

2-Thiophenyltriisopropoxy titanium 의 합성 및 카르보닐 화합물에 대한 반응성

경석현 · 주 현

A Study on the Synthesis of 2-Thiophenyltriisopropoxytitanium and its Reactivity to Carbonyl Compounds

Suk-Hun Kyung and Hyun Joo

Abstract

2-Thiophenyltriisopropoxytitanium was prepared in situ by trans-metallization of 2-thiophenyllithium and chlorotitaniumtriisopropoxide. It could be isolated at room temperature and preserved at -10°C for weeks. The reactivity of 2-thiophenyltriisopropoxytitanium to carbonyl compounds proved to be high. Complete aldehyde-selectivity was observed in competition reactions of 2-thiophenyl-triisopropoxytitanium with a 1 : 1 mixture of aldehyde and ketone. In the competitive reaction of 2-thiophenyl-triisopropoxytitanium to ketone-ester function, ketone adduct was perfectly obtained.

序 論

Grignard 시약이나 알킬리튬과 같은 카르보음이온 유기금속화합물은 유기합성, 특히 탄소-탄소 결합에 매우 중요한 역할을 하고 있다. 하지만 이러한 유용성에도 불구하고 많은 문제점을 내포하고 있는데, 그것은 이들이 반응성은 크지만 선택성이 결여되어 있다는 점이다^{1,2)}. 반면 전이금속의 유기금속화

합물은 선택성이 뛰어나 유기합성에서 새로운 중요 방법으로 대두되고 있다. 즉 Fe, Ni, Cu, Zr, Pd를 포함하는 유기금속화합물은 화학선택적, 위치선택적 및 입체화학선택적 탄소-탄소 결합에 사용되어 왔으며, 계속 이들을 이용한 합성방법들이 개발되고 있다³⁾. 1979년과 80년 사이에 특정한 유기티탄화합물이 Li, Mg, Zn 상용물보다 좀더 선택적으로 반응한다는 것이 밝혀졌다^{4,5,6,7,8,9)}. 이러한 연구 결과는 고

* 건국대학교 농화학과 (Department of Agricultural Chemistry, Kon-Kuk University, Seoul, Korea)

전적인 카르보음이온의 티탄화가 카르보닐 화합물, 알킬 할로젠 그리고 다른 친전자체와의 반응에서 화학, 위치, 입체선택성을 증가시킨다는 일반적인 개념을 유도하였다¹⁰⁾. 치환된 유기티탄화합물은 Grignard형 첨가반응을 포함하는 카르보음이온화학에 근거를 두고 있으며, 유기티탄화합물의 탄소-탄소 결합형성은 산화적 커플링, CO삽입, β-수소제거 등과 같은 전형적인 전이금속화학에 근거를 두고 있지는 않다¹¹⁾.

RMgX, RLi 그리고 RZnX와 같은 유기금속 시약을 CITiX₃(X=Cl, OR, NR₂)와 반응시켜 유기티탄시약으로 전환시키면 카르보닐 화합물과의 반응에서 화학적 또는 입체적 선택성이 증가하는 것으로 밝혀졌다⁹⁾.

이와 같이 유기티탄화합물이 화학적, 입체적 선택성을 나타내는 원인은 티탄의 Lewis산도가 리간드의 성질에 따라 다양하며, 이것이 유기 치환기의 염기도와 친핵성 정도에 영향을 주어 반응성과 선택성을 조절할 수 있기 때문이다. 또한 입체적인 영향은 리간드 OR, NR₂에서 R의 크기에 영향을 받는 것으로 알려졌다¹²⁾.

지금까지는 주로 메틸, 알릴티탄화합물 및 방향족 티탄화합물 중에서는 페닐기가 치환된 티탄화합물을 연구 하였다. 본 연구에서는 방향족 헤테로 화합물인 thiophene의 유기티탄화합물을 합성하고, 이것의 카르보닐 화합물에 대한 반응성과 화학적 선택성을 조사하고자 하였다.

材料 및 方法

1. 材料

1) 試藥

- *Acetaldehyde : Fluka Co.>99%
- *Acetone : International Specialty Chem.>99.5%
- *Acetophenone : Aldrich Co.>99%
- *Benzaldehyde : Aldrich Co.>99%
- n*-BuLi (1.6M in Hexane) : Aldrich Co.

