

유기 붕소 화합물의 아민화 반응을 이용한 Aminophosphonic Acid의 새로운 합성방법

金相範 · 金容駿 · 洪錫引

고려대학교 공과대학 화학공학과

(1994. 5. 10 접수)

New Synthetic Method of Aminophosphonic Acid via Amination of Organoboranes

Sang Bum Kim, Yong Joon Kim, and Suk-In Hong

Department of Chemical Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received May 10, 1994)

요 약. 인을 포함한 유기 붕소 화합물의 아민화 반응을 이용하여 aminophosphonic acid를 합성하는 새로운 방법이 연구되었다. Diethyl 2-propenylphosphonate, diethyl 2-methyl-2-propenylphosphonate, diethyl 3-butenylphosphonate를 보란으로 수소화 붕소화시킨 뒤 이들을 hydroxylamine-O-sulfonic acid로 아민화시켜 각각 diethyl 3-aminopropylphosphonate, diethyl 3-amino-2-methyl-2-propylphosphonate 및 diethyl 4-aminobutylphosphonate를 합성하였으며, 이를 가수분해하여 해당하는 aminophosphonic acid들을 얻었다.

ABSTRACT. New synthetic method of aminophosphonic acids by the amination of organoboranes containing phosphorus was developed. Thus, the hydroboration of diethyl 2-propenylphosphonate, diethyl 2-methyl-2-propenylphosphonate, diethyl 3-butenylphosphonate with borane-THF, followed by amination of the resulting organoboranes with hydroxylamine-O-sulfonic acid gave diethyl 3-aminopropylphosphonate, diethyl 3-amino-2-methyl-2-propylphosphonate and diethyl 4-aminobutylphosphonate, respectively. 3-Aminopropylphosphonic acid and 4-aminobutylphosphonic acid were obtained by the hydrolysis of the corresponding esters, respectively.

서 론

생체내에 aminophosphonic acid가 존재함을 horiguch 등¹이 최초로 확인한 후 aminophosphonic acid의 합성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. Aminophosphonic acid는 halophthalimide와 trialkyl phosphite를 Michaelis-Arbuzov 반응시키는 법², halophthalimide와 sodium dialkylphosphite를 Michaelis-Becker 반응시키는 법³, 이민에 dialkyl phosphite를 Mannich type 반응시키는 법^{4,5}, vinylphosphonate를 디메틸아민으로 첨가 반응시키는 법^{6,7}, acyl chloride와 trialkylphosphite를 반응시켜 ketone기를 만든 후 이를 아민으로 바꾸는 방법⁸ 등

으로 합성되었다.

Brown 등⁹이 1939년 diborane을 이용한 알데히드와 케톤의 환원반응을 발견한 이후 다양한 붕소 수소화물이 개발되어 작용기를 환원시키는데 이용되어 왔다. 유기붕소 화합물로부터 1차 아민을 합성하는 방법으로는 유기 붕소 화합물에 chloramine 또는 hydroxylamine-O-sulfonic acid(이하 HAS)와 반응시키는 방법^{10,11}, HAS 대신 chloramine-T ($\text{Na}^+ \text{CINSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$)¹² 및 O-mesitylenesulfonylhydroxylamine을 반응시켜 1차 아민을 합성하는 방법 등¹³이 있으며, 2차 아민의 합성은 triethylborane과 organic azide를 이용한 경우¹⁴, N-chloro-O-

2,4-dinitrophenylhydroxylamine(CINHODNP)를 반응시켜 합성하는 방법 등¹⁵이 있다. 보란의 탄소-탄소 이중결합에 대한 반응성은 에스테르에 대한 반응성보다 크다는 점을 이용하여, Kabalka 등¹⁶은 methyl 10-undecanoate의 탄소-탄소 이중결합을 선택적으로 수소화붕소 첨가반응시킨 후 아민화시켜 methyl 11-aminoundecanoate를 합성하였다.

유기 붕소 화합물의 아민화 반응을 이용한 diethyl aminoalkylphosphonate의 합성은 dialkyl alkenylphosphonate를 수소화 붕소 첨가반응시킨 후 아민화시켜 얻는 방법과 haloalkene을 수소화 첨가만을 거쳐 아민화시킨 후 아미노기를 보호하여 탄소-인 결합을 합성하는 방법을 고려할 수 있으나, 본 연구에서는 전자의 방법을 선택하여 반응을 진행하였다.

