸收스펙트럼測定 結果에 있어서도 亦是 이들 作用基에 의한 強한 吸收가 觀察되었다. 이 添加物을 食醋酸 카를存在下에 食醋酸水溶液中에서 加水分解하고 35~40%의 收率로써 methyltropone 類를 얻을 수 있었으며, 加水分解混合物로 부터 目的物을 單離함에 있어서는, 生成物을 그 Cu-錯鹽으로 變化시켜 遊離하는 方法보다 水蒸氣蒸溜法에 의해 直接 單離함이 좋은 結果이었다.

加水分解過程에서의 全 methyltropone 의 生成率을 第1報에서의 tropone 및 ethyltropone 경우와 比較해 볼 때 tropone > methyltropone > ethyltropone 의 順位이며, 이는 H, Me 및 Et 基 相互間의 立體效果의 差異에 의한 것이라 推測된다. 分別結晶法과 眞空分別昇華法을 適用하여 이 加水分解生成物로 부터 두 가지 異性體, 卽  $\beta$ -methyltropone(I)과  $\gamma$ -methyltropone(II)을 分離할 수 있었으며, 그 收得量의 比率은 約 4:1 이었다.

다음에 두 種類의 methyltropone 이 生成되는 理由를 檢討하기로 한다. dichloroketene 과 CPD 類와의 反應에서 얻어지는 添加物은 1,2-cycloadduct 인 bicyclo [3.2.0]-7,7-dichloro-2-heptene-6 one 構造를 基本으로 하고 있음이 밝혀졌고<sup>7)</sup>, 또한 金屬 cyclopentadienylide 로 부터 誘導된 MCPD 는 이것을 放置하거나 加熱하든 異性化가 일어나, 1-置換體(III), 2-置換體(IV) 및 5-置換體(V)의 平衡混合物가 된다는 것이 알려졌다<sup>8)</sup>. 그런 故로 이 平衡混合物인 MCPD 와



dichloroketene 과의 添加物은, 結局 그 methyl 基의 位置異性體인 (VI)~(X) 등이 生成 可能할 것으로 생각되나, 이중 (VI) 및 (X)는 立體的인 要因에 의해 그 生成이 어려울 것이고, 그 反面에 2-methyl 體인 (VII)



- (II) : 1-Me                      (VII) : 2-Me  
 (VIII) : 3-Me                    (IX) : 4-Me  
 (X) : 5-Me

과 3-methyl 體인 (VIII)은 그 生成過程에 있어서 이러한 立體的인 障害가 없을 뿐만 아니라, methyl 基의 hyperconjugation 效果에 의한 系의 安定化도 期待되므로 그 生成은 容易하리라고 본다.

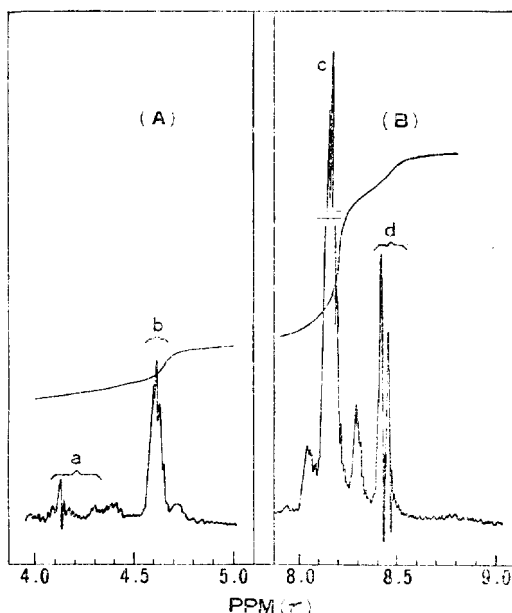


Fig 1. 100 Mc. NMR Spectrum of the Adduct of Methylcyclopentadiene and Dichloroketene  
 (A): Pattern of Unsaturation Region  
 (B): Pattern of Methylgroup