- *Ethyl acetoacetate : Fluka Co.>99%
- *Ethyl levulinate : Janssen Co.>98%
- *Ethyl 4-acetyl butyrate : Janssen Co.>96%
- *Heptanal : Janssen Co.>95%
- *2-Heptanone : Junsei Chem. Co.>95%
- Tetraisopropoxytitanium : Merck Co.
- Tetrachlorotitanium : Mayasi Pure. Chem.
- *Thiophene : Sigma Co.

* 재 증류하여 정제 후 사용한 시약

THF, *n*-Hexane : CaCl₂로 1차 증류하고 potassium 과 benzophenone을 이용하여 2차 증류하여 사용하였다.

2) Chromatographic Materials

Silica gel(Merck Co.) : Silica gel 60, 0.040-0.063 mm, Art. 9385.

TLC Plates(Merck Co.) : Aluminum sheets, Silica gel 60 F254 pre-coated, Layer thickness 0.2 mm, 20 × 20cm, Art. 5554.

3) 分析機器

¹H-NMR : R-24B Hitachi 60MHz Spectrometer, Bruker 200MHz, Varian 300MHz

GC : Hewlett Packard 5890 Series II
 Column ; HP-1(Crosslinked Methyl Silicone Gum), 25m × 0.2mm × 0.11μm film thickness

Detector ; FID

HPLC : Waters 501

Column ; μ Bondapak C₁₈(3.9 × 300mm)

Detector ; UV(fixed wavelength, 254nm)

2. 方法

1) 2-Thiophenyllithium(3)의 합성¹³⁾

아르곤 가스를 채운 500mL nitrogen 플라스크에 THF 150mL과 thiophene(1) 15.9mL(0.2 mol)을 첨가한다. 반응물을 -50°C로 냉각시키고 *n*-BuLi(2) 125mL(0.2 mol)를 5분간에 걸쳐서 천천히 적가한다.

반응물을 -30°C 와 -20°C 사이에서 1시간 교반시키면 맑은 노란색을 띤 2-thiophenyl-lithium(3) 용액이 생성된다(Equation 1).

2) Chlorotriisopropoxytitanium(6)의 합성¹⁴⁾

진공 건조시킨 500mL nitrogen 플라스크에 아르곤 가스를 채운후 titaniumtetraisopropoxide(5) 85.3g(0.3 mol)을 주사기로 주입한다. 여기에 19.0g(0.1 mol)의 TiCl_4 (4)를 적가하고 실온에서 교반시키면 chlorotriisopropoxytitanium(6)이 형성된다(Equation 2).

3) 2-Thiophenyltriisopropoxytitanium(7)의 합성

Equation 1의 실험방법에 의해 형성된 2-thiophenyllithium(3)의 온도를 -78°C 로 낮춘 후 chlorotriisopropoxytitanium(6) 39.1g(0.15 mol)을 천천히 주사기로 적가한다. 이후 실온까지 계속 반응을 시킨후 생성된 LiCl를 pressure filter funnel로 제거한다(Equation 3). 이때의 수율은 98%였다.

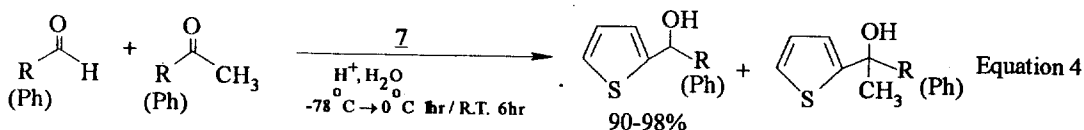
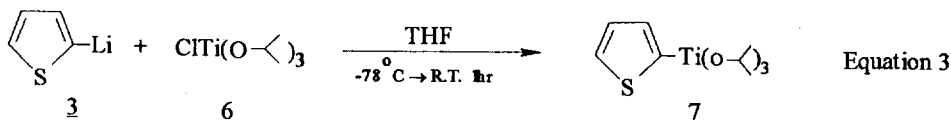
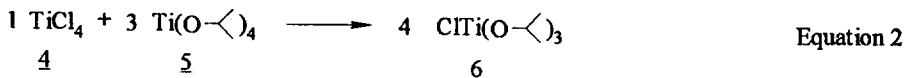
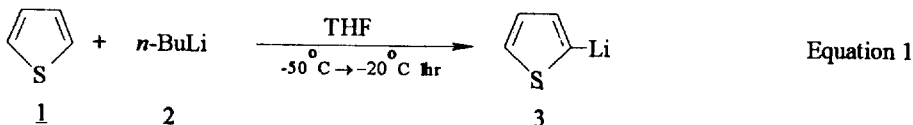
4) 2-Thiophenyltriisopropoxytitanium(7)의 카르보닐 화합물과의 반응

