

## 초과산화이온( $O_2^-$ )에 의한 산소가교팔라듐착화합물의 합성

丁 平 鎭

단국대학교 이공대학 재료공학과

(1983. 9. 10 접수)

## Preparation of Dioxxygen Bridged Palladium Complexes by Superoxide Ion ( $O_2^-$ )

Pyeong Jin Chung

Department of Material Engineering, Dan Kook University, Cheonan 330, Korea

(Received September 10, 1983)

**요 약.** 초과산화이온( $O_2^-$ )의 발생원으로서  $KO_2$ 를 사용하여 새로운 형태의 산착화합물가교팔라듐착화합물을 합성했다. 이 방법은 구핵치환과 전자 이동에 의한 반응으로서, 저원자가전이금속착화합물에 산소분자를 산화적으로 부가시켜 합성한 종전의 방법과는 완전히 다르다.  $O_2^-$ 에 의하여  $\pi$ -알릴리간드를 갖는 새로운 형태의 5 가지 산소가교팔라듐착화합물을 합성했다.

**ABSTRACT.** New type dioxxygen bridged complexes of palladium were prepared by using  $KO_2$  as a source of superoxide ion ( $O_2^-$ ). The method is completely different from the traditional one which has adopted the oxidative addition of molecular oxygen to transition metal complexes in low valency. It was suggested that the reaction to prepare the dioxxygen complexes proceeded via nucleophilic displacement followed by electron transfer reaction. Five new type dioxxygen complexes having  $\pi$ -allyl ligand were prepared and characterized by the application of the reaction of  $O_2^-$ .

### 1. 서 론

팔라듐은 균일계의 Wacker reaction<sup>1</sup>, 불균일계의 아세트산비닐 합성<sup>2</sup> 등 산화반응의 촉매로서 많이 사용되는 원소이다. 현재까지 합성된 팔라듐 등의 제VIII족 금속산소착화합물은 저원자가를 안정화시키는 포스핀, 이소니트릴 등의 리간드가 반드시 필요했다. 산소착화합물은 전이금속에 의한 모형화합물로서도 흥미있지만, 그러나 포스핀, 이소니트릴 등은 강력한 환원제로서 산화반응의 출발물질로서는 그다지 흥미있는 화합물이라고는 말할 수 없다. 본인은 이전에  $O_2^-$ 을 산소원으로 하는 음이온교환법에 의하여 각종의 아민리간드를 갖는 산소가교팔라듐착화합물을 합성했다<sup>3</sup>. 따라서 본인은 이전의 연구경험을 토대로 하여 올레핀의 전환반응의 중간체로서 잘 알려져 있는  $\pi$ -알릴을 리간드로 가지며 동시에 산소를 배위한 산소가교팔라듐착화합물의 합성을 연구검토 하였다.

\* 산소가교팔라듐착화합물의 합성은 출발물질로서 각종의  $\pi$ -알릴리간드를 갖는 할로젠가교팔라듐착화합물과  $O_2^-$ 과의 구핵치환반응으로 행하였다.

### 2. 결과와 고찰

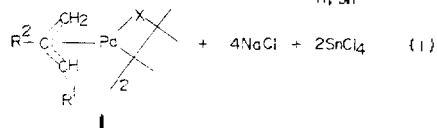
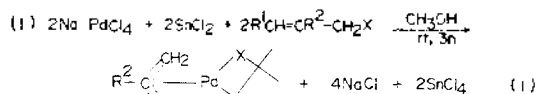
#### 2.1 출발물질의 할로젠가교 $\pi$ -알릴팔라듐착화합물의 합성

$\pi$ -알릴리간드를 갖는 할로젠가교팔라듐착화합물은 현재까지 많이 합성되었지만<sup>4,5</sup> 사용하는 각종의 시약 및 방법에 의하여 5 가지로 분류된다<sup>6</sup>.

- (a) Monoolefin
- (b) Diene(1, 2-diene, 1, 3-diene)
- (c) Cyclopropane 및 그의 관련 화합물
- (d) Allyl halide, allyl alcohol 및 그의 관련 화합물
- (e) Acetylene

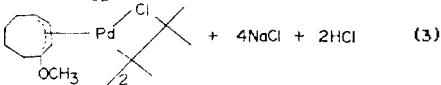
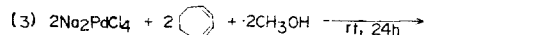
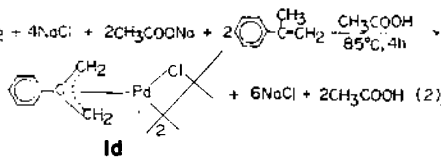
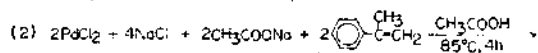
위와 같이  $\pi$ -allyl 리간드를 갖는 할로젠가교

팔라듐착화합물은 각종의 시약 및 방법에 의하여 합성되지만, 본 연구에 있어서는 구조가 간단하며 실온에서도 안정한 아래와 같은 화합물을 Sakakibara<sup>7</sup>, Volger<sup>8</sup>, Robinson<sup>9</sup>의 방법에 의하여 합성했다.