한편 (IX)는 若干의 立體障害가 豫想됨과 同時에 methyl 基의 hyperconjugation 效果도 存在치 않는다. 이러한 要因으로 부터 생각건대 이들의 生成容易性은  $VII > VIII > IX > X > VI$  의 順位로 減少할 것으로 推測된다. 이에 關係 實際로 얻어진 것은 어떠한지를 알아보기 爲해 이 添加物의 NMR 스펙트럼중 二重結合領域의 水素와 methyl 基 水素의 Signal을 檢討하기로 한다(Fig. 1) 우선 4.62PPM의 Signal (b)와 8.17PPM의 強한 Signal(c)는 (VII) 또는 (VIII)의 二重結合領域의 水素 및 methyl 基 水素에 各各 歸屬되는 것으로 보며, 그 積分強度比도 거의 1:3이다. 이들에 비해 弱한 Signal인 4.08~4.43 PPM의 幅넓은 multiplet(a)와 8.42PPM의 Signal(d)는 그 積分強度比가 約 2:3이고, Signal(d)가 doublet ( $J=4cps$ )로 分裂되어 있는 點 등으로 미루어 보아 이들의 Signal은 4-methyl 體인 (IX)의 二重結合領域의 水素 2個와 C<sub>1</sub> 位의 methyl 基 水素 3個에 歸屬되는 것이라 하겠다. 이 경우 methyl 基 水素는 C<sub>4</sub> 水素 하나와의 Spin-Spin coupling에 의한 分裂로써 doublet가 妥當하다. 한편 methyl 基가 飽和炭素原子에 結

합하고 있을 때인 Signal(d)보다 二重結合炭素에 結合하고 있을 때의 Signal(c)가 若干 低磁場으로 Shift 하는 理由는 前述한 hyperconjugation 에 起因한다고 본다. 이들 (c), (d)의 積分強度比는 約 4:1이므로 methyl 基가 二重結合領域에 存在하는 경우가 飽和炭素原子에 結合되어 있을 때 보다 4倍 程度 많은 量이 生成되었다는 것을 가리키는 것이라 하겠다. 이들 添加物의 加水分解메카니즘<sup>7)</sup>과 tropolone 類의 共鳴構造<sup>9)</sup>에 立脚한 考察으로써 (VII)와 (IX)로부터는 同一한 troponoid 인  $\beta$ -methyltropolone(I)이 生成되고, (VIII)로부터는  $\gamma$ -methyltropolone(II)가 生成될 것이 分明하다. 다만 (VIII)과 (IX)는 加水分解過程에서 methyl 基의 立體障害가 介在될 것이 豫想되며, 또한 methyl 基 보다 體積이 큰 ethyl 基 경우는 그 障害는 더욱 크게 나타날 것으로 생각된다. 第1報에서 5-ethyltropolone 이 生成되지 않았던 理由의 하나는 이러한 데 있다고 보겠다.

이들 methyltropolone(I) 및 (II)의 特性은 Table 2에서 보는 바와 같이 兩者間에 뚜렷한 差異가 있음을 알 수 있고, 이들 및 그 誘導體의 物理定數는 文獻值와 좋은 一致를 보여 주었다.

UV 吸收스펙트라를 第1報와 같은 方法에 依해  $6.2 \times 10^{-5}M$ (I) 및  $7.0 \times 10^{-5}M$ (II) 濃度에서 測定하여 Fig. 2와 같은 結果를 얻었으며, (I)과 (II)는 서로 若干의 相異한 吸收曲線이기는 하나, tropolone 類에 特有한 A-吸收帶와 B-吸收帶<sup>10)</sup>를 지니고 있고, 第1報의 tropolone 및 4-ethyltropolone 의 吸收曲線과 類似하다

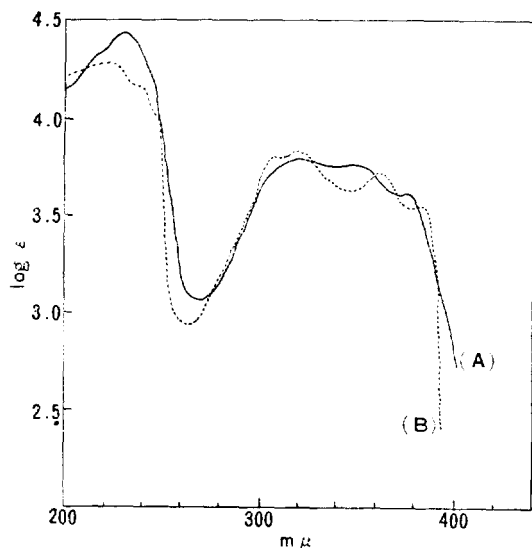


Fig. 2. Ultraviolet Absorption Spectra in Cyclohexane

(A):  $\beta$ -Methyltropolone(—)  
(B):  $\gamma$ -Methyltropolone(---)