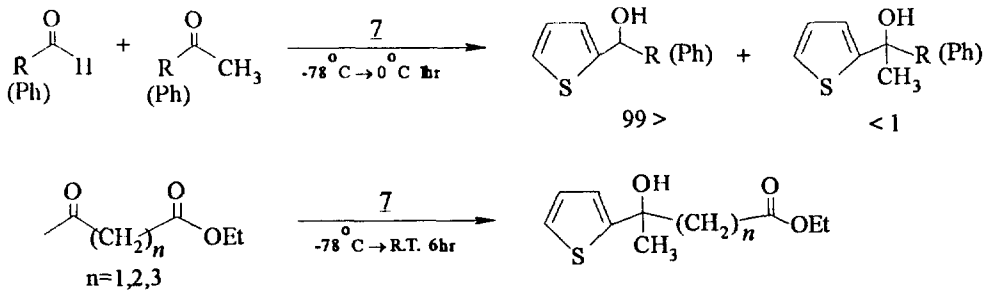
진공 건조시킨 100mL nitrogen 플라스크에 아르곤 가스를 채운 후, 수분을 제거시킨 헥산 30mL과

2-thiophenyltriisopropoxytitanium(7) 1.08g (3.5 mmol)을 가한다. 30분간 실온에서 교반한 후, 반응물을 -78°C 까지 내린 뒤 알데히드나 케톤을 3 mmol씩 가하여 반응 시킨다. 반응이 완결되면 산(0.1N-HCl)촉매 하에 가수분해시키고 분액 깔대기에 넣어 층을 분리시킨다. 수용액층을 에테르로 3회 추출하여 처음의 유기층과 합한다. 이 합한 유기층에 5% -NaHCO_3 용액을 넣어 중화 시킨뒤, 증류수로 1-2회 세척 분리한다. 분리된 유기층을 MgSO_4 무수물로 수분을 제거하고, 증류하여 용매를 제거한다. 잔류물은 Kugelrohr 증류장치로 증류하거나 재결정 한다. 생성물을 컬럼 크로마토그래피로 정제하고 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트로미터와 GC를 이용해 표준 물질과 비교하여 정성, 정량한다(Equation 4).

5) 2-Thiophenyltriisopropoxytitanium(7)의 카르보닐 화합물에 대한 화학 선택적 반응

완전히 건조시킨 100mL nitrogen 플라스크에 아르곤 가스를 채운후, 헥산 30mL과 2-Thiophenyltriisopropoxy-titanium(7) 0.93g(3mmol)을 가한다. 반응물의 온도를 -78°C 로 내린 후 알데히드와 케톤의 1 : 1 혼합물(각각 3mmol)이나 케토-에스테르 3mmol을 주사기를 이용해 적가한다. 반응물의 온도





Equation 5

는 1-6시간에 걸쳐서 0°C로 상승시킨다. 반응이 종결되면 산(0.1N-HCl)촉매 하에 가수분해시키고 work-up 한다. 생성물은 GC와 HPLC를 이용하여 표준물질과 비교 분석한다(Equation 5).

結果 및 考察

1. 2-Thiophenyltriisopropoxytitanium(7)의 합성 및 분리

2-Thiophenyllithium(3)에 클로로티탄 유도체인 chlorotriisopropoxytitanium(6)을 정량적으로 반응시켜 2-thiophenyltriisopropoxytitanium(7)을 합성하였다. 0.1N-HCl로 적정한 결과 2-thiophenyllithium(3)의 함량이 75%임을 알수 있었고, 반응의 종결은 LiCl의 형성으로 판정하였다. 순수한 7을 얻기 위해 LiCl을 pressure filter funnel로 제거한 후, 용매를 감압증류로 제거하였다. 생성물 7을 헥산으로 두번 세척하여 정제한 후 -10°C에서 2-3일 동안 방치하면 적자색의 결정으로 석출된다. 이 화합물의 ¹H-NMR 스펙트럼은 Fig. 1과 같다.