**1a** R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=H, X=Cl; **1a'** R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=H, X=Br; **1b** R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, X=Cl  
allyl chloride allyl bromide methyl chloride

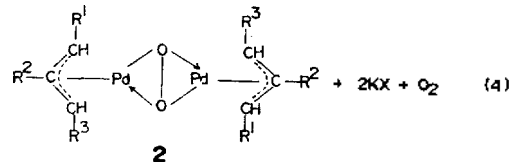
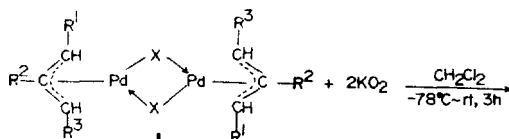
**1c** R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=H, X=Cl; **1c'** R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=H, X=Br  
crotyl chloride crotyl bromide



위의 방법에 의하여 합성한 할로젠가교 π-알릴 팔라듐착화합물은 분해용점 IR, NMR 측정에 의하여 모두 문헌치와 일치함을 확인했다.

## 2.2 π-알릴리간드를 갖는 산소가교팔라듐착화합물의 합성.

π-알릴리간드를 갖는 할로젠가교팔라듐착화합물 **1a~1e**와 KO<sub>2</sub>를 건조 열화메틸렌, 질소분위기에서 반응시켜 생성물질로서 π-알릴리간드를 갖는 산소가교팔라듐착화합물 **2a~2e**를 얻었다.



산소가교팔라듐착화합물질의 수득율, 형태, 분해용점, NMR 및 분자량의 분석결과를 Table 1

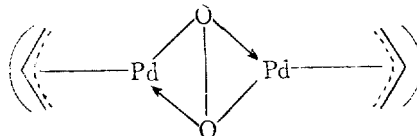
Table 1. Dioxygen palladium complexes having π-allylic ligands

Substrate	Product	Yield (%)	Color	NMR (δ) in CDCl <sub>3</sub>	Molecular Weight found (Calcd)
<b>1a</b>	<b>2a</b>	77	Yellow	5.31(2H)	320(326.8)
<b>1a'</b>		80	needle	3.80(4H)	
				2.70(4H)	
				3.60(4H)	
<b>1b</b>	<b>2b</b>	81	Yellow	2.57(4H)	345(254.8)
			prism	2.15(6H)	
				5.18(2H)	
<b>1c</b>	<b>2c</b>	71	Yellow	3.95(2H)	335(354.8)
				3.85(2H)	
<b>1c'</b>		84	powder	2.75(2H)	
				1.43(6H)	
				7.70~6.80(10H)	
<b>1d</b>	<b>2d</b>	92	Yellow	3.87(4H)	465(478.8)
			prism	2.30(4H)	
				4.96(2H)	
<b>1e</b>	<b>2e</b>	30	Yellow	4.32(4H)	530(522.8)
			powder	3.53(6H)	
				1.45(18H)	

에 기술한다. 또한 착화합물 1a~1e 와 2a~2e 의 NMR 스펙트럼을 비교한 것이 Fig. 1~5 이다.

Fig. 에서 보는 바와 같이 대응하는 1 및 2 의 착화합물의 NMR 스펙트럼의 패턴은 2 의 착화합물의 피이크들이 높은 자기장으로의 이동을 제외하면 거의 같다. 따라서 (4)식의 반응에서 π-알릴부분이 변화하고 있지 않음을 알 수 있다. 또한 얻어진 산소착화합물 2 의 배위산소를 확인하기 위하여 2N HCl 으로 처리한 결과 (5)식에서 보는 바와 같이 정량적으로 과산화수소를 생성하면서 출발물질의 π-알릴염소가교팔라듐착화합물 1 로 되었다. 이것은 생성물의 산소착화합물 2 의 배위 산소가 peroxo(O<sub>2</sub><sup>2-</sup>)임을 시사한다.

