

## 2상 용매계에서 4-Methoxy-TEMPO와 NaOCl를 이용한 벤질 알콜의 산화반응과 그 성질에 관한 연구

趙南淑\* · 金永勳

충남대학교 자연과학대학 화학과

(1994. 2. 2 접수)

## Studies on the Behavior of Oxidation of Benzyl Alcohols with 4-Methoxy-TEMPO and NaOCl

Nam Sook Cho\* and Young Hun Kim

Department of Chemistry, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea

(Received February 2, 1994)

**요 약.** 여러 가지 벤질 알콜을  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -NaOCl 수용액(2 mmol eq.)의 2상 용매계에서 알데히드로 산화시키는 반응을 고찰하였다. 이 반응에서 산화제로 중요한 역할을 하는 것은 NaOCl이 아니라 *N*-oxo-4-methoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinium 염이다. 이 염은 2상 용매( $\text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2$ ) 하에서 4-methoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl(0.01 mol eq., 4-methoxy TEMPO)를 촉매량 사용하여 NaOCl로 재생 순환시켜 합성되었다. 이 반응은 0°C 에서 10분 이내에 화합물의 치환기에 관계없이 정량적으로 이루어졌으며 이때 co-catalyst인 KBr(0.1 mol eq.)의 첨가와 pH를 8.9로 조정하는 것이 필수적이었다. 실험 결과 여러 가지 벤질 알콜 중 OMe 치환기를 갖는 화합물은 예외적으로 저조한 수율로 나타내었다. 아울러 벤질 알콜에서 벤조산으로 산화하는 과정도 고찰하였다. 이 반응 조건은 알데히드로 산화시키는 경우와 약간의 유사점이 있으나 구체적 최적 조건은 다음과 같다. 즉, 이 반응은 2상 용매( $\text{CH}_3\text{CN} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2$ ) 하에서 NaOCl(3.3 mol eq.), 4-methoxy-TEMPO(0.02 mol eq.)와 KBr(0.2 mol eq.)을 사용하여 pH를 8.9로 유지하면서 0°C 에서 2시간 반응시켰을 때 좋은 결과를 나타내었다. 이 화학반응은 대부분 치환기에 관계없이 거의 정량적으로 이루어졌으나  $\text{CH}_3$ 기와  $\text{OCH}_3$ 기의 화합물은 저조한 수율을 보였다.

**ABSTRACT.** The oxidation of various benzyl alcohols has been studied. The optimum reaction conditions are as follows. The reaction was carried out with two-phase solvent system of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and aqueous NaOCl (2 mol eq.) in the presence of 4-methoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (0.01 mol eq., 4-methoxy-TEMPO) action as a mediator. The addition of 0.1 mol eq. of co-catalyst KBr and an adjustment of the pH value of 8.9 are required. This oxidation has been quantitatively performed to corresponding aldehydes within 10 min. at 0°C. The substituent effects of H, *o*-NO<sub>2</sub>, *p*-NO<sub>2</sub>, *o*-Cl, *m*-Cl, *p*-Cl, *o*-CH<sub>3</sub>, *p*-CH<sub>3</sub>, *o*-OCH<sub>3</sub>, *m*-OCH<sub>3</sub>, *p*-OCH<sub>3</sub>, 3,4-OCH<sub>3</sub> were examined. However, particular results were not found; only OCH<sub>3</sub> group makes sluggish oxidation. Further oxidations of various benzyl alcohols to corresponding carboxylic acids also have been observed. Optimum conditions are different from the above reaction. Used solvents are  $\text{CH}_3\text{CN}$  and aqueous NaOCl (3.3 mol eq.). 4-Methoxy-TEMPO (0.02 mol eq.) and KBr (0.2 mol eq.) are required with pH=8.9. This oxidation also generates quantitatively benzoic acids except the cases of  $\text{CH}_3$  and  $\text{OCH}_3$  groups among the above considered substituents.

