

Aryl Benzoates와 Amine류의 반응에 관한 구조-반응성 관계

鄭德泳 · 權正玟 · 呂壽東* · 朴炳洙†

경북대학교 자연과학대학 화학교육과

† 안동대학교 자연과학대학 화학과

(1995. 2. 10 접수)

Structure-Reactivity Relationships for the Reaction of Aryl Benzoates with Amines

Duk-Young Cheong, Jeong-Min Kweon, Soo-Dong Yoh*, and Byung-Soo Park†

Department of Chemistry Education, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

† Department of Chemistry, Andong National University, Andong 760-380, Korea

(Received February 10, 1995)

요약. 아세토니트릴 용매에서 aryl 치환(Z)-benzoate류와 아민류의 반응속도를 15, 25, 및 35 °C에서 분광학적 방법으로 구했다. 2차 반응속도 상수로부터 Hammett ρ값, Brönsted β값, 및 활성화 parameter를 구했으며 이들값과 M-O-F-J diagram 등의 해석으로부터 본 반응은 S_NN 메카니즘으로 진행됨을 알 수 있었다.

ABSTRACT. The reaction rates of aryl substituted(Z)-benzoates with amines were determined by a spectro-photometric method in acetonitrile at various temperatures. Hammett ρ, Brönsted β values, and activation parameters were evaluated from the kinetic data. Linear free energy relationships, activation parameters, and the interpretation of M-O-F-J diagram suggested that these reactions were probably enforced an S_NN mechanism.

서론

화학반응에서 전이상태의 해석은 반응 메카니즘을 밝히는데 매우 중요하므로 많은 화학자들의 관심사가 되어왔다.¹⁻⁷ 유기 반응에 있어서 자유에너지 직선관계식 중 Hammett⁸나 Brönsted⁹ 관계식을 이용하여 전이상태에 대한 정보를 많이 얻고 있으나 이 방법은 반응계열마다 그 절대값이 달라 정량적인 해석은 어려움이 많다. 최근 Yoh 등¹⁰⁻¹²은 복합-Hammett 관계식을 이용하여 반응 메카니즘을 해석하려 하였으며 몇 가지 반응에 있어서 비교적 좋은 상관성을 얻을 수 있었다. 한편, Hofmann¹³⁻¹⁵ 등이 제안한 "M-O-F-J"(More-O'Ferrall-Jencks) diagram도 전이상태를 정량적으로 해석할 수 있는 좋은 model이라 생각된다. 그러나 그 유용성에 비해 반응계열에 대한 계통적 연구가 미흡하여 각 반응계

열의 메카니즘 결정에 어려움이 있다.

본 연구에서는 치환(X)-phenyl 치환(Z)-benzoate류와 몇 가지 아민류와의 반응(Scheme 1)에 대한 속도 상수를 이용하여 치환기 변화에 따른 Hammett 및 Brönsted 관계식, 활성화 파라미터, 그리고 용매 효과 등을 구하고 이들 결과와 "M-O-F-J" model에 따른 전이상태의 구조변화에 대한 해석을 비교하여 반응의 메카니즘을 결정하고자 한다.



Z: 4-CH₃O, H, 4-Cl, 3-NO₂, 4-NO₂

X: 4-CH₃O, H, 4-Cl, 3-NO₂, 4-NO₂

Amine: piperidine, diethylamine, triethylamine

Scheme 1.

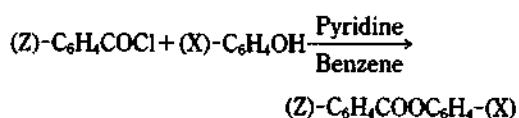
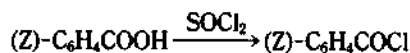
실 험

시약 및 기기. 본 실험에 사용한 아세트니트릴과 메탄올은 Merck제 특급시약을 그대로 사용하였으며 피페리딘, 디에틸아민 그리고 트리에틸아민은 Aldrich제 특급시약을 KOH을 넣어 1일간 방치한 후 재증류하여 사용하였다.

반응속도를 측정할 때 사용한 기기는 Beckman제 "DU-64 SPECTROPHOTOMETER"와 Shimadzu제 "UV-265 SPECTROPHOTOMETER"를 사용하였으며 반응기기는 Stoppered cuvette을 사용하였다.

시료의 합성. Aryl 치환 Benzoate류의 합성은 Scheme 2과 같이 치환 Benzoyl chlorides와 치환 phenols의 반응으로부터 얻었으며 치환 Benzoyl chlorides를 이용할 수 없는 경우에는 치환 Benzoic acids로부터 합성했다.

