

벤즈아닐리드류의 광화학 (제2보). 벤즈아닐리드류의 Photo-Fries 형 반응

朴龍泰[†] · 尹滿春 · 都相祿 · 金榮斗*

경북대학교 자연과학대학 화학과

*계명대학교 실업전문대학 식품가공학과

(1985. 2. 5 접수)

Photochemistry of Benzanilides (II). Photo-Fries Type Reaction of Benzanilides

Yong-Tae Park[†], Han-Chun Yun, Sang-Rok Do and Young-Du Kim*

Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 635, Korea

*Department of Industrial Chemistry, Keimyung Junior College, Daegu 634, Korea

(Received February 5, 1985)

요 약. 몇가지 벤즈아닐리드 유도체를 합성하여 광반응될때 생성물의 구조를 밝혔으며, 메카니즘을 연구하였다. 치환된 아닐린에 benzoyl chloride 유도체를 넣어 아실화하여 benzanilide 유도체를 합성하였다. N,N-dibenzoylaniline 유도체는 뜨거운 benzoyl chloride 유도체에 아닐린을 소량씩 가하여 얻었다. 2-chlorobenzanilide 와는 달리 2-methylbenzanilide 나 2'-methylbenzanilide 는 photo-Fries 형 생성물을 주었다. 2-위치에 니트로기가 도입된 benzanilide 는 광반응을 하지 않았다. 들뜬 상태가 광반응을 할만큼 충분한 에너지를 갖고 있지 않기 때문이라고 생각한다. N,N-dibenzoylaniline 이나 N,N-di-(2-chlorobenzoyl)-aniline 의 광반응으로 부터 쉽게 photo-Fries 형 생성물을 얻었다. Benzanilide 나 2-methylbenzanilide 가 photo-Fries 형 반응을 할때 단일선 상태가 상관하는것 같다. 왜냐하면 산소가 반응에 아무런 영향이 없기 때문이다. 극성이 작은, 또 점성이 낮은 용매에서 양자수득률이 좋았다. 단일 들뜬상태에서 카르보닐탄소와 질소사이 결합이 끊어져 용매 바구니 라디칼 쌍이 되었다가 반전되어 재결합하면 생성물이 된다고 생각된다.

ABSTRACTS. Several benzanilides were prepared by acylation of anilines with substituted benzoyl chlorides. While 2-chlorobenzanilides were photocyclized, 2-methylbenzanilide and 2'-methylbenzanilide were cleaved to give photo-Fries type products. 2-Nitrobenzanilide and 2'-nitrobenzanilide were inert in the above conditions due to lowering energy of the excited state by the nitro group. N,N-dibenzoylaniline and N,N-di-(2-chlorobenzoyl) aniline gave photo-Fries type reaction products effectively. In the benzanilide photo-Fries type reaction the excited singlet state was believed to be involved, since no oxygen effect was observed on the reaction rate. Quantum yield for 2-methylbenzanilide is higher in nonpolar and less viscous solvents than in polar and viscous solvents. The solvent cage radical pair is suggested in the photo-Fries type reaction of benzanilides.

1. 서 론

단순 카르보닐화합물에 대한 광반응은 많은

연구가 되어 있으나 아마이드 특히 방향성아מיד에 대한 광반응은 그렇게 많지 않다. 벤즈아닐리드의 2-위치에 Cl 이 붙은 2-chlorobenzanilide

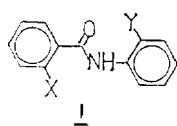
는 쉽게 광고리화 된다고 하였다.¹ Stenberg 와 그의 공동연구자들은² acetanilide, propionanilide, butyranilide, 및 benzanilide 의 광 반응 생성물을 보고하였다. 이때 photo-Fries 형 생성물을 얻었다. Carlsson 과 그의 공동연구자들은³ benzanilide, 4'-methylbenzanilide, 2'-benzaminobenzanilide 및 2-chlorobenzanilide 의 광 반응을 보고하였다. 바꾸니 자유라디칼이 상관한다고 하였다. 따라서 여기서는 몇가지 벤즈아닐리드 유도체를 합성하여 동정하였으며 광반응될 때 생성물을 결정하였다. 2-chlorobenzanilide 을 제외하고는 거의 모든 benzanilide 류는 photo-Fries 형 생성물을 생성하였다. 이 광반응에 대한 메카니즘도 연구하였는데, Carlsson 이 제안한 Cage radical 메카니즘이 타당하다는 것을 알았다.