또한 산소착화합물 2 의 IR 스펙트럼의 측정결과 peroxo(O<sub>2</sub><sup>2-</sup>)의 피이크가 나타나지 않았다. 이것은 과산화이온(O<sub>2</sub><sup>2-</sup>)에 의한 가교결합의 가능한 2 가지 형태, 즉 M-O-O-M 의 staggered form 과 M-O-O-M 의 symmetrical bridged form 중, 산소착화합물 2 의 경우, peroxo(O<sub>2</sub><sup>2-</sup>)의 신축진동이 나타나지 않음은과 산화이온(O<sub>2</sub><sup>2-</sup>)이 2 개의 Pd 중에 대칭적으로 배위



하고 있음을 시사한다. 그리고 더욱 산소착화합물 2a~2e 에 대해서 벤젠의 어는점내림법에 의하여 분자량을 측정한 결과 이들의 분자량은 모두 예상된 π-알릴배위의 산소가교팔라듐이핵착화합물의 계산치와 거의 일치했다.

이상의 결과로 부터 생성한 산소착화합물 2 는 π-알릴리간드를 갖는 팔라듐의 산소가교이핵착화합물이라고 결론한다.

2.3 산소가교팔라듐착화합물중의 산소의 정량 2 의 착화합물에 산소가 배위하고 있음을 확인하기 위하여 착화합물 2 를 포스핀으로 환원시켰

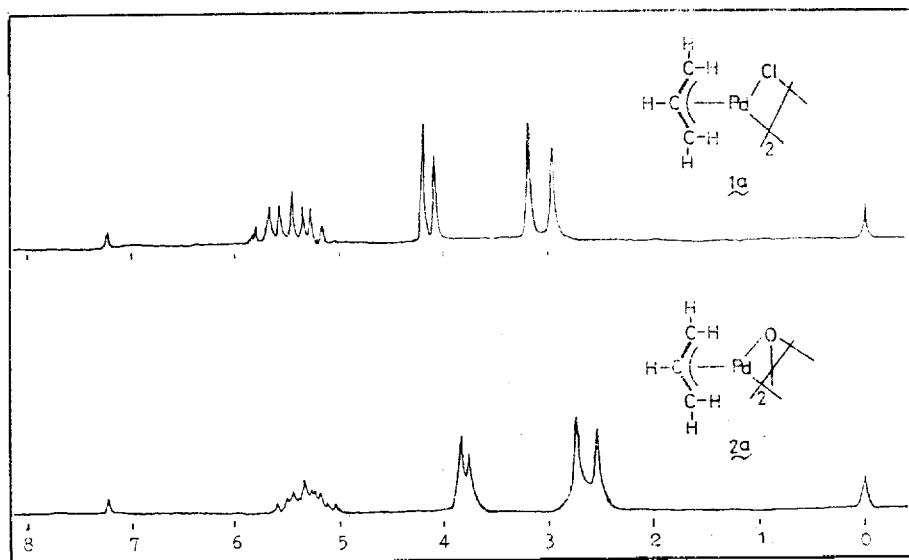
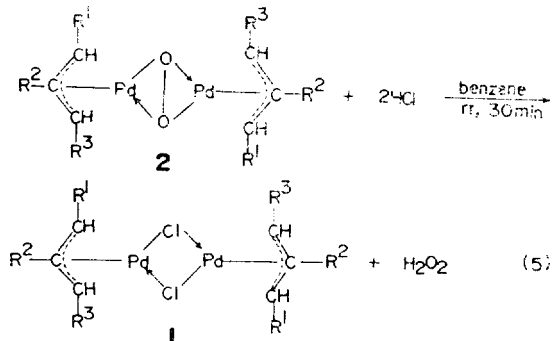


Fig. 1. Proton nmr spectrum of 1a and 2a (in CDCl<sub>3</sub>-TMS).

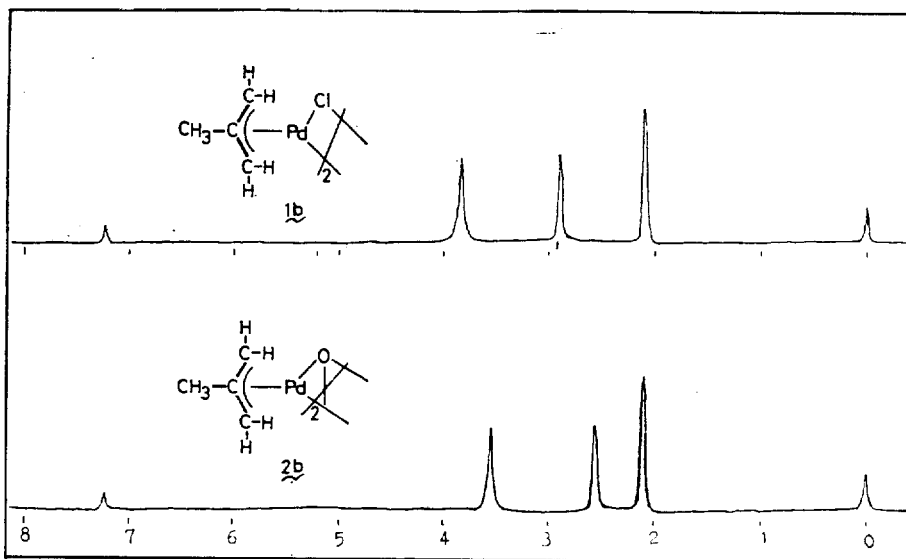


Fig. 2. Proton nmr spectrum of 1b and 2b (in  $\text{CDCl}_3$ -TMS).