2. 2-Thiophenyltriisopropoxytitanium(7)의 카르보닐 화합물과의 반응

2-Thiophenyltriisopropoxytitanium(7)을 각각의 카르보닐 화합물과 첨가반응 시킨 후 ¹H-NMR 스펙트럼과 GC를 이용하여 분석하였다. 2-Thiophenyllithium(3)의 카르보닐 화합물과 반응시 THF를 용매로 사용했던 것과는 다르게 화합물 7의 반응에서는 헥산을 용매로 사용했다. 에테르(또는 THF)에

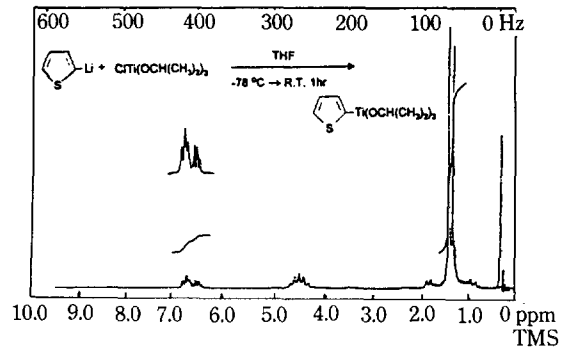


Fig 1. ¹H-NMR spectrum of 2-thiophenyltriisopropoxytitanium(II)

서의 유기티탄(IV)과 헥산(또는 CH₂Cl₂)에서의 유기티탄(IV)의 반응의 차이점은 그 자체 시스템의 Lewis 산도에 기인한다. 전자의 경우가 후자의 경우보다 Lewis산도가 떨어지는데, 원인은 티탄화합물이 전자주게인 에테르(또는 THF)와 일종의 complex를 이루기 때문이라고 할 수 있다¹⁵. Complex를 형성할 경우 카르보음이온의 반응성이 상대적으로 떨어져 수율 및 반응속도에 영향을 미치는 것이다. 기존의 실험에서 보여주듯이 phenyltitaniumtrichloride Et₂O, O-methoxyphenyltitaniumtrichloride Et₂O, benzyltitaniumtrichloride Et₂O 화합물의 경우에는 수율면에서 볼 때 알킬리튬이나 Grignard 시약보다 카르보닐 화합물에 대한 반응성이 떨어지는 것을 볼 수 있었다^{16,17,18}. 이것은 유기티탄(IV)의 리간드 수 및 크기로 인하여 카르보음이온이 카르보닐 탄소와의 접근이 용이하지 못하기 때문이라고 생각한다. 이러한 생각을 기본으로 본 실험에서는 헥산

Table 1. Reactions of 2-thiophenyllithium(3) and 2-thiophenyl triisopropoxytitanium (7) with carbonyl compounds

Reagent	Carbonyl Compound	Temp.[°C]	React. Time[h]	Solvent	Product	Yield [%]
<u>3</u>	Acetaldehyde	-78 → 0	1	THF	<u>11</u>	71
<u>3</u>	Heptanal	-78 → 0	1	THF	<u>12</u>	62
<u>3</u>	Benzaldehyde	-78 → 0	1	THF	<u>13</u>	80
<u>3</u>	Acetone	-78 → 0	1	THF	<u>14</u>	72
<u>3</u>	2-Heptanone	-78 → 0	1	THF	<u>15</u>	71
<u>3</u>	Acetophenone	-78 → 0	1	THF	<u>16</u>	84
<u>7</u>	Acetaldehyde	-78 → 0	1	Hexane	<u>11</u>	98
<u>7</u>	Heptanal	-78 → 0	1	Hexane	<u>12</u>	97
<u>7</u>	Benzaldehyde	-78 → R.T.	1	Hexane	<u>13</u>	95
<u>7</u>	Acetone	-78 → R.T.	6	Hexane	<u>14</u>	95
<u>7</u>	2-Heptanone	-78 → R.T.	6	Hexane	<u>15</u>	90
<u>7</u>	Acetophenone	-78 → R.T.	6	Hexane	<u>16</u>	93

을 용매로 사용하였다. 이것은 유기티탄(IV)의 리간드 수를 줄여서 입체장애를 감소시키는 동시에 카르보음이온의 염기도 및 친핵성을 높여 카르보닐 화합물과의 반응성을 높이기 위해서이다. 그 결과는 Reetz 등¹¹⁾에 의해 보고되었던 CH₃Ti(O- \leftarrow)₃나 CH₂=CHCH₂TiCl₃에 상응하거나 또는 더 높은 수율을 나타내었다.