탄소-탄소 이중결합을 가지는 인 화합물에서 1차 아민을 도입하는 방법은 Michael type 반응²⁰과 같이 아민기가 보호되어 있는 아민을 도입시킨 후 보호기를 다시 제거하는 단계를 거쳐야 했으나, 본 반응에서와 같이 보란을 사용할 경우에는 탄소-탄소 이중결합에 수소화 붕소 첨가반응시킨 후 아민화를 거쳐 1차 아민을 얻는 과정을 단 한 단계에 할 수 있다. 이와 같이 dialkyl alkenylphosphonate에서 보란을 이용하여 아민을 도입하는 aminophosphonic acid의 합성방법은 최초로 시도되는 방법이며, alkenylphosphonate에서 aminoalkylphosphonic acid를 간단히 합성할 수 있음을 발견하였다.

출발물질로서 diethyl 2-propenylphosphonate, diethyl 2-methyl-2-propenyl phosphonate, diethyl 3-butenylphosphonate, diethyl vinylphosphonate를 선택하여 aminophosphonic acid 유도체를 합성하였다.

실 험

시약 및 기기

반응에 사용된 시약 중 diethyl phosphite, 1,2-dibromo ethane, allyl bromide, allyl chloride, β -methallyl chloride와 hydroxylamine-O-sulfonic acid는 Fluka제 purum급을 사용하였으며, triethyl phosphite와 borane-THF complex는 aldrich제를 사용

하였고, 용매는 필요에 따라 정제하여 사용하였다.

핵자기 공명스펙트럼은 Varian EM-360, 적외선 분광스펙트럼은 Perkin-Elmer 710B를 사용하였고, 녹는점은 Mettler F61 MP Apparatus를 사용하여 측정하였다.

출발물질의 합성

Diethylphosphite와 나트륨을 사이클로헥산 용액에 넣고 교반하여 sodium diethylphosphite를 만들었으며, Blatt¹⁸ 등에 의한 방법으로 47% 브롬산을 THF에 반응시켜 1,4-dibromobutane을 만들었다.

Diethyl 2-propenylphosphonate의 합성

Sodium diethylphosphite(0.15 mol)가 녹아있는 사이클로헥산 200 ml 용액에 allyl bromide 18.1 g (0.15 mol)을 서서히 적하한 후 30분간 교반하였다. 반응 후 생긴 sodium bromide를 최소량의 증류수로 녹이고, 사이클로헥산(50 ml \times 3)으로 추출한 후 감압증류하여 무색의 액체로 18.5 g을 69.5%의 수득률로 얻었다.

끓는점: 92~94°C / 11 mmHg(문헌치¹⁷: 92~93.5°C / 10 mmHg); IR(neat): (cm⁻¹) 1240(P=O), 1390(P-O-C); ¹H-NMR(CDCl₃): (ppm) 1.33(t, 6H, P(OCH₂CH₃)₂), 2.4(dd, 2H, -CH₂-), 4.1(m, 4H, P(OCH₂CH₃)₂), 4.50~6.2(m, 3H, -CH=CH₂).

Diethyl 2-methyl-2-propenylphosphonate의 합성

Sodium diethylphosphite(0.15 mol)가 녹아 있는 사이클로헥산 용액 200 ml에 반응기내 온도를 62°C로 유지하며 β -methallyl chloride 16.9 g을 1.5시간 적하하였다. 적하를 끝낸 후 30분간 더 교반하여 반응을 완결시켰다. 반응 후 생긴 sodium chloride를 소량의 증류수로 녹이고, 사이클로 헥산(50 ml \times 3)으로 추출한 후 감압증류하여 무색의 액체로 15.28 g을 53%의 수득률로 얻었다.

끓는점: 104~107°C / 11 mmHg; IR(neat): (cm⁻¹) 1230(P=O), 1020(P-O-C); ¹H-NMR(CDCl₃): (ppm) 1.33(t, 6H, P(OCH₂CH₃)₂), 1.8(m, 3H, -CH₃), 2.6(d, 2H, -CH₂-), 4.1(m, 4H, P(OCH₂CH₃)₂), 4.8~5.1(m, 2H, =CH₂).