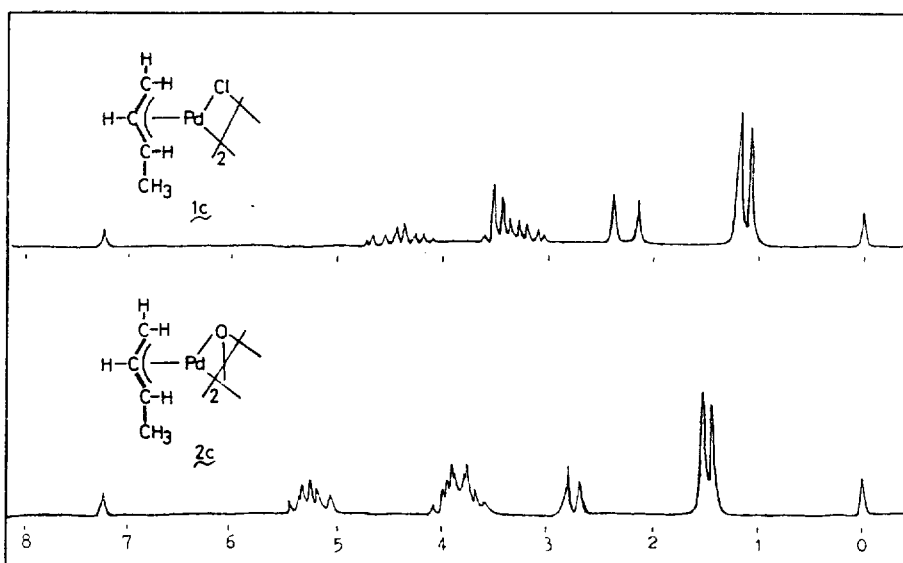
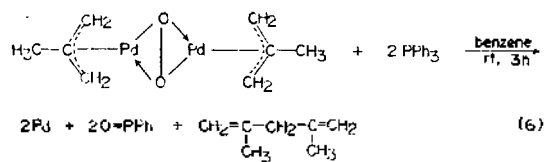


Fig. 3. Proton nmr spectrum of 1c and 2c (in  $\text{CDCl}_3$ -TMS).

다. 즉 2b di- $\mu$ -peroxo-bis(2-methylallyl)dipalladium(II)의 산소가교착화합물 568mg(1.6mmole)과 triphenylphosphine( $\text{PPh}_3$ ) 2,100mg(8.0mmole)과의 반응에 의하여 산화생성물로서 triphenylphosphine oxide ( $\text{O}=\text{PPh}_3$ ) 350mg(1.26 mmole)을 얻었다 (수득율 :  $1.26/32 \times 100 =$

39.4%).



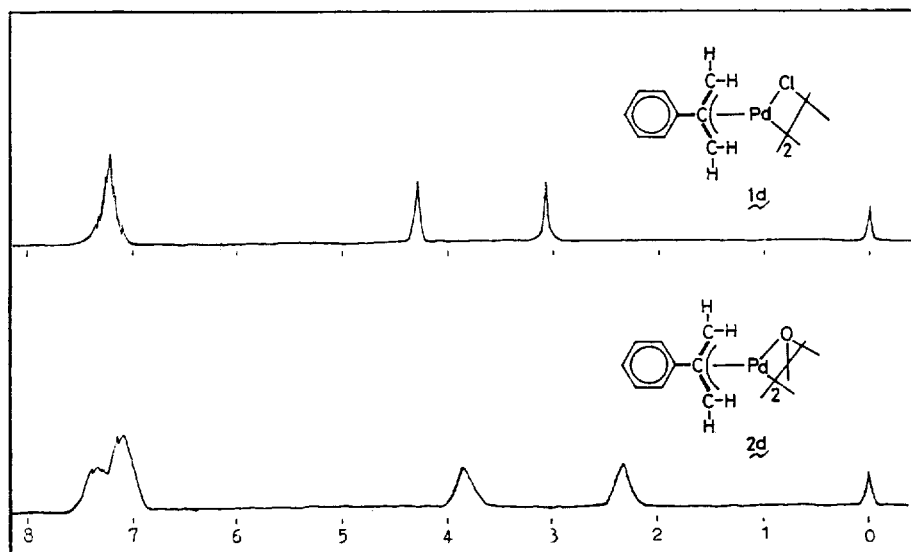


Fig. 4. Proton nmr spectrum of 1d and 2d (in CDCl<sub>3</sub>-TMS).