실험 결과는 Table 1에 정리되어 있다.

1-(2-Thiophenyl)-1-ethanol(11)

¹H-NMR:δ(ppm)=1.4-1.6 (d,3H), 4.0(s,1H), 4.7-4.9(q,1H), 6.7-7.1(m,3H)

¹³C-NMR:δ(ppm)=25.8, 70.5, 123.2, 125.0, 127.3, 150.7

1-(2-Thiophenyl)-1-heptanol(12)

¹H-NMR:δ(ppm)=0.8-0.9(t,3H), 1.2-1.5(m,8H), 1.7-1.9(m,2H), 2.5(s,1H), 4.8-4.9(t,1H), 6.7-7.2(m, 3H)

¹³C-NMR:δ(ppm)=4.5, 23.1, 26.1, 29.5, 32.2, 39.5, 70.5, 123.9, 124.4, 126.8, 149.0

1-(2-Thiophenyl)-1-phenyl-1-methanol(13)

¹H-NMR:δ(ppm)=2.5(s,1H), 6.1(s,1H), 6.8-7.0(m, 2H), 7.2-7.4(m,6H)

1-(2-Thiophenyl)-1-methyl-1-ethanol(14)

¹H-NMR:δ(ppm)=1.7(s,6H), 3.6(s,1H), 6.9-7.2(m, 3H)

¹³C-NMR:δ(ppm)=32.6, 71.8, 122.3, 124.4, 126.9, 154.3

1-(2-Thiophenyl)-1-methyl-1-hexanol(15)

¹H-NMR:δ(ppm)=0.8-0.9(t,3H), 1.2-1.4(m,6H), 1.6-1.7(s,3H), 1.8- 1.9(t,2H), 2.4(s,1H), 6.9-7.2(m, 3H)

¹³C-NMR:δ(ppm)=14.3, 23.1, 24.4, 30.3, 32.5, 45.2, 74.1, 122.4, 124.0, 126.9, 153.8

1-(2-Thiophenyl)-1-phenyl-1-ethanol(16)

¹H-NMR:δ(ppm)=1.8(s,3H), 2.7(s,1H), 6.8-7.4(m, 8H)

3. 2-Thiophenyltriisopropoxytitanium(7)의 카르보닐 화합물에 대한 화학선택적 반응

1) 알데히드-케톤 경쟁반응

2-Thiophenyltriisopropoxytitanium(7)을 알데히드-케톤 1 : 1 혼합물과 동시에 첨가 반응 시켰다. 반응의 결과 2-thiophenyllithium(3)의 반응에서와 는 다르게 완벽한 알데히드 선택성을 나타내었다.

Table 2. Competitive reactions of 2-thiophenyllithium(3) and 2-thiophenyltriisopropoxytitanium(7) with 1 : 1 mixtures of aldehyde-ketone pairs.

Reagent	Carbonyl Compound	Temp. [°C]	React. Time[h]	Solvent	Ratio of Product
<u>3</u>	Acetaldehyde / Acetone	-78 → 0	1	THF	<u>11</u> : <u>14</u> = 65 : 35
<u>3</u>	Heptanal / 2-Heptanone	-78 → 0	1	THF	<u>12</u> : <u>15</u> = 52 : 48
<u>3</u>	Benzaldehyde / Acetophenone	-78 → 0	1	THF	<u>13</u> : <u>16</u> = 54 : 46
<u>7</u>	Acetaldehyde / Acetone	-78 → 0	1	Hexane	<u>11</u> : <u>14</u> = >99 : <1
<u>7</u>	Heptanal / 2-Heptanone	-78 → 0	1	Hexane	<u>12</u> : <u>15</u> = >99 : <1
<u>7</u>	Benzaldehyde / Acetophenone	-78 → 0	1	Hexane	<u>13</u> : <u>16</u> = >99 : <1