2. 결과 및 고찰

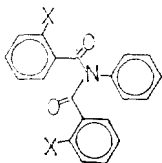
몇가지 반응물질 benzanilide 류들을 합성하여 그 구조를 Structure 1 에 나타내었으며, 그 물리적 성질을 Table 1 에 나타내었다. 알려져 있는 화합물은 용점비교로 동정하였으며 알려져 있지 않은 물질은 nmr, ir, uv, mass spectra 을 이용하여 동정하였다. 실험부분에서 상술하겠다.

2.1 제조적인 광반응

벤젠아닐리드, **1a** 을 벤젠용매에 녹여 석영광 반응 용기에 넣고 질소기류하에서 수은등(100W,



- 1**
- a X = H, Y = H
 - b X = CH₃, Y = H
 - c X = H, Y = CH₃
 - d X = NO₂, Y = H
 - e X = H, Y = NO₂
 - f X = Cl, Y = H



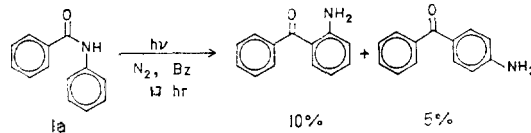
- 2**
- a X = H
 - b X = Cl

Structure 1.

Table 1. Physical properties of substituted benzanilides

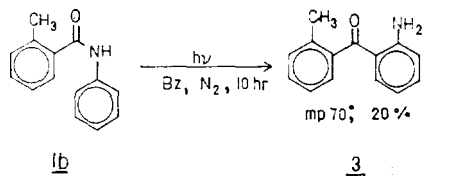
Compd number	m. p.(°C)		λ_{max} . nm in cyclohexane
	observed	lit.	
1a	163	162~3	267
b	124~5	125 ⁴	252
c	140~1	142~3 ⁵	271
d	155~7	155 ⁶	246, 3100(sh)*
e	92~3	94 ⁷	350*
f	114	114 ⁸	267
2a	162~3	161~2 ⁹	241
b	125~6		235

* in EtOH

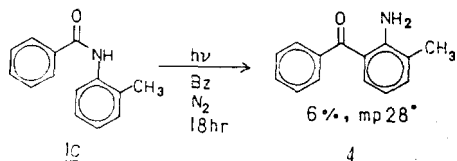


Scheme 1.

Hanovia High pressure)으로 17시간 조사하여 2-aminobenzophenone(10%)과 4-aminobenzophenone(5%)을 얻었다. (Scheme 1). 2-methylbenzanilide, **1b** 을 위와 같은 조건하에서 10시간 조사하여 2'-amino-2-methylbenzophenone **3**(20%)을 얻었다(Scheme 2). 용매를 벤젠 대신에 시클로헥산을 사용하여도 같은 화합물을 얻었다. nmr에서 방향성수소(δ , 6.3~7.3, m, Ar)와 sp^2 탄소에 붙는 메틸기를(δ , 2.2, s, CH₃)을 볼 수 있으며 질량분석기에서 분자이온 봉우리(m/e , 211, M⁺, 74%)을 볼 수 있었다. IR에서 일차아민의 NH 신축진동(cm^{-1} , 3395, 3280)을 볼 수 있으며 $1900cm^{-1}$ 과 $1800cm^{-1}$ 에서 overtone bands 을 볼 수 있는데, 이것은 *ortho*- 위치에 치환기를 가진것을 말한다. 따라서 benzanilide 자체나 2-methylbenzanilide 는 빛에 의해서 photo-Fries형 생성물을 주었다. 또 2-methylbenzanilide 가 효과적으로 광반응 되었다. 2'-methylbenzanilide, **1c** 는 위와 같은 조건하에서 18시간 조사하였더니 2-amino-3-methylbenzophenone **4** 이 (6%)생겼다. nmr에서 방향성고리에 붙은 메틸기(δ , 2.3)와 NH₂(δ , 6.2, broad,) 및 방향성수소(δ , 7.3~7.8, m,)을 볼 수 있으며 IR에서 $3480cm^{-1}$