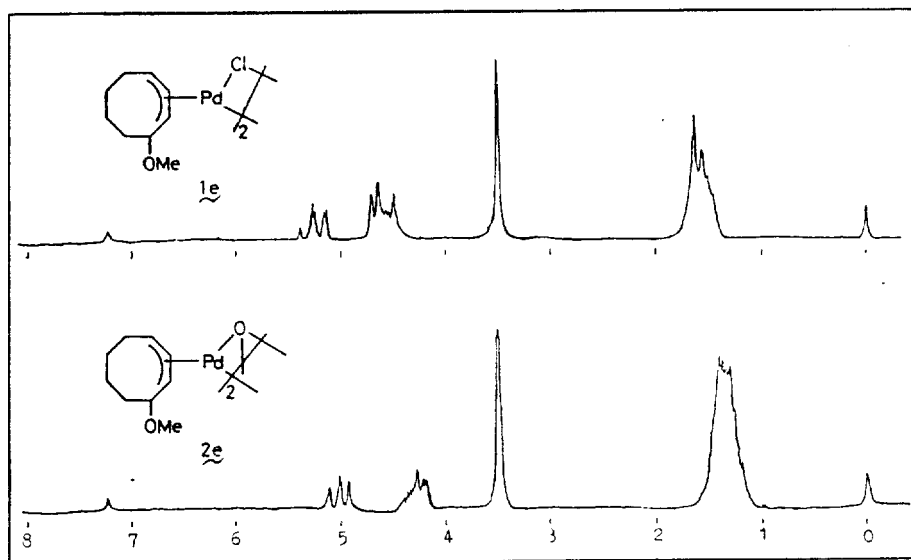
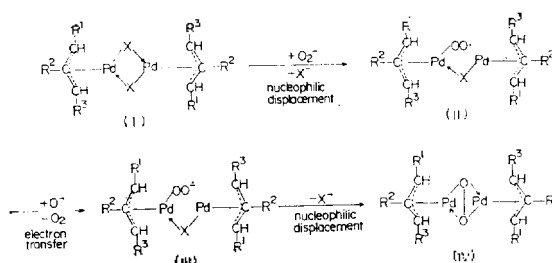


Fig. 5. Proton nmr spectrum of 1e and 2e (in CDCl<sub>3</sub>-TMS).

## 2.4 반응기구

할로젠가교팔라듐착화합물 1과 KO<sub>2</sub>와의 반응은 이미 보고되어 있는 바와 같이 O<sub>2</sub><sup>-</sup>의 기본적인 성질로서 알려져 있는 구핵적음이온교환<sup>10~12</sup>과 전자이행<sup>12</sup>의 2가지의 반응경로를 거쳐 진행한다고 생각된다.

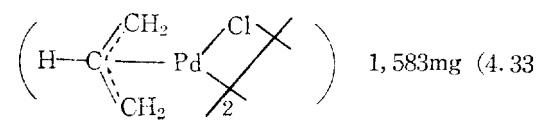


O<sub>2</sub><sup>-</sup> 이 할로젠가교착화합물(I)의 중심 팔라듐 원자를 공격하므로써 구핵치환반응이 일어나 (II)로 된다. (II)와 과잉의 O<sub>2</sub><sup>-</sup>과의 사이에 전자이동이 일어나 (III)과 산소를 생성하며, 이 때 생성한 산소는 계외로 발생한다. (III)의 peroxy 말단이 팔라듐을 공격하여, 재차 구핵치환반응에 의하여 산소가교팔라듐이핵착화합물(IV)이 생성한다.