### 서 론

벤질 알콜(benzyl alcohol)을 알데히드(aldehyde)

로 산화시키는 반응은 널리 연구되어져 왔으며 그 연구 결과를 종합한 단행본들도 있다<sup>1-4</sup>. 이러한 산

화반응에는 중금속 산화제가 많이 사용되고 있으며, 공해 문제를 야기시킨다. 따라서 비금속 산화제의 개발은 중요하며 그 중 1983년 *N*-oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidium 염이 좋은 산화제로 알려져<sup>5</sup> 이에 대한 연구가 되어지고 있다. 이 화합물이 산화반응에 응용되는 방법은 다양한데 첫째는 *N*-oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidium 염(*N*-oxo-ammonium 염) 자체를 산화제로 이용하는 것<sup>6-16</sup> 둘째는 *N*-oxo-ammonium 염을 매개체로 촉매량 사용하고 제 2의 산화제로 이를 재생 순환시키는 방법이다.<sup>17-20</sup> 셋째로 최근에 개발된 방법은 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl(TEMPO)를 산촉매에 의해서 불균형 분해시켜 *N*-oxo-ammonium 염을 형성하여 산화반응에 이용하는 것이다.<sup>7</sup> 이와 같이 TEMPO 염을 이용한 합성에 유용한 산화반응 연구는 행하여지고는 있으나 이러한 반응의 성질에 관한 연구는 단지 *w*-(benzoyloxy)alkanol들에서 사슬의 길이에 따른 산화반응 연구 뿐이다.<sup>21</sup>

본 연구는 위에 열거한 두번째 방법을 기초로 벤질 알콜 유도체들의 치환기에 따른 반응효과를 이해할 뿐만 아니라 벤즈알데히드(benzaldehyde)와 벤조산(benzoic acid) 유도체까지의 산화반응을 고찰하고자 한다. 구체적으로 이 연구에서는 *N*-oxo-ammonium 염을 직접 이용하지 않고 그 대신 4-methoxy-TEMPO를 촉매량 사용하여 실험실에서 용이하게 구할 수 있는 NaOCl 산화제로 반응용기내에서 *N*-oxo-ammonium 염을 생성 순환시키는 방법을 응용하였다.

## 실 험

**시약 및 기기.** 본 실험에서 사용한 4-methoxy-TEMPO는 4-hydroxy-TEMPO로부터 Endo 방법<sup>12</sup>을 이용하여 합성하였다. 벤질 알콜 유도체들은 정제하지 않고 사용하였으며, NaOCl은 유효염소량이 12%인 것을 사용하였는데 이 시약은 실험하기 전에 요오드 적정법과 1N NaOH 표준용액으로 역적정법을 통하여 농도를 측정하고 냉장고에 보관하면서 사용하였다. 4-Methoxy-TEMPO의 합성에 필요한 DMF 용매 정제는 수분을 제거하기 위하여 sodium wire를 가하고 3~4분간 환류시킨 후 단순증류하였

고, 녹는점은 Electrothermal IA 6304 모델로 측정하여 보정하지 않고 사용하였다. 이 실험에서 IR spectra는 JASCO A-1 Spectrophotometer, <sup>1</sup>H-NMR과 <sup>13</sup>C-NMR spectra는 Varian EM-360 A 모델과 FT-NMR Bruker AC-80 모델을 통하여 얻었다. 또한 GC/Mass는 HP 5890을 사용하였는데 이 실험에서 사용한 column은 100% dimethylpolysiloxane(0.2 mm×2 m, capillary)이다.

**벤질알콜로부터 벤즈알데히드로의 산화반응.** Ice bath로 0°C를 유지하면서 반응용기에 4-methoxy-TEMPO 0.0075 g(0.04 mmol), 0.5 M KBr 용액 0.8 ml(0.4 mmol)과 0.35 M NaOCl 23 ml(8.05 mmol)를 넣고 고체 NaHCO<sub>3</sub> 1.2 g을 첨가하여 pH=8.9로 유지한다. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 10 ml에 벤질알콜 0.4326 g(4.00 mmol)을 용해시켜 적가하고 빠르게 교반하여 10분간 반응시킨다. 반응 후 유기층을 분리하고 물층을 고체 NaCl로 포화시킨 후 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 5 ml을 사용하여 2회 추출하여 유기층을 모은다. 모아진 유기층을 포화 NaCl 수용액 10 ml로 세척하고, 무수 MgSO<sub>4</sub> 1.0 g으로 건조시키고 여과한 다음 감압 농축기를 이용하여 용매를 제거한 결과 벤즈알데히드 0.4006 g(93%)을 얻었다. 이렇게 합성된 벤즈알데히드의 순도는 <sup>1</sup>H-NMR과 GC/Mass로 확인하였다. 따라서 수득률은 실험에서 얻어진 무게와 <sup>1</sup>H-NMR 및 GC/Mass에서 확인한 순도로 계산하였다. 합성된 벤즈알데히드의 확인은 보고된 <sup>1</sup>H-NMR과 IR를 비교함과 동시에 시약용 벤즈알데히드도 이용하였다.