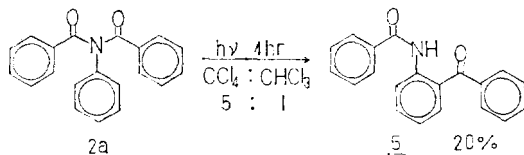
nmr; δ (CDCl₃)
 6.3-7.3 (m, 8H, Ar)
 2.2 (s, 3H, CH₃)
 mass; 211 (M⁺, 74%)
 IR; 3395, 3280 (NH₂, d)
 p-isomer mp 96°



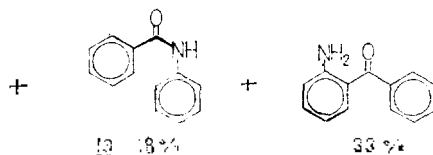
nmr (CCl₄) δ : 2.3 (s, 3H, CH₃)
 6.2 (br, 2H, NH₂)
 7.3-7.8 (m, 8H, Ar)
 IR cm⁻¹: 3480, 3300 (NH₂)
 1640 (C=O)
 mass M/e: 211 (M⁺, 70%)
 p-isomer mp 112°

Scheme 2.

과 3300cm⁻¹의 이중선(NH₂)과 1640cm⁻¹에서 강한 흡수 봉우리(C=O)을 읽을 수 있다. 질량 분석기에서 분자이온 봉우리를 읽을 수 있다. 그러나 이 경우에는 *o*-, *m*-, 및 *p*-배향성으로 photo-Fries형 생성물인가를 정하는 것은 쉽지 않다. 여기서 얻은 생성물의 용점은 28°C이며 *p*-배향성 화합물(4-amino-3-methylbenzophenone)의 용점이 112°C로 알려져 있으니¹⁰ 이것은 배제할 수 있다. 그러나 *m*-배향성 생성물은 배제되지 않았다. 2-nitrobenzanilide, **1d**와 2'-nitrobenzanilide, **1e**는 위와 같은 조건하에서 광반응되지 않고 출발물질만 그대로 있었다. N,N-dibenzoylaniline, **2a**을 사염화탄소와 클로로포름(5:1) 용매에 녹여 위와 같이 반응시키니 2'-benzoylbenzanilide, **5**, (20%), benzanilide(18%) 및 2-aminobenzophenone(33%)이 생성되었다. (Scheme 3) benzanilide와 2-aminobenzophenone은 표준물질과 비교하여 동정하였으며

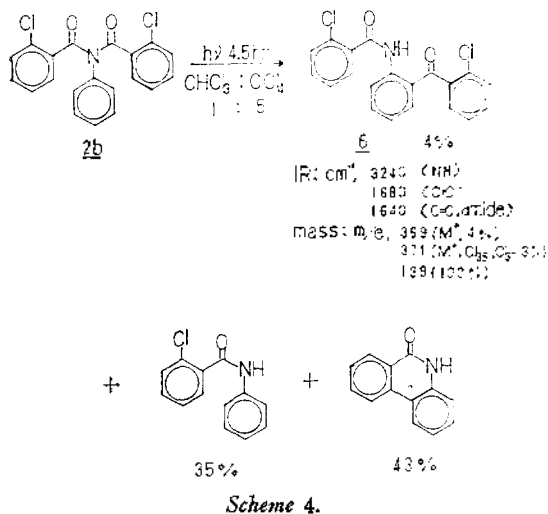


nmr; δ (CDCl₃)
 7.5 (d, 1H)
 7.9 (m, 12H)
 9.2 (d, 1H)
 12 (s, broad, 1NH)
 IR; cm⁻¹, 3300 (NH)
 3080 (C=C-H)
 1675 (C=O)
 1635 (C=O, amide I)
 1600 (aromatic)
 1580 (amide II)
 1260 (amide III)



Scheme 3.