Diethyl 4-bromobutylphosphonate의 합성

Dean-stark trap이 장치된 반응기에 1,4-dibromobutane 86.4 g(0.4 mol)과 triethylphosphite 16.6 g

(0.1 mol)을 150°C에서 40분간 교반하였다. 감압증류하여 미반응 1,4-dibromobutane을 제거하고 85~86°C/0.28 mmHg에서 증류하여 10.65 g의 diethyl 4-bromobutylphosphonate를 무색의 액체로 39%의 수득율로 얻었다.

IR(neat): (cm^{-1}) 1230(P=O), 1030(P-O-C); $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: (ppm) 1.3(t, 6H, $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$), 1.5~2.2(m, 6H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 3.4(t, 2H, $-\text{CH}_2\text{Br}$) 4.1(m, 4H, $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$).

Diethyl 3-butenylphosphonate의 합성

무수 에탄올 70 ml에 potassium hydroxide 2.8 g을 녹이고, diethyl 4-bromobutylphosphonate 13.66 g (0.05 mol)을 가하여 4시간 환류시킨 후 냉각하여 celite로 여과하였다. 감압증발시킨 후 증류하여 무색의 액체로 1.34 g의 diethyl 3-butenylphosphonate를 34.9%의 수득율로 얻었다.

끓는점: 57~58.5°C/0.4 mmHg; IR(neat): (cm^{-1}) 1235(P=O), 1035(P-O-C); $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: (ppm) 1.3(t, 6H, $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$), 2.5~2.6(m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 4.1(m, 4H, $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$), 4.9~6.3(m, 3H, $\text{CH}_2=\text{CH}-$).

3-Aminopropylphosphonic acid의 합성

Diethyl 3-aminopropylphosphonate의 합성. 무수 THF 5 ml에 diethyl 2-propenylphosphonate 3.74 g(21 mmol)을 녹인 후, 얼음-물 중탕에서 교반하면서 1.0 M borane-THF complex 7 ml를 첨가하였다. 1.5시간 더 교반한 후 HAS 2.37 g(21 mmol)을 10분간 가하고 30°C의 물 중탕에서 4시간 교반시켰다. 2N HCl 용액 20 ml를 가한 후 에틸에테르로 추출하고 수용액을 4 N NaOH 용액으로 알칼리로 만든 후 소금으로 포화시켰다. 여과 후 감압증발시켜 불순한 생성물 3.4 g을 얻었으며 판크로마토그래피(silica gel, 클로로포름:에탄올=4:1, $R_f=0.3$)로 분리하여 순수한 diethyl 3-aminopropylphosphonate를 얻었다.

IR(neat): (cm^{-1}) 3400(N-H), 1210(P=O), 1030(P-O-C); $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3 + 1 \text{ drop } \text{D}_2\text{O})$: (ppm) 1.3(t, 6H, $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$), 1.5~2.2(m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 2.8(t, 2H, CH_2N), 3.3(m, 4H, $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$).

3-Aminopropylphosphonic acid의 합성. Diethyl 3-aminopropylphosphonate 3.4 g을 진한 염산 90

ml와 빙초산 30 ml로 24시간 환류하여 가수분해한 후 감압증발시켜 얻은 갈색의 액체를 증류수에 녹여 활성탄으로 처리한 후 여과하고 감압증발시켰다. 95% 에탄올 10 ml에 녹인 후 propylene oxide로 결정화시켜 약간 끈적한 얼은 녹색을 띤 고체를 얻었다. 증류수에 녹여 활성탄으로 다시 처리하고 감압증발시킨 후 최소량의 물에 녹이고 에탄올로 재결정하여 흰색 고체로 0.71 g의 3-aminopropylphosphonic acid를 수득율 24.4%로 얻었다.

분해온도: >259°C(문헌치¹⁹: >260°C); IR(KBr): (cm^{-1}) 3400~2000(N-H, O-H), 1200(P=O), 1010(P-O-C); $^1\text{H-NMR}(\text{D}_2\text{O})$: (ppm) 1.3~2.3(m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 2.9~3.4(m, 2H, CH_2N).