3. 실험

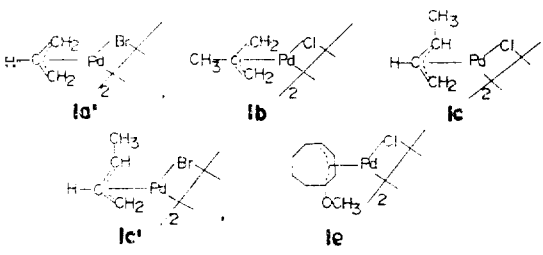
3.1 할로젠가교팔라듐착화합물(1)의 합성

**3.1.1 Di-μ-Chloro-bis(π-allyl)dipalladium (II)의 합성.** 염화팔라듐(PdCl<sub>2</sub>) 1,978mg (11.2mmole)과 염화나트륨(NaCl) 1,315mg(22.5mmole)을 메틸알코올 100ml에 현탁시키고 실온에서 3시간 교반했다. 3시간 후 갈색의 반응용액을 여과하고, 여과액중에 염화제일주석(SnCl<sub>2</sub>) 2,145mg(11.3mmole)과 염화알릴(CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>Cl)1,706mg(22.3mmole)을 첨가 후, 실온에서 3시간 반응시키면 반응용액은 갈색으로 부터 황색으로 변했다. 3시간 후 반응용액을 증류수 100ml에 투입하고, 클로로포름 30ml로서 3회 추출했다. 더욱 증류수 50ml로서 3회 세척한 후 클로로포름을 감압제거하여 황색프리즘상태의 결정 **1a**



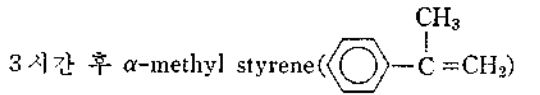
mmole)을 얻었다 (수득율: 77.3%, 분해용점 130~132°C).

같은 방법에 의하여

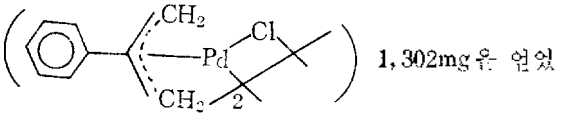


를 합성했다.

**3.1.2 Di-μ-chloro-bis(2-phenylallyl)dipalladium(II)의 합성.** 염화팔라듐(PdCl<sub>2</sub>) 2,002mg (11.29 mmole)과 염화나트륨(NaCl) 1,325 mg (22.67 mmole), 아세트산나트륨(CH<sub>3</sub>COONa) 927mg(11.30mmole)을 아세트산 200ml에 현탁시키고 85°C에서 3시간 교반하면 반응용액은 균일한 갈색으로 변했다.



2,670mg(22.63mmole)을 첨가 후, 85°C에서 4시간 반응시키면 반응용액은 갈색으로 부터 오렌지색으로 변하며 회색의 침전물이 생성했다. 아세트산을 온수중 감압제거한 후, 증류수 300ml를 넣어 회색하고 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>로서 중화한 후 염화메틸렌 30ml로서 3회 추출했다. 추출액은 증류수 50ml로서 3회 세척한 후, 염화메틸렌을 감압제거하여 황색 분말상태의 **1d** 2,192mg을 얻었다. 더욱 벤젠 200ml로서 재결정을 행하여 황색 프리즘상태의 결정 **1d**



다 (수득율: 44.5%, 분해용점: 251~252°C).

3.2 산소가교팔라듐착화합물(2)의 합성

**3.2.1 Di-μ-peroxo-bis(π-allyl)dipalladium (II)의 합성.** 미리 질소로서 치환해 둔 100ml의 등근바닥 플라스크에 KO<sub>2</sub> 1,084mg(15.26mmole)을 취하고 건조 염화메틸렌 10ml로서 현탁시키고 -78°C에서 교반했다. **1a**의 di-μ-chloro-bis(π-allyl)dipalladium(II) 367mg(1.0mmole)을 건조 염화메틸렌 20ml로서 용해시키고 천천히 첨가 후, 3시간(-78°C~rt) 교반하면 반응용액은 황색으로 부터 오렌지색으로 변했다. 반응용액을 질소기류중 여과하여 디반응의 KO<sub>2</sub> 및 반응결과 생성된 KCl을 제거했다. 반응용액은 냉수중에서 감압제거하여 오렌지색의 결정 298mg을 얻었다. 더욱 벤젠-에틸에테르의 혼합용매로서 재결정을 행하여 황색침상결정 **2a** 253mg(0.77mmole)을 얻었다 (수득율: 77%, 분해

용점 : 88~90°C).

원소분석 : C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>, C; 21.83(22.03), H; 3.28(3.06)

위와 같은 방법에 의하여 **1a'**의 di- $\mu$ -bromo-bis( $\pi$ -allyl) dipalladium(II) 456mg(1.0mmole)과 KO<sub>2</sub> 757mg(10.67mmole)과의 3시간 반응으로 부터 **2a**의 di- $\mu$ -peroxo-bis( $\pi$ -allyl) dipalladium(II) 262mg(0.8mmole)을 얻었다(수득율 : 80%, 분해용점 : 88~90°C).