2'-benzoylbenzanilide는 다음 스펙트라로 동정하였다. nmr; δ , (CDCl₃), 7.45(d, 1H), 7.90 (m, 12H), 9.20(d, 1H), 12.0(s, broad, NH); ir; cm⁻¹(CHCl₃), 3300(NH) 3080(=C-H), 1675(C=O), 1635(Amide band I), 1600(Aromatic), 1580(Amide band II), 1260(Amide band III) 입체적으로 불안한 N,N-dibenzoylaniline이 빛에 의하여 효과적으로 photo-Fries형 반응이 일어났다. N,N-di-(2-chlorobenzoyl)-aniline, **2b**을 위와 같은 조건하에서 4.5시간동안 조사하였더니 phenanthridone(43%), 2-chlorobenzanilide(35%) 및 N,2-di-(2-chlorobenzoyl)-aniline **6**이 (4%) 생성되었다. (Scheme 4) 생성물 **6**의 동정은 질량스펙트라에서 분자이온 봉우리(m/e, 369, 4%, 371 3%)를 볼 수 있으며 IR에서 NH(3240cm⁻¹)와 두개의 카르보닐(1680, 1640)을 읽을 수 있었다. 이 경우에 *o*-, *p*-배향성 반응 생성물 구별은 되지 않았다. 이 경우에도 photo-Fries형 생성물을 얻은 경우이고 phenanthridone은 생성된 2-chlorobenzanilide가 광고리화되어 형성된 것이라고 생각된다.



2.2 photo-Fries형 반응 메카니즘

앞절에서 2-methylbenzanilide는 photo-Fries형 생성물을 주었는데, 그들 반응에 대한 메카니즘을 알기 위해 극성이 상이한 용매에서 양자수득률을 구하였으며 반응에 대한 산소의 영향을 시험하였다. 2-methylbenzanilide을 몇가지 용매에 녹여 UV-cell(1cm 폭)에 넣어 단색광(254 ± 10 nm)으로 조사하였다. 2-methylbenzanilide가 photo-Fries형 반응이 일어날때 몇가지 용매에 대한 양자수득률을 Table 2에 나타내었다. 시클로헥산에서 양자수득률이 6.8×10^{-3} 이며, 1,2-Ethandiol에서 5.7×10^{-4} 이었다. 이 표를 보면 극성이나 점성에 대해 일률적으로 변화하는 것 같지 않고 단지 비극성 용매와 점성이 작은 용매에서 양자수득률이 좀 낮다. 벤젠 용매에서 효율이 떨어지는 것은 벤젠의 filtering 효과 때문인 듯 하지만 불분명하다. 비극성 용매에서 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이의 에너지 상태가 높아서 photo-Fries형 반응이 어느 정도 효과적인 것 같다. 점성이 높은 용매에서는 라디칼의 재결합 즉, 역반응이 크기 때문에 양자수득률이 떨어지는 것 같다. 이 photo-Fries형 반응에 대한 들뜬상태를 알기 위하여 초기 비반응속도에 대한 산소의 영향을 시험하였다(Table 3 참조). benzanilide류를 시클로헥산에 녹여 UV-cell(폭 1cm) 넣고 Ar 기체로 산소를 제거하거나 또는 산소를 넣어 포화하

Table 2. Quantum yield of 2-methylbenzanilide photo-Fries-Type reaction in several solvents^a

solvent	polarity(ϵ)	viscosity(cp)	ϕ
cyclohexane	2.01	1.02	6.8×10^{-3}
1,4-Dioxane	2.20	1.20	1.7×10^{-3}
Benzene	2.27	0.65	6.8×10^{-4}
Methanol	32.6	0.54	1.5×10^{-3}
1,2-Ethandiol	37.7	19.9	5.7×10^{-4}
Acetonitrile	38.8	0.34	2.4×10^{-3}

^a 2-Methylbenzanilide concentration 2.0×10^{-4} M, 3.5ml., $\pm 20\%$ certainty, irradiation wavelength 254 ± 10 , light intensity, 1.76×10^{-9} ein/sec

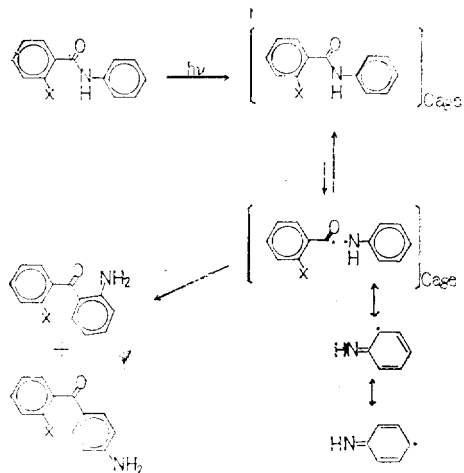
Table 3. Oxygen effect on benzanilide and 2-methylbenzanilide photo-Fries-Type reaction^a