3-Amino-2-methylpropylphosphonic acid의 합성 Diethyl 3-amino-2-methylpropylphosphonate의 합성.

무수 THF 5 ml와 diethyl 2-methyl-2-propenylphosphonate 2.88 g(15 mmol), 1.0 M borane-THF complex 5 ml를 얼음-물 중탕에서 1.5시간 교반한 후 HAS 1.69 g(15 mmol)을 넣고 30°C의 물 중탕에서 4시간 교반시켰다. 2N HCl 용액 15 ml를 가한 후 에틸에테르로 추출하고 수용액을 4 N NaOH 용액으로 알칼리로 만든 후 소금으로 포화시켰다. 여과하고 감압증발시켜 불순한 혼합물 1.65 g을 판크로마토그래피(silica gel, 클로로포름:에탄올=4:1, $R_f=0.2$)로 분리하여 0.65 g의 diethyl 3-amino-2-methylpropylphosphonate를 20.5%의 수득율로 얻었다.

IR(neat): (cm^{-1}) 3400(N-H), 1220(P=O), 1020(P-O-C); $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3 + \text{D}_2\text{O})$: (ppm) 1.1(d, 3H, CH_3), 1.3(t, 6H, $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$), 1.6~2.0(t, 3H, CH_2N), 4.1(m, 4H, $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$).

3-Amino-2-methylpropylphosphonic acid의 합성. 판크로마토그래피로 분리한 diethyl 3-amino-2-methylphosphonate를 위와 같이 가수분해하여 같은 방법으로 재결정을 시도하였으나 얻지 못하고 에탄올에 propylene oxide를 가하여 흰색의 겔 상태로 87%의 수득율로 얻었다.

4-Aminobutylphosphonic acid의 합성

Diethyl 4-aminobutylphosphonate의 합성. 무수 THF 3 ml와 diethyl 3-butenylphosphonate 1.15 g(6 mmol), 1.0 M borane-THF complex 2 ml를 얼음-물

중탕에서 1.5시간 교반한 후 HAS 0.676 g(6 mmol)을 넣고 30°C의 물 중탕에서 4시간 교반시켰다. 2 N HCl 용액 7 ml를 가한 후 에틸 에테르로 추출하고 수용액을 4 N NaOH 용액으로 알칼리로 만든 후 더 이상 녹지 않을 정도의 소금으로 포화시켰다. 여과하고 감압증발시켜 불순한 생성물 diethyl 4-aminobutylphosphonate 1.04 g을 얻었다. 판크로마토그래피(silica gel; 클로로포름 : 에탄올 = 5 : 2, $R_f = 0.2$)로 분리하여 0.24 g의 diethyl 4-aminobutylphosphonate를 19.3%의 수득율로 얻었다.

IR(neat): (cm^{-1}) 3400(N-H), 1210(P=O), 1010(P-O); $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3 + \text{D}_2\text{O})$: (ppm) 1.3(t, 6H, P(OCH₂CH₃)₂), 1.5~2.0(m, 6H, CH₂CH₂CH₂P), 2.7(broad, 2H, CH₂N), 4.12(m, 4H, P(OCH₂CH₃)₂).

4-Aminobutylphosphonic acid의 합성. 분리한 diethyl 4-aminobutylphosphonate 0.22 g을 진한 염산 15 ml와 빙초산 5 ml로 14시간 환류하여 가수분해하였다. 감압증발하고 증류수 10 ml에 녹여 활성탄으로 탈색시켰다. 다시 감압증발시킨 후 무수 에탄올을 가해 하룻밤 방치하여 흰색 결정의 4-aminobutylphosphonic acid 0.13 g을 79.2%의 수득율로 얻었다.

IR(KBr): (cm^{-1}) 3400~2000(N-H, O-H), 1200(P=O), 1000(P-O-C); $^1\text{H-NMR}(\text{D}_2\text{O})$: (ppm) 3.0(m, 2H, CH₂N), 1.2~2.0(m, 6H, CH₂CH₂CH₂P).