어느점내림법에 의한 분자량측정 : 320(326.8)  
원소분석 : C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>, C; 21.88(22.03), H; 3.81(3.06)

**3.2.2 Di- $\mu$ -peroxo-bis(2-methylallyl) dipalladium(II)의 합성.** 3.2.1과 같은 방법에 의하여 **1b**의 di- $\mu$ -chloro-bis(2-methylallyl) dipalladium(II) 392mg(1.0mmole)과 KO<sub>2</sub> 814mg(11.46mmole)과의 3시간 반응으로 부터 황색프리즘상 결정 **2b** di- $\mu$ -peroxo-bis(2-methylallyl) dipalladium(II) 287mg(0.81mmole)을 합성했다(수득율 : 81%, 분해용점 : 131°C).

어느점내림법에 의한 분자량측정 : 345(354.8)  
원소분석 : C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>, C; 27.24(27.06), H; 4.28(3.95).

**3.2.3 Di- $\mu$ -peroxo-bis(crotylallyl) dipalladium(II)의 합성** 3.2.1과 같은 방법에 의하여 **1c**의 di- $\mu$ -chloro-bis(crotylallyl) dipalladium(II) 316mg(0.8mmole)과 KO<sub>2</sub> 625mg(8.8 mmole)과의 3시간 반응으로 부터 황색분말 결정 **2c**의 di- $\mu$ -peroxo-bis(crotylallyl) dipalladium(II) 203mg(0.57 mmole)을 얻었다(수득율 : 71%, 분해용점 79~80°C).

내는점내림법에 의한 분자량측정 : 335(354.8)  
원소분석 : C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>, C; 26.99(27.06), H; 4.10(3.95).

위와 같은 방법에 의하여 **1c'**의 di- $\mu$ -bromo-bis(crotylallyl) dipalladium(II) 666 mg(1.38 mmole)과 KO<sub>2</sub> 1,161 mg(16.35 mmole)과의 3시간 반응으로부터 황색분말상 결정 **2c**의 di- $\mu$ -peroxo-bis(crotylallyl) dipalladium(II) 412 mg(1.16 mmole)을 얻었다(수득율 : 84%, 분해용점 : 79~80°C).

**3.2.4 Di- $\mu$ -peroxo-bis(2-phenylallyl) dipalladium(II)의 합성.** 3.2.1과 같은 방법에 의하여 **1d**의 di- $\mu$ -chloro-bis(2-phenylallyl) dipalladium(II) 260mg(0.50m mole)과 KO<sub>2</sub> 1,133 mg(15.96m mole)과의 3시간 반응으로 부터 황색프리즘상 결정 **2d**의 di- $\mu$ -peroxo-bis(2-phenylallyl) dipalladium(II) 219 mg(0.46mmole)을 합성했다(수득율 : 92%, 분해용점 : >125°C).

어느점내림법에 의한 분자량측정 : 465(478.8).  
원소분석 : C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>, C; 45.62(45.11), H; 4.11(3.76).

**3.2.5 Di- $\mu$ -peroxo-bis(4-methoxycyclooctylallyl) dipalladium(II)의 합성.** 3.2.1과 같은 방법에 의하여 **1e**의 di- $\mu$ -chloro-bis(4-methoxycyclooctylallyl) dipalladium(II) 281 mg(0.50 mmole)과 KO<sub>2</sub> 756mg(10.65mmole)과의 24시간 반응으로 부터 황색분말상 결정 **2e**의 di- $\mu$ -peroxo-bis(4-methoxycyclooctylallyl) dipalladium(II) 78mg(0.15mmole)을 얻었다(수득율 : 30%, 분해용점 : >100°C).

원소분석 : C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>Pd<sub>2</sub>, C; 42.19(41.32), H; 6.13(5.74).

어느점내림법에 의한 분자량측정 : 530(522.8)

**3.3 산소가교팔라듐착화합물(2)과 염산(2N HCl)과의 반응에 의한 염소가교팔라듐착화합물(1)의 생성**

**3.3.1 di- $\mu$ -chloro-bis( $\pi$ -allyl) dipalladium(II)의 생성.** **2a**의 di- $\mu$ -peroxo-bis( $\pi$ -allyl) dipalladium(II) 399mg(1.22 mmole)을 벤젠 30 ml에 용해시키고 2NHCl 5ml와 실온에서 30분 교반하면 반응용액은 갈색으로부터 황색으로 변했다. 온수중에서 벤젠 및 2N HCl을 감압제거하여 황색 결정 416mg을 얻었다. 더욱 벤젠-n-헥산의 혼합용매로서 재결정을 행하여 황색 프리즘상 결정 **1a**의 di- $\mu$ -chloro-bis( $\pi$ -allyl) dipalladium(II) 373mg(1.02mmole)을 얻었다(수득율 : 84%, 분해용점 : 128~130°C).