이들의 IR-스펙트라를 KBr-錠劑法에 依해 固相에서 測定한 結果는 Fig. 3과 같았으며,  $4,000 \sim 1,500cm^{-1}$  領域에 있어서는 兩者가 거의 비슷한 스펙트럼을 나타내고 있다.  $3,450cm^{-1}$  附近의 아주 弱한 吸收와  $3,200cm^{-1}$  附近의 比較的 強한 吸收는  $\nu_{O-H}$  에, 또한  $1,610cm^{-1}$ 와  $1,540cm^{-1}$ 의 強한 吸收는  $\nu_{C=O}$  및  $\nu_{C=C}$  에 各各 歸屬되는 것이고, 이는 前報한 tropolone 및 4-ethyltropolone 경우와 거의 같은 結果이며, tropolone 類 特有의 伸縮振動<sup>11)</sup> 이라 하겠다.  $1,000 \sim 700cm^{-1}$  領域에 있어서는 兩스펙트럼 사이에 顯著的한 差異가 觀測되며, tropolone 類의 置換基位置에 따르는 CH 面外

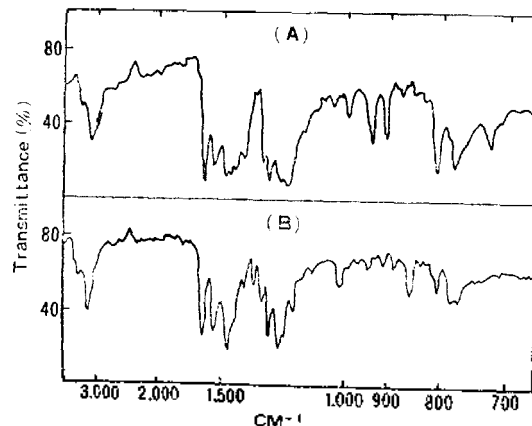


Fig. 3. Infrared Absorption Spectra in the Solid State

(A):  $\beta$ -Methyltropolone  
(B):  $\gamma$ -Methyltropolone

振動特性<sup>11)</sup>으로 부터 考察할 때 (A)에서의  $815cm^{-1}$ 와 (B)의  $860cm^{-1}$ 의 吸收는 各各 (I) 및 (II)의 CH 面外振動에 依한 吸收라 본다.

## 結 論

지금까지 그 合成法에 있어서 問題點이 많았던 methyltropolone을 cyclopentadiene으로 부터 dichloroketene法에 依해 3段階로써 合成할 수 있었다. cyclopentadiene에 導入된 alkyl 基의 効果는 添加反應 때보다 加水分解過程, 即 troponoid 生成過程에서 크게 나타났으며, methyltropolone의 加水分解生成率(40%)은 tropolone과 ethyltropolone의 生成率(第1報)의 中間值에 해당한다. 本法에 依한 alkyltropolone의 合成에 있어서, 그 主生成物은  $\beta$ -體이나 methyl 基와 같이 體積이 적은 alkyl 基일 경우는  $\gamma$ -異性體도 副生한다.

끝으로 元素分析에 協助해 주신 日本柳本製作所 石川喜弘氏, 分光系機器測定에 있어서 便宜를 提供해 주신 國立工業研究所 盧益三博士, 그리고 結果檢討에 對

해 같이 論議하여 주신 漢陽大學校教授 安東赫博士와 서울大學校教授 沈貞燮博士 및 實驗에 助力해 준 金靖城君들께 깊이 感謝드리는 바이다.

(大韓化學會 第 22 回年會(1968. 10)에서 發表)

#### 引用文獻

- 1) R. D. Haworth, P. B. Moor, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.*, **1948**, 1045
- 2) T. Nozoe, T. Mukai, K. Matsui, *Proc., Japan Acad.*, **27**, 646(1951)
- 3) T. Nozoe, *Fortscher. Chem, Org. Naturstoffe*, **13**, 233(1956)
- 4) R. P. Linstead, J. A. Elvidge, M. Whalley, "A course in Modern Techniques of Organic Chemistry", Butterworths Scientific publications, London, 1955 pp. 50
- 5) T. Nozoe, T. Mukai, M. Kunori, T. Muroi, K. Matsui, *Sci. Repts. Tohoku Univ.*, **1**, 35, 242(1952)
- 6) T. Nozoe, T. Mukai, S. Matsumoto, *Proc. Japan Acad.*, **27**, 110(1951)
- 7) 沈載厚, *This Journal*, **13**, 76(1969)
- 8) V. A. Miromov, E. V. Sobolov, A. N. Eligarova, *Tetrahedron* **19**, 1939(1963)
- 9) P. L. Pauson, *Chem. Revs.*, **55**, 9(1955)
- 10) M. Tsuboi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **25**, 369 (1952)
- 11) Y. Kitahara, *Sci. Repts. Tohoku Univ.*, **1**, 39, 275(1956)