이 연구에서 고찰된 모든 벤질알콜 유도체들로부터 벤즈알데히드들로의 산화반응도 이와 동일한 방법으로 수행되었다.

**벤질알콜로부터 벤조산으로의 산화반응.** Ice bath를 이용하여 0°C를 유지하면서 반응용기에 CH<sub>3</sub>CN 11 ml, 벤질알콜 0.4347 g(4.00 mmol), 0.5 M KBr 용액 1.6 ml(0.8 mmol)과 4-methoxy-TEMPO 0.015 g(0.08 mmol)을 넣고 pH=8.9가 되도록 고체 NaHCO<sub>3</sub> 1.1 g을 첨가한다. 1시간 동안 교반하면서 0.6 M NaOCl 22 ml(13.2 mmol)를 천천히 적가하고 추가로 이 혼합물을 1시간 더 반응시킨다.

위 반응이 종료되면 1N HCl 수용액 10 ml를 가하여 산성화시키고 고체 NaCl로 포화시킨 후 에틸 10 ml로 2회 추출하여 유기층을 모은다. 모아진 유

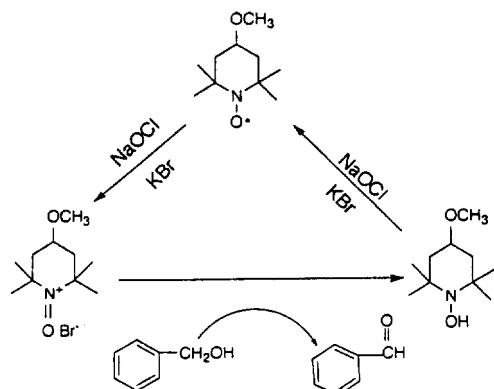
기층을 포화 NaCl 수용액 10 ml로 세척하고 무수 MgSO<sub>4</sub> 1.0 g으로 건조시킨 후 감압 농축기를 이용하여 용매를 제거한 결과 벤조산 0.4641 g(95%)을 얻었다. 이렇게 합성된 벤조산의 순도는 <sup>1</sup>H-NMR과 GC/Mass로 확인하였다. 따라서 수득율은 실험에서 얻어진 무게와 <sup>1</sup>H-NMR 및 GC/Mass에서 확인한 순도로 계산하였다. 합성된 벤조알데히드의 확인은 보고된 <sup>1</sup>H-NMR과 IR를 비교함과 동시에 시약용 벤조산도 이용하였다.

이 연구에서 고찰된 모든 벤질알콜 유도체들로부터 벤조산들로의 산화반응도 위와 동일한 방법으로 수행되었다.

### 결과 및 고찰

본 실험은 4-methoxy-TEMPO(4-MeO-TEMPO)를 촉매량(0.01 mmol) 사용하고 산화제 NaOCl을 이용하여 2상 용매계에서 반응을 수행하며 *N*-oxo-ammonium 염을 반응용액내에서 형성시켜 벤질알콜을 산화시키고 자신은 4-methoxy-*N*-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylamine(*N*-hydroxyamine)로 환원됨을 이용한 것이다. 이 hydroxyamine은 NaOCl에 의해 다시 4-methoxy-TEMPO 및 *N*-oxo-ammonium 염으로 순환하게 된다(Scheme 1).

**벤질알콜로부터 벤즈알데히드로의 산화반응.** 이 화학반응의 최적 반응조건을 고찰하기 위하여 다음과 같은 실험들을 시도하였다. 2상 용매의 구성을 보면 유기용매로는 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>가 적절하였으며 H<sub>2</sub>O와의



Scheme 1. Reaction processes of 4-methoxy-TEMPO in oxidation of benzyl alcohols to benzaldehydes.

비는 1:2가 최적이었다. NaOCl의 산화반응은 반응 온도와 pH에 영향을 받는다는 것이 알려져 있다<sup>22</sup>. 이 실험에서 최적 반응온도는 0°C 이고 최적 pH는 8.9임을 알 수 있었다. 또한 이 산화반응은 *N*-oxo-ammonium 염의 방관이온에 영향을 받는다고 알려져 있으므로<sup>11</sup> 염의 효과를 보기 위하여 이 산화반응 용액에 KBr 또는 KCl를 첨가하여 반응을 고찰하였다. NaOCl 역시 산화제임으로 4-methoxy-TEMPO가 없는 상태에서 NaOCl만의 산화반응을 검토하고 비교하였다(Table 1).