Reactant	Product	rel. reactivity(M. 20min)	
		with O ₂	without O ₂
		2.6×10^5	2.5×10^6
	+ P-isomer	3.2×10^5	1.9×10^5
	+	5.2×10^6	5.6×10^5

^a In cyclohexane, amide concentration 1.3×10^{-4} M, 3.5ml. Error limits(20%) determined by scatter in product concentration from uv.

거나 하여 수은등(100W, Hanovia, High pressure)으로 조사하였다. 이때 corning filter 0-53-1과 I₂/KI 용액 filter를 사용하여 단파장파가시부분을 여과하였다. 생성물이 흡수하는 362nm에서 (2-methyl-2'-aminobenzophenone의 $\epsilon = 7.1 \times 10^3$ l/mole cm 사용하였으며, 다른 생성물, 2-aminobenzophenone과 2-benzoylbenzanilide의 ϵ 값이 2-methyl-2'-aminobenzophenone의 것과

크게 상이하지 않을 것이라고 가정하였다.) 흡수도를 측정하여 농도 변화를 정하였다. 2-methylbenzanilide가 photo-Fries형 반응될때 산소가 있는 경우에는 $2.8 \times 10^{-6} \text{ M}/20\text{min}$ 이었으며, 산소가 없는 경우에는 $2.5 \times 10^{-6} \text{ M}/20\text{min}$ 이었다. 산소가 있는 경우나 없는 경우나 비반응속도가 같았다. 다른 기질에 대해서도 같은 경향성을 볼 수 있었다(Table 3 참조). 따라서 산소가 반응을 저해하지 않으므로 단일선 들뜬상태가 상관하는 것 같다(단색광을 사용하는 경우에도 같은 경향성을 볼 수 있었다). 2-methylbenzanilide가 benzanilide 보다 비 반응속도가 약간 빨랐는데, 이것은 메틸기가 도입되어 들뜬상태의 에너지가 상당히 높아서 라디칼 형성을 용이하게 하는 것 같다. 사실 메틸기가 도입된 벤즈아닐리드, 2-methylbenzanilide가 benzanilide 자체 보다 더 단과장을 흡수한다(Table 1, 시클로헥산에서 λ_{max} of **1a**=267nm, λ_{max} of **1b**=252nm). 또 산소가 존재하는 경우에는 실험후 TLC 상에서 벤조산이나 2-methylbenzoic acid을 미량 검출할 수 있었다. Carlsson³과 그의 공동연구자들도 벤조산을 검출하였다. benzanilide류의 처음 들뜬상태는 $\pi \rightarrow \pi^*$ 상태라고 알려져 있다¹¹. 따라서 단일상태인 $\pi \rightarrow \pi^*$ 에서 카르보닐 탄소와 질소사이가 끊어져 바구니 라디칼이 되며 라디칼 반전에 의해 photo-Fries형 생성물, 2-aminobenzophenone이나 4-aminobenzophenone이 된다.



Scheme 5.

(Scheme 5) 산소가 존재하면 바구니에서 흘러나온 라디칼이 산소와 반응하여 벤조산이나 2-methylbenzoic acid가 되는 것 같으며 흘러나오기 전에는 경쟁적으로 반응하지 않는다. 점성이 큰 용매에서는 위의 반전이 어려워 역반응이 진행된다. N,N-dibenzoylaniline과 2-methylbenzanilide와 benzanilide의 비 반응속도는 각각 $6.2 \times 10^{-6} \text{ M}/20\text{min}$, $2.8 \times 10^{-6} \text{ M}/20\text{min}$, $2.2 \times 10^{-6} \text{ M}/20\text{min}$ 이었다(Table 3 참조). N,N-dibenzoylaniline이 용이하게 photo-Fries형 반응이 일어나는 것은 분자가 conjugation되는 모양으로 존재하지 못하여 카르보닐 탄소와 질소사이 결합이 약화되고, 또 처음 여기상태도 다른 기질보다 높아 라디칼 형성이 잘된다고 생각한다.