결과 및 고찰

출발물질로서 diethyl 2-propenylphosphonate, diethyl 2-methyl-2-propenylphosphonate, diethyl 3-butenylphosphonate 및 diethyl vinylphosphonate를 선택하였다. Diethyl 2-propenylphosphonate를 합성하기 위하여 Kosolapoff¹⁷의 dibutyl 2-propenylphosphonate 합성방법을 변형하여 dibutyl phosphite 대신 diethyl phosphite, 용매로서 *n*-hexane 대신 사이클로헥산을 사용하였으며, 반응온도 40°C에서 allyl bromide를 적하하여 합성하였다. 반응혼합물을 celite로 여과한 후 감압증류할 때 온도가 110°C를 넘으면 갑자기 중합반응이 일어난다. 그러나 여과한 혼합물에 소량의 증류수를 가하여 미반응 diethyl phosphite의 alkali salt를 분해한 후, 수층을

제거하여 증류하면 중합반응이 일어나지 않는다. 이는 미반응 diethyl phosphite의 alkali salt가 고온에서 생성물을 불안정하게 하기 때문이다. Diethyl 2-methyl-2-propenylphosphonate는 diethyl 2-propenylphosphonate와 같은 방법으로 합성하였고, allyl bromide 대신 β -methallyl chloride를 사용하여 62°C에서 반응시켰다.

Diethyl 4-bromophosphonate는 1,4-dibromobutane과 triethylphosphite를 Michaelis-Arbuzov 반응시켜 생성되는 ethyl bromide를 제거하면서 합성하였는데 1,4-dibromobutane을 3배 과량으로 가하여 반응시켰으나, 수득율은 diethyl 2-bromoethylphosphonate의 경우보다 훨씬 낮았다. 이는 triethyl phosphite와의 치환반응에서 1,2-dibromoethane보다 1,4-dibromobutane이 2개의 브롬에 치환되어 1,4-diphosphonobutane이 되는 것이 훨씬 쉽기 때문이다. Diethyl 4-bromophosphonate를 수산화칼륨을 사용, 제거반응시켜 diethyl 3-butenylphosphonate를 합성하였다. Diethyl vinylphosphonate는 1,2-dibromoethane을 triethylphosphite와 Michaelis-Arbuzov 반응시켜 diethyl 2-bromoethylphosphonate를 얻은 후, 이를 제거반응시켜 93%의 수득율로 끓는점 38~39°C/0.4 mmHg에서 증류하여 얻었다.

Diethyl alkenylphosphonate의 수소화 붕소 첨가 반응과 아민화 반응은 다음과 같이 수행하였다. 무수 THF 5 ml와 diethyl alkenylphosphonate 15 mmol을 얼음-물 중탕하에서 교반하면서 1.0 M borane-THF 5 ml를 가한 후 1.5시간 교반하여 수소화 붕소 첨가반응시켰다. 이 반응 혼합물에 HAS 1.69 g(15 mmol)을 서서히 가하고 얼음-물 중탕을 제거하여 30°C에서 4시간 교반하여 diethyl alkylphosphite를 얻었다. Diethyl vinylphosphonate를 제외한 모든 diethyl alkenylphosphonate의 아민화된 diethyl aminoalkylphosphonate 유도체들은 ninhydrin test에서 짙은 청색을 나타냈으며, 판크로마토그래피로 클로로포름과 에탄올을 전개용매로 하여 분리하였다.

$^1\text{H-NMR}$ 분석은 용매로 CDCl_3 에 녹여 확인한 후 D_2O 한 방울을 혼합하여 확인하면 아민 peak가 없어지며 새로운 물 peak가 생김을 확인하여 아미노기를 확인하였다. 아민 옆의 메틸 peak는 diethyl 3-

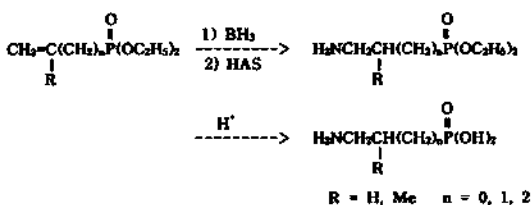
aminopropylphosphonate에서는 2.8 ppm에서 triplet, diethyl 3-amino-2-methylpropylphosphonate는 2.7 ppm에서 doublet, diethyl 4-aminobutylphosphonate에서는 2.7 ppm에서 broad한 peak로서 아미노기가 있는 탄소의 수소를 확인하였다. IR 분석으로는 $3300\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 사이의 넓은 peak로써 아미노기를 확인하였다.