Table 1에서 보여주는 바와 같이 4-methoxy-TEMPO가 존재하지 않는 경우에 벤질알콜로부터 알데히드로의 산화수율은 10% 정도이었다. 그러나 4-methoxy-TEMPO가 첨가된 반응에서 KBr과 KCl 염의 효과를 살펴보면 KBr의 경우는 100%로 산화되었으나 KCl 염의 효과는 거의 나타나지 않았다.

위와 같은 산화반응에서 NaOCl의 당량비를 검토하기 위하여 NaOCl의 당량비를 증가시키면서 실험한 결과는 Table 2에서와 같이 그 당량비가 1:2인 경우에 이르러 정량적으로 산화되었다.

Table 1. The effect of 4-methoxy-TEMPO and salts of KBr and KCl in oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde<sup>a</sup>

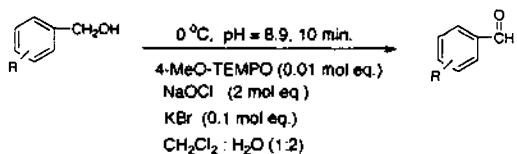
Salt (mmol)		4-Methoxy-TEMPO (mmol)	Yield of benzaldehyde <sup>b</sup> (%)	Unreacted benzyl alcohol <sup>c</sup> (%)
KBr	KCl			
0.4	0.0	0.00	12 (10)	88 (70)
0.4	0.0	0.04	100 (93)	0
0.0	0.4	0.04	24 (22)	76 (70)
0.0	0.0	0.04	26 (23)	74 (66)

<sup>a</sup>NaCl (2.0 mol 당량), <sup>b</sup>NMR에 의한 conversion %, (<sup>c</sup> ): isolated yield.

Table 2. The effect of mole ratio of NaOCl in oxidation of benzyl alcohol

Mole ratio		Yield of benzaldehyde <sup>a</sup> (%)	Unreacted benzyl alcohol <sup>b</sup> (%)
Benzyl alcohol	NaOCl		
1	1.24	60 (51)	40 (34)
1	1.80	89 (83)	11 (10)
1	2.00	100 (93)	0

<sup>a</sup>NMR에 의한 conversion %, <sup>b</sup>( ): isolated yield.



Scheme 2. Optimum reaction conditions in oxidation of benzyl alcohols to benzaldehydes.

Table 3. Oxidation of benzyl alcohols to benzaldehydes

No.	Substituent (R)	Yield of benzaldehyde <sup>a</sup> (%) <sup>b</sup>		Unreacted benzyl alcohol <sup>c</sup> (%) <sup>b</sup>	
		KBr	KCl	KBr	KCl
1	H	100 (93)	24 (22)	0	76 (70)
2	<i>o</i> -NO <sub>2</sub>	100 (95)	53 (52)	0	47 (45)
3	<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	100 (87)	36 (35)	0	64 (62)
4	<i>o</i> -Cl	100 (95)	—	0	—
5	<i>m</i> -Cl	100 (95)	—	0	—
6	<i>p</i> -Cl	100 (92)	17 (15)	0	83 (75)
7	<i>o</i> -CH <sub>3</sub>	100 (93)	—	0	—
8	<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	100 (96)	24 (24)	0	76 (73)
9	<i>o</i> -OCH <sub>3</sub>	7 (7)	—	93 (93)	—
		100 (99) <sup>f</sup>	—	0 <sup>f</sup>	—
10	<i>m</i> -OCH <sub>3</sub>	3 (3)	—	97 (95)	—
		82 (80) <sup>f</sup>	—	18 (17) <sup>f</sup>	—
11	<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	10 (10)	11	90 (89)	89
		100 (97) <sup>f</sup>	95 (87) <sup>f</sup>	0 <sup>f</sup>	5 (5) <sup>f</sup>
12	3,4-OCH <sub>3</sub>	5 (4)	—	95 (88)	—
		57 (56) <sup>f</sup>	—	43 (42) <sup>f</sup>	—

<sup>a</sup>NMR에 의한 conversion %, <sup>b</sup>( ): isolated yield, <sup>c</sup>in the presence of (Bu)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> (0.5 mmol).