Table 3. Reactions of 2-thiophenyllithium(3) and 2-thiophenyl-triisopropoxytitanium(7) with Ketone-ester functions

Reagent	Ketone-Ester Function	Temp. [°C]	React. Time[h]	Solvent	Product
<u>3</u>	Ethyl acetoacetate(<u>8</u>)	-78 → 0	1	THF	—
<u>3</u>	Ethyl levulinate(<u>9</u>)	-78 → 0	1	THF	<u>17</u> + by-products
<u>3</u>	4-Acetyl butyrate(<u>10</u>)	-78 → 0	1	THF	<u>18</u> + by-products
<u>7</u>	Ethyl acetoacetate(<u>8</u>)	-78 → R.T.	6	Hexane	—
<u>7</u>	Ethyl levulinate(<u>9</u>)	-78 → R.T.	6	Hexane	<u>17</u>
<u>7</u>	4-Acetyl butyrate(<u>10</u>)	-78 → R.T.	6	Hexane	<u>18</u>

알데히드에 비해서 알킬기를 하나 더 가지고 있는 케톤은 입체적 장애가 크며, 카르보닐기 탄소의 전기 음성도가 알데히드의 카르보닐기 탄소보다 크기 때문에 카르보음이온과 상대적으로 반응성이 적다고 보여진다. 결과적으로 카르보닐 화합물에 대한 2-thiophenyltriisopropoxy-titanium(7)의 반응은 높은 반응성 뿐만 아니라 화학적 선택성도 있음을 알 수 있었다. 실험 결과는 Table 2에 정리되어 있다.

2) 케톤-에스테르 작용기와의 반응

2-Thiophenyltriisopropoxytitanium(7)이 알데히드와 케톤 혼합물과의 반응시 알데히드에만 선택적으로 첨가반응되는 것을 확인한 후 이번에는 한 분자 내에 2개의 작용기를 가지고 있는 케토 에스테르인 ethyl acetoacetate(8), ethyl levulinate(9), 그리고 ethyl 4-acetyl butyrate(10)와 각각 반응시켰다. 반응결과 완벽하게 케톤에만 첨가되어진 생성물만 얻을 수 있었다. 특히 ethyl levulinate(9)와의 반응에서는 락톤 화합물이 얻어졌다. 하지만 ethyl acetoacetate(8)와의 반응에서는 카르보닐기에 첨가반

응이 일어나지 않고 산도가 높은 α -수소가 탈 수소화 되어 work-up 과정을 거친 후 반응물이 그대로 회수되는 결과가 나왔다. 2-Thiophenyllithium(3)과의 반응에서는 케톤에 첨가되어진 생성물이 주생성물로 나타났지만 수많은 부산물의 생성도 보였다. Ethyl acetoacetate(8)와의 반응에서는 7과의 반응에서 얻어진 결과와 같았다. 이상의 결과에서 알 수 있듯이 2-Thiophenyltriisopropoxytitanium(7)은 케톤과 에스테르 작용기 사이에서도 선택적으로 케톤에만 첨가되는 것으로 밝혀졌다. 실험 결과는 Table 3과 같다.

γ -Methyl- γ (2-thiophenyl)- γ -butyrolactone(17)

$^1\text{H-NMR}$: δ (ppm) = 1.74(s,3H), 2.47-2.73(m,4H),
6.99-7.51(m,3H)

Ethyl 5-(2-thiophenyl)-5-hydroxy hexanoate(18)

$^1\text{H-NMR}$: δ (ppm) = 1.05-1.35(t,3H), 1.52(s,3H),
1.55-2.0(m,4H), 2.05-2.35(t,2H), 3.02(s,1H),
3.74-4.2(q,2H), 6.65-7.07(m,3H)

要 約

유기티탄 화합물들은 카르보닐 화합물들과의 첨가반응에서 알킬리튬이나 Grignard시약 같은 고전적인 유기금속화합물에 비하여 화학적, 입체화학적 선택성이 뛰어난 이미 잘 알려져 있다. 하지만 탄소-탄소 결합에 이용된 유기티탄 화합물의 유기 잔기는 방향족 중 일부와 aliphatic 중 methyl, allyl기 등에 한정되었다.