**3.3.2 Di- $\mu$ -chloro-bis(2-methylallyl) dipalladium(II)의 생성.** 3.3.1과 같은 방법에 의하여 **2b**의 di- $\mu$ -peroxo-bis(2-methylallyl) dipalladium(II) 323mg(0.91 mmole)으로부터 **1b**

의 di- $\mu$ -chloro-bis(2-methylallyl) dipalladium (II) 291mg(0.74mmole)을 얻었다(수득율 : 81%, 분해용점 165~167°C).

**3.3.3 Di- $\mu$ -chloro-bis(crotylallyl) dipalladium (II)의 생성.** 3.3.1과 같은 방법에 의하여 2c의 di- $\mu$ -peroxo-bis(crotylallyl) dipalladium (II) 401mg(1.13 mmole)으로부터 1c의 di- $\mu$ -chloro-bis(crotylallyl) dipalladium(II) 352 mg(0.89mmole)을 얻었다(수득율 : 79%, 분해용점 : 135~137°C).

**3.3.4 Di- $\mu$ -chloro-bis(2-phenylallyl) dipalladium(II)의 생성.** 3.3.1과 같은 방법에 의하여 2d의 di- $\mu$ -peroxo-bis(2-phenylallyl) dipalladium (II) 207mg(0.43 mmole)으로부터 1d의 di- $\mu$ -chloro-bis(2-phenylallyl) dipalladium(II) 152 mg(0.29 mmole)을 얻었다(수득율 : 67.4%, 분해용점 : 258~260°C).

원소분석 : C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>, C;42.13(41.17), H; 3.35(3.48), Cl;12.87(13.71).

**3.3.5 Di- $\mu$ -chloro-bis(4-methoxycyclooctyl allyl) dipalladium(II)의 생성.** 3.3.1과 같은 방법에 의하여 2e의 di- $\mu$ -peroxo-bis(4-methoxycyclooctylallyl) dipalladium(II) 530 mg(1.0 mmole)으로부터 1e의 Di- $\mu$ -chloro-bis(4-methoxycyclooctylallyl) dipalladium(II) 339 mg(0.6 mmole)을 얻었다(수득율 : 60%, 분해용점 239~240°C).

#### 4. 결 론

현재 많은 전이금속의 산소착화합물이 합성되었지만, 지금까지 합성된 산소착화합물은 거원자가전이금속착화합물에 산소분자를 산화적으로 부가시켜 합성하였으며, 또한 이들의 산소착화합물을 안정시키기 위하여 포스핀, 이소너트릴 등의 리간드를 배위시키고 있다.

그러나 본 연구는 결과와 고찰에서 보는 바와 같이 종전의 합성방법과는 달리 출발물질로서 할

로겐가교팔라듐착화합물을 사용하였으며, 산소원으로서 초과산화이온(O<sub>2</sub><sup>-</sup>)을 사용하여 음이온교환방법에 의하여 새로운 형태의 산소가교팔라듐이핵착화합물을 합성하였다.

본 연구에서 합성한 산소가교팔라듐착화합물은 종전의 방법에 의하여 합성된 산소착화합물과는 다른 형태의 착화합물이기 때문에 새로운 반응성이 기대된다. 이점에 대해서는 앞으로 더욱 연구해야 할 과제라고 생각한다.

끝으로 본 연구는 한국과학재단의 연구비의 일부로 행하게 되었으므로 이에 감사드린다.

#### 인 용 문 헌

1. J. Smidt *et al.*, *Angew. Chem.*, **74**, 176 (1959).
2. I. I. Moiseev, *Dokl. Akad. Nauk, SSSR*, **133**, 77 (1960).
3. P. J. Chung *et al.*, *Chemistry Letters(Japan)*, 63 (1980).
4. M. L. H. Green and P. L. I Nagy, *Adv. Organometal. Chem.*, **2**, 325 (1964).
5. R. G. Guy and B. L. Shaw, *Avan. Inorg. Chem. Radiochem.*, **4**, 411 (1962).
6. P. M. Maitlis, *The Organic Chemistry of Palladium Vol. I*, 175, Academic Press, New York, 1971.
7. M. Sakakibara *et al.*, *Chem. Commun.*, 396 (1969).
8. H. C. Volger, *J. Chem. Soc.*, 225 (1968).
9. S. D. Robinson and B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, 5002 (1964).
10. J. San Filippo, Jr., C. M. Chern and J. S. Valentine, *J. Org. Chem.*, **40**, 1678 (1975).
11. R. A. Johnson and E. G. Nidy, *J. Org. Chem.*, **40**, 1681 (1975).
12. E. J. Corey *et al.*, *Tetrahedron Letters*, 3183 (1975); *Chem. Commun.*, 658 (1975).
13. R. Poupko, I. Rosenthal, *J. Phys. Chem.*, **77**, 1722 (1973).