Scheme 2에서 보여주는 바와 같이 최적 반응조건을 이용하여 벤질알콜 유도체들을 산화한 결과는 Table 3과 같다. Table 3에서 KBr 염을 첨가한 경우 H, NO<sub>2</sub>, Cl, CH<sub>3</sub> 치환기 화합물들은 위치에 관계없이 정량적으로 산화되나 OCH<sub>3</sub>기는 아주 낮은 수율을 나타내었다. 또한 이 반응에서 OCH<sub>3</sub>기의 경우 이 결과가 용해도에 따른 효과에 의존하는가를 검토하기 위하여 phase transfer 촉매인 (Bu)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> (0.5 mmol)을 첨가하여 반응시킨 결과 *o*-OCH<sub>3</sub>, *p*-OCH<sub>3</sub> 화합물의 경우에는 정량적으로 반응이 되었으나 *m*-OCH<sub>3</sub>과 3,4-OCH<sub>3</sub> 화합물은 보편적이거나 비교적 낮은 수준의 수율에 머물러 있었다. 그러나 KCl 염을

Table 4. Solvent effect on oxidation of benzyl alcohol to benzoic acid

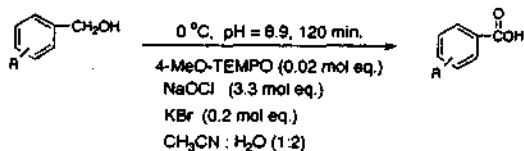
Solvents <sup>a</sup>			NaOCl (mol eq.)	Benzaldehyde <sup>b</sup> (%) <sup>c</sup>	Benzoic acid <sup>b</sup> (%) <sup>c</sup>
CH <sub>3</sub> CN	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Et	H <sub>2</sub> O			
1	—	1	2.5	31 (36)	69 (65)
1	—	2	2.5	23 (22)	77 (77)
1	—	2	3.3	0	100 (96)
—	1	2	2.5	64 (55)	36 (31)

<sup>a</sup>Volume ratio, <sup>b</sup>NMR에 의한 conversion %, <sup>c</sup>( ): isolated yield.

사용한 경우에는 아주 낮은 수율을 보여주고 있어서 KBr을 사용한 경우와는 비교할 수 없을 정도로 열등한 반응결과를 나타내었다. 여기에서 *m*-OCH<sub>3</sub>기나 3,4-OCH<sub>3</sub>기의 낮은 반응효과는 전자 끌개 효과라는 측면에서 간단히 설명될 수 있는 성질의 것이 아니고 더 심도있는 연구가 요구된다고 하겠다.

**벤질알콜로부터 벤조산으로의 산화반응.** 이 산화반응에 있어서 최적 반응조건과 치환기의 효과는 벤질알콜로부터 벤즈알데히드로의 산화반응과 유사한 방법으로 검토되었다. 유기용매와 NaOCl의 당량에 관한 고찰은 벤즈알데히드의 산화반응 때와는 달리 CH<sub>3</sub>CN과 CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Et 등 유기용매를 검토한 결과 CH<sub>3</sub>CN : H<sub>2</sub>O가 1 : 2인 2상 용매계에서 정량적으로 산화됨을 알 수 있었다(Table 4). 한편 4-methoxy-TEMPO의 영향을 고찰하기 위하여 이 매개체를 첨가함이 없이 반응시킨 결과 벤즈알데히드 40%, 벤조산 37%, 벤질벤조에이트 11%, 반응하지 않은 벤질알콜 10% 등 복잡한 반응형태를 보였다. 따라서 본 산화반응에서 4-methoxy-TEMPO(0.02 mmol eq.)는 필수적인 매개체라고 생각된다.

반응온도는 알데히드로 벤질알콜을 산화시킬 경우와 같이 0°C에서 반응시켰을 때 가장 좋은 결과를 가져왔다. 이 반응에서 NaOCl의 양은 Table 4에서 보여주는 바와 같이 3.3 mol eq. 경우 정량적으로 반응되었다. 또한 첨가제로 KBr(0.2 mol eq.)이 사용되었고 NaHCO<sub>3</sub>을 가하여 pH를 8.9로 조정하였다. 반응시간은 2시간이 요하였는데 이는 *N*-oxo-ammonium 염에 의하여 벤즈알데히드가 되는 과정은 쉽게 진행되지만 벤조알데히드가 산으로 산화되는



Scheme 3. Optimum reaction conditions in oxidation of benzyl alcohols to benzoic acids.