본 실험에서는 방향족 중 thiophene의 티탄화합물인 2-thiophenyl triisopropoxytitanium을 최초로 합성하고, 이것의 카르보닐 화합물과의 반응성을 실험하였다. 이 화합물은 알데히드와 케톤에 높은 수율(평균수율 94% 이상)로 첨가반응하고, 특히 알데히드와 케톤 경쟁반응에서 알데히드에만 그리고 케톤과 에스테르 작용기 사이에서는 케톤에만 화학 선택적으로 첨가 반응하였다.

그러므로 알데히드와 케톤기가 동시에 존재하는 화합물에서 케톤기를 보호시키지 않고 thiophene기를 직접 알데히드에 첨가할 수 있고, 케톤과 에스테르작용기가 있는 화합물에서는 케톤에 직접 첨가할 수 있는 새로운 방법이 개발되었다고 하겠다.

參 考 文 獻

1. Stowell, J.C. (1979) : *Carbanions in Organic Synthesis*, Wiley, N.Y.
2. Bates, R.B., Ogle, C.A. (1983) : *Carbanion Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin.
3. Labadie, J.W., Stile, J.K. (1983) : "Mechanisms of the Palladium-Catalyzed Couplings of Acid Chlorides with Organotin Reagents" *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6129-6137.
4. Reetz, M.T., Steinbach, R., Westermann, J., Peter, R. (1980) : "Chemo- and Diastereoselective Addition of Alkyl- and Aryltitanium(IV) Compounds to Aldehydes and Ketones" *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 1011-1012.

5. Weidmann, B., Seebach, D. (1980) : "Methyl-triisopropoxy-titanium, a Highly Selective Nucleophilic Methylating Reagent" *Helv. Chem. Acta* **63**, 2451-2454.
6. Reetz, M.T., Westermann, J., Steinbach, R. (1980) : "Geminal Dialkylation of Ketones with Grignard Compounds and Methyltitanium(IV) Chlorides" *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19**, 900-901.
7. Reetz, M.T., Westermann, J., Steinbach, R. (1980) : "Chemoselective and Position Specific Methylation of tert-Alkyl Halides with Methyltitanium(IV) Chlorides" *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19**, 901-902.
8. Reetz, M.T., Wenderoth, B., Peter, R., Steinbach, Westermann, J. (1980) : "Efficient Coupling of Tertiary Alkyl Halides with Dialkylzinc and Titanium Compounds" *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1202-1204.
9. Weidmann, B., Seebach, D. (1983) : "Organometallic Compounds of Titanium and Zirconium as Selective Nucleophilic Reagents in Organic Synthesis" *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 31-45.
10. Reetz, M.T. (1981) : "Organotitan-Agenzien zur Modifizierung der Carbanionen-Selektivität" *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **29**, 165-168.
11. Reetz, M. T. (1986) : *Organotitanium Reagents in Organic Synthesis*, Springer, Berlin.
12. Reetz, M. T., Jung, A. (1983) : "1,3-Asymmetric Induction in Addition Reactions of Chiral β -alkoxy aldehydes: Efficient Chelation Control via Lewis Acidic Titanium Reagents" *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4833.
13. E. Jones and I. M. Moodie, *Org. Synth.* **50**, 104-106.
14. Reetz, M.T., Rainer Steinbach, Kurt Keßeler. (1982) : "Erythro-selective Aldol-type Addition

- of Titanated Aldehyde-Hydrazones*" *Angew. Chem., Suppl.* 1899–1905.
15. Reetz, M.T., Westermann, J. (1981) : "Octahedral Titanium(IV)-Reagents in Organic Synthesis" *Synth. Commun.* **11**, 647–654.
 16. Choi, D.S. (1990) : "A Study on the Addition of Phenyltitaniumtrichloride(IV) to Carbonyl Compounds" Dep. of Agri. Chem. Grad. School of Kon-Kuk Univ.
 17. Park, D.H. (1991) : "A Study on the Addition Reaction of *O*-methoxyphenyltitaniumtrichloride (IV) to Carbonyl Compounds" Dep. of Agri. Chem. Grad. School of Kon-Kuk Univ.
 18. Kim, J.K. (1992) : "A Study on the Chemo- and Stereoselective Reaction of Titanium(IV) Compound to Carbonyl Group" Dep. of Agri. Chem. Grad. School of Kon-Kuk Univ.