3. 실험

일반적인 것은 벤즈아닐리드류광화학 I¹² 참조.

3.1 벤즈아닐리드류의 합성

2-methylbenzanilide, **1b**. *o*-xylene을 산화하여 carboxylic acid을 얻고 이를 acyl chloride로 바꾸었다. 다시 aniline으로 Amidization하여 합성하였다. 40ml의 *o*-xylene(0.34mole)을 500ml 삼지플라스크에 넣고 진한질산 80ml와 물 160ml을 섞은 것을 넣는다. 30시간 환류후 어름위에 부었다. 생성된 고체를 여과하고 찬물로 씻었다. 이 고체를 10% NaOH에 녹이고 에테르로 용출한 후 남은 수용액에 활성탄을 넣어 끓인다. 여과하고 이 거른액에 진한 염산 23ml을 서서히 가하여 고체가 생기게 하고 여과했다. 에탄올과 물에서 재결정하였더니 침상결정을 얻었다. 23g(50% 수율), mp. 107~8°C(*o*-Toluic Acid의 용점 107~8°C) 여기서 얻은 *o*-Toluic Acid(5g, 0.03mole)을 thionyl chloride 17.5ml에 녹이고 2시간동안 환류하였다. 얻어진 *o*-methylbenzoyl chloride는 무색의 액체이며 4.6g이었다(수득률 100%), *o*-methylbenzoyl chloride 2g(0.013mole)과 아닐린 1.5ml(0.016mole)을 50ml 비이커에서 섞었다. 판상결정이 생겼는데 에탄올과 물에서 재결정하여 1.6g(92%)을 얻었다. mp. 124~5°C(lit 125°C)⁴ (Table 1 참조)

2'-methylbenzanilide **1c**. *o*-Toluidine 1.5ml

(0.014 mole)과 benzoyl chloride 1.1ml(9.5 mmole)을 비이커속에서 유리병으로 섞어서 반응을 시켰다. 생성된 고체를 물과 에탄올에서 재결정 하였더니 백색침상결정 1.6g(78%)이 생겼다. mp. 140~1°C(lit 142°C)⁵(Table 1) 2-nitrobenzanilide, **1d**, 2'-nitrobenzanilide **1e** 및 2-chlorobenzanilide **1f**는 위와 같이 aniline 유도체에 benzoyl chloride 유도체로 아실화하여 얻었다. (Table 1)

N,N-dibenzoylaniline, **2a**. 삼지플라스크(50 ml)에 benzoyl chloride 13g(0.09 mole)을 토틀린 20ml에 녹여 넣고 환류할때까지 가열하였다. 여기에 아닐린 4.7ml을 아주 적은량씩 떨어뜨렸다. 6시간 환류후 냉각하니 고체가 생겼는데 알코올에서 재결정하였더니 흰 고체를 얻었다. mp. 162~3°C (lit 161~2°C)⁹ 9.8g(70%).

N,N-di-(2-chlorobenzoyl)-aniline, **2b**. 삼지플라스크에 2-chlorobenzoyl chloride 13g(0.074 mole)을 *o*-xylene 30ml에 녹여 넣어 환류할때까지 가열하였다. 여기에 아닐린 4ml(0.044 mole)을 소량씩 분액깔대기를 통하여 서서히 가하였다. 3시간 환류하고 생성된 고체를 여과 하였다. 에탄올에서 재결정하였더니 6.5g을 얻을 수 있었다. mp 125~6°C(47%). nmr; (CDCl₃), δ , 7.3 (m, Ar), ir: (CHCl₃), cm⁻¹ 1680(C=O) mass spectra; m/e, 336(M+2-35, 3.8%, 334(M-35, 10%), 139(C₆H₄CO, 100%)