Table 5. Oxidation of benzyl alcohols to benzoic acids

No.	Substituent (R)	Benzaldehyde <sup>a</sup> (%) <sup>b</sup>	Benzoic acid <sup>a</sup> (%) <sup>b</sup>
1	H	0	100 (96)
2	<i>o</i> -NO <sub>2</sub>	0	100 (99)
3	<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	0	100 (98)
4	<i>o</i> -Cl	7	93 (90)
5	<i>m</i> -Cl	0	100 (95)
6	<i>p</i> -Cl <sup>c</sup>	0	100 (87)
7	<i>o</i> -CH <sub>3</sub>	11 (10)	89 (88)
8	<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	21 (19)	79 (74)
9	<i>o</i> -OCH <sub>3</sub>	36 (33)	64 (58)
10	<i>m</i> -OCH <sub>3</sub>	17 (16)	83 (81)
11	<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	30 (26)	70 (64)
12	3,4-OCH <sub>3</sub>	76 (72)	24 (20)

<sup>a</sup>NMR에 의한 conversion %, <sup>b</sup>( ): isolated yield.

때는 보다 긴 시간이 소요됨을 말하는 것이다.

Scheme 3에서 보여주는 바와 같은 최적 반응조건에서 여러 가지 벤질알코올을 벤조산으로 산화시킨 결과는 Table 5와 같다. 이 반응들의 결과는 벤즈알데히드로의 산화반응의 경우와 유사하게 OCH<sub>3</sub>기 화합물은 낮은 수율을 보였으나 CH<sub>3</sub>기의 화합물은 약간 저조한 수율을 보여 벤즈알데히드로의 산화반응의 경우와 차이도 보여주었다. 이 결과는 전자주계기나 전자받계기 등의 치환기 효과에 의하여 설명하기에는 부적한 것으로 생각되며 더 상세한 반응속도론적 연구가 필요하다.

본 연구는 교육부의 기초과학연구소 육성 학술연구 조성비의 도움으로 수행되었다.

## 인 용 문 헌

1. House, H. O. *Modern Synthetic Reactions*; 2nd Ed.;

- W. A. Benzamin: New York, U. S. A., 1972; p 257~272.
- Muller, R. in Patai. *The Chemistry of Functional Groups, Supplement E*; Coiley: New York, U. S. A., 1980; p 469~538.
  - Carruthers, W. *Some Modern Methods of Organic Synthesis*; 3rd Ed.; Cambridge University Press: Cambridge, U. K., 1986; p 351~364.
  - Mijs, W. J.; De Jonge, C. H. R. *Organic Synthesis by Oxidation with Metal Compounds*; Plenum Press: New York, U. S. A., 1986.
  - Semmelhack, M. F.; Chou, C. S.; Cortes, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4492.
  - Yamaguchi, M.; Takata, T.; Endo, T. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 5671.
  - Ma, Z.; Bobbitt, J. M. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6110.
  - Bobbitt, J. M.; Flores, M. C. L. *Heterocycles.* **1988**, *27*, 509.
  - Semmelhack, M. F.; Schmid, C. R.; Cortes, D. A. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 1119.
  - Miyazawa, T.; Endo, T.; Shiihashi, S.; Okawara, M. *J. Org. Chem.* **1986**, *50*, 1332.
  - Miyazawa, T.; Endo, T. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3930.
  - Endo, T.; Miyazawa, T.; Shiihashi, S.; Okawara, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3877.
  - Hunter, D. H.; Barton, D. H. R.; Motherwell, W. *J. Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 603.
  - Hunter, D. H.; Racok, J. S.; Rey, A. W.; Ponce, Y. Z. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1278.
  - Semmelhack, M. F.; Schmid, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6732.
  - Bobbitt, J. M.; Flores, M. C. F.; Ma, Z.; Tang, H. *Heterocycles.* **1990**, *30*, 1131.
  - Miyazawa, T.; Endo, T. *J. Molecular Catalysis.* **1985**, *31*, 217.
  - Miyazawa, T.; Endo, T. *J. Molecular Catalysis.* **1985**, *32*, 357.
  - Siedlecka, R.; Skarzewski, J.; Mlochowski, J. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 2177.
  - Semmelhack, M. F.; Schmid, C. R.; Cortes, D. A.; Chou, C. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3374.
  - Yamaguchi, M.; Takata, T.; Endo, T. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1490.
  - Fonouni, H. E.; Krishnan, S.; Kuhn, D. G.; Hamilton, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7672~7676.