Diethyl 3-aminopropylphosphonate, diethyl 3-amino-2-methylpropylphosphonate, diethyl 4-aminobutylphosphonate를 각각 진한 염산과 빙초산(3:1)으로 14시간 환류시켜 가수분해하고 감압증발시킨 후 무수 에탄올을 가하여 하룻밤 방치하여 결정화시켰다. 흰색 고체로 얻은 3-aminopropylphosphonic acid는 Brigot¹⁹ 등이 합성한 물질과 분해온도(>259°C) 및 ¹H-NMR이 일치하였다.

기존의 방법으로 인화합물을 포함하는 탄소-탄소 이중결합에 1차 아민을 도입하기 위해서는 치환기가 붙은 아민으로 Michael reaction에 의해 아민을 도입시킨 후 다시 치환기를 제거해야 하는 어려움이 있다. 그러나 본 반응에서와 같이 붕소화합물을 이용할 경우 치환기를 제거하는 어려움 없이 1차 아민을 바로 도입할 수 있게 된다. 따라서 본 반응은 인화합물을 포함하는 탄소-탄소 이중결합에 1차 아민을 도입하기 위한 매우 좋은 반응이라 할 수 있다.

결 론

탄소-탄소 이중결합을 포함하는 인화합물에서 치환기가 붙어있지 않는 aminophosphonic acid를 간편한 방법으로 붕소를 사용하여 최초로 합성하였다. Dialkyl alkenylphosphonate 유도체인 diethyl 2-propenylphosphonate, diethyl 2-methyl-2-propenylphosphonate와 diethyl 3-butenylphosphonate의 탄소-탄소 이중결합을 수소화 붕소 첨가반응시키고



Scheme 1.

HAS로 아민화시켜 각각 diethyl 3-aminopropylphosphonate, diethyl 3-amino-2-methylpropylphosphonate 및 diethyl 4-aminobutylphosphonate를 각각 24%, 21%, 19%의 수율로 합성하였다.

또한, diethyl 3-aminopropylphosphonate와 diethyl 4-aminobutylphosphonate를 가수분해하여 3-aminopropylphosphonic acid와 4-aminobutylphosphonic acid를 합성하였다.

인 용 문 헌

- Horiguchi, M.; Kandatsu, M. *Nature* **1959**, *184*, 901.
- Kosolapoff, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 2112.
- Chauane, V. *Compt. Rend.* **1947**, *224*, 406.
- Tamura, T.; Minamikawa, J.; Fujii, S.; Ikeda, M. *Synthesis* **1973**, 196.
- Jigajinni, V. B.; Pelter, A.; Smith, K. *Tetrahedron Lett.* **1978**, 181.
- Myers, T. C. *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 180.
- Rosenthal, A. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5240.
- Asano, S.; Kitahara, T.; Ogawa, T.; Matsui, M. *Agr. Biol. Chem.* **1973**, *37*, 1193.
- Brown, H. C.; Schlesinger, H. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 673.
- Brown, H. C.; Heydkamp, W. R.; Breuer, E.; Murphy, W. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3565.
- Rathke, M. W.; Inoue, N. K.; Varma, R.; Brown, H. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2870.
- Jigajinni, V. B.; Pelter, A.; Smith, K. *Tetrahedron Lett.* **1978**, 181.
- Tamura, Y.; Minamikawa, J.; Fujii, S.; Ikeda, M. *Synthesis* **1973**, 196.
- Suzuki, A.; Sono, S.; Ito, M.; Brown, H. C.; Midland, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4329.
- Mueller, R. H. *Tetrahedron Lett.* **1976**, *34*, 2925.
- Kabalka, G. W.; Sastry, K. A. R.; McCollum, G. W.; Yoshioka, H. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4296.
- Kosolapoff, G. M. *Organic Phosphorus Compounds*; John Wiley: New York, 1976; Vol. 7.
- Rabjon, H.; Blatt, G. *Org. Synth*; John Wiley: New York, Vol. 3, 692.
- Brigot, D.; Collinnen, N. *Tetrahedron* **1979**, *35*, 1345.
- Rosenthal, A. F.; Geyer, R. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *80*, 5240.