3.2. 제조적인 광반응

benzanilide 500mg(2.5mmole)을 벤젠용매에 녹여 석영광반응용기에 넣고 질소기류하에서 수은등으로 17시간 조사하였다. 반응의 정도는 TLC로 추적하였다. 수은등은 100W, Hanovia High pressure이었다. TLC에서 출발물질 이외에 Rf치가 0.44인것과 0.15인것이 있었다(용매 CHCl₃:Et₂O=1:1). 제조적인 TLC(Silica gel 60g, Merck)에서 분리하였더니 25mg(Rf=0.44)과 50mg(Rf=0.15)을 얻었다. Rf=0.44인 것은 용점이 137°C, nmr: δ , CDCl₃ 3.6(S, 2H), 7.2~8.0(m, Ar, 9H): mass spectra, m/e, 197(M⁺, 31%) 105(C₆H₅CO, 100%). 따라서 4-amino-

benzophenone 이다(lit 138°C). Rf=0.15는 nmr δ , 3.4(s, 2H), 7.3~8.2(m, Ar, 9H), mass spectra m/e, 197(M⁺, 77%) 196(M-1, 100%), 105(44%) mp 105°C 따라서 2-aminobenzophenone 이다. (lit mp. 105°C). 다른 벤즈아닐리드류의 광반응도 위와 같이하여 행하였다.

3.3 양자수득을 측정

단색광장치에 (Bausch-Lomb) 수은등(100W, Hanovia SH type)을 꽃아 12 inch 거리에서 254±10nm 광을 선별하여 Potassium Ferric Oxalate 용액으로 광의 세기를 측정하였다. I=1.76×10⁻⁹ ein/sec이었다, 따라이 2-methylbenzanilide을 몇가지 용매(예컨대 Cyclohexane)에 녹여 2.0×10⁻⁴M 농도가 되게 하였다. 이 용액 3.5ml을 UV-cell에 넣고 Ar 기체로 산소를 제거하였다. 광이 거의 다 흡수하는 것을 흡수스펙트럼으로 확인하였다(A>1.5). 기질의 λ_{max} 는 252이었다. 이 용액을 단색광장치의 빛 앞에 두고 20분 조사하였다. photo-Fries형 생성물 2'-amino-2-methylbenzophenone의 흡수부분 362nm에서 흡광도를 측정하여 농도변화를 알았다. $\epsilon_{362}=7.05 \times 10^{-3} l/mole \cdot cm$ 값을 이용하여 생성농도를 측정할 수 있었다. 다시 광의 세기를 측정하여 변화가 없는 것을 확인하였다(Table 2).

3.4 광반응에 대한 산소의 영향

benzanilide 류(예컨대, 2-methylbenzanilide)을 시클로헥산에 녹여 UV-cell에 넣어 농도가 1.3×10⁻⁴M이 되었다. 광원은 단색광장치에 100W, 고압수은등을 꽃고 Corning filter 0-53-1과 I₂/KI(0.108g/0.17g, +H₂O 100cc) 용액 filter(1cm)을 통하여 나오는 것이었다. 앞에서 만든 기질용액 3.5ml을 UV-cell에 넣어 광원에서 12 inch 거리에 두고 조사하였다. 생성물의 λ_{max} 는 362이며 $\epsilon_{362}=7.1 \times 10^3 l/mole \cdot cm$ 값을 이용하였다.

본 연구는 1983, 1984년도 한국과학재단 연구비 도움으로 이루어 졌는 바 한국과학재단 당국에 감사사를 드립니다.

인용문헌

1. J. Grimshaw and A. P. De Silva, *J. Chem. Soc.*

- Chem. Comm.*, 302 (1980).
2. D. Elad, D.U. Rao, and U.I. Stenberg, *J. Org. Chem.*, **30**, 3252 (1965).
 3. D.J. Carlsson, L.H. Gan, and D.M. Wiles, *Can. J. Chem.*, **53**, 2337 (1975).
 4. Beilsteiv, "*Org. chemie*" **12**, 276 (1942).
 5. *ibid.*, **12**, 795 (1942).
 6. *ibid.*, **12**, 267 (1942).
 7. *ibid.*, **12**, 692 (1942).
 8. *ibid.*, **12**, 266 (1942).
 9. *ibid.*, **12**, 600 (1942).
 10. *ibid.*, **14**, 1055 (1942).
 11. J.D. Coyle, *Chemical Review*, **78**, 97 (1978).
 12. Y.T. Park, S-R Do and K-D. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **29**, 426 (1985).