한 예로, *p*-nitrophenyl *p*-nitrobenzoate의 합성은 정제된 볼루엔 100 mL에 3.6 g(0.125 mol)의 *p*-nitro-



Scheme 2.

phenol과 0.1 mol(3.8 g)의 *p*-nitrobenzoyl chloride와 같은 몰 수의 pyridine(1.6 mL)을 녹인 후 물 증탕 속에서 1시간 동안 환류시켰다. 이 용액을 NaHCO₃ 포화용액으로 중화시킨 후 증류수, 5% NaOH, 0.1 N HCl 순으로 차례로 2~3차례 씻은 후 한 번 더 증류수로 씻어내고 MgSO₄로 탈수시킨 다음 감압하에서 건조시켰다.

생성된 대부분의 phenyl benzoate류는 메탄올로 재결정하였으며 치환체들의 종류에 따라 아세톤-메탄올 혼합용매를 사용하여 재결정하기도 하였다.

Table 1. Physical constants and yields of substituted(X)-phenyl substituted(Z)-benzoates

X	Z	mp (°C)	Lit. ¹⁴ mp (°C)	Yield (%)
<i>p</i> -NO ₂	<i>p</i> -NO ₂	154~156	158.5~159	60
<i>p</i> -NO ₂	<i>m</i> -NO ₂	137~138	138~139	63
<i>p</i> -NO ₂	<i>p</i> -Cl	131~132	137~138.5	60
<i>p</i> -NO ₂	H	138~140	142~143	59
<i>p</i> -NO ₂	<i>p</i> -OCH ₃	160~161	165~166	64
<i>m</i> -NO ₂	<i>p</i> -NO ₂	174~175	176.5~177	62
<i>m</i> -NO ₂	<i>m</i> -NO ₂	132~134	—	58
<i>m</i> -NO ₂	<i>p</i> -Cl	127~128	135~136.5	63
<i>m</i> -NO ₂	H	89.5~91	92.5~94	60
<i>m</i> -NO ₂	<i>p</i> -OCH ₃	124~125	—	60
<i>p</i> -Cl	<i>p</i> -NO ₂	171.5~172	171~172	59
<i>p</i> -Cl	<i>m</i> -NO ₂	120	96~96.5	61
<i>p</i> -Cl	<i>p</i> -Cl	93~94	88~89	63
<i>p</i> -Cl	H	85~86.5	91.5~92.5	64
<i>p</i> -Cl	<i>p</i> -OCH ₃	92.5~93.5	128~129	58
H	<i>p</i> -NO ₂	126~127	—	61
H	<i>m</i> -NO ₂	94~96	103.5~104	60
H	<i>p</i> -Cl	100.5~101	66~68	63
H	H	67~70	—	60
H	<i>p</i> -OCH ₃	84~87	—	62
<i>p</i> -OCH ₃	<i>p</i> -NO ₂	112~113	—	60
<i>p</i> -OCH ₃	<i>m</i> -NO ₂	88.5~90	—	59
<i>p</i> -OCH ₃	<i>p</i> -Cl	101~103	—	61
<i>p</i> -OCH ₃	H	84~86	—	63
<i>p</i> -OCH ₃	<i>p</i> -OCH ₃	119~121	—	64

각 치환 phenyl benzoate의 mp 및 수율은 Table 1과 같고 문헌치가 없는 에스테르류는 질량스펙트럼 및 ^1H NMR data로 확인하였다. 문헌치가 없는 치환 phenyl benzoate류의 NMR data 일부는 다음과 같다.

p-methoxyphenyl *p*-chlorobenzoate; $\delta=3.83(\text{s}, 3\text{H}), 6.94\sim 7.15(\text{m}, 4\text{H}), 7.45(\text{d}, 2\text{H}), 8.16(\text{d}, 2\text{H})$; *p*-methoxyphenyl benzoate; $\delta=3.83(\text{s}, 3\text{H}), 6.94\sim 7.15(\text{m}, 4\text{H}), 7.38\sim 7.72(\text{m}, 3\text{H}), 8.20(\text{d}, 2\text{H})$; *p*-methoxyphenyl *p*-methoxybenzoate; $\delta=3.82\sim 3.85(\text{d}, 6\text{H}), 6.80\sim 7.23(\text{m}, 6\text{H}), 8.19(\text{d}, 2\text{H})$.

반응속도의 측정. 반응속도의 측정은 $3.0\times 10^{-3}\text{M}$ 의 피페리딘 용액 3 mL를 취해 stoppered cuvette에 넣은 후 $\pm 0.05^\circ\text{C}$ 로 유지되는 DU-64 spectrophotometer나 shimadzu 265 UV-spectrophotometer의 chamber에 30분 정도 향온시킨 후, $3.0\times 10^{-2}\text{M}$ 의 에스테르 용액 15 μL 를 취하여 Cuvette에 주입하여 초기 에스테르의 농도가 $1.5\times 10^{-4}\text{M}$ 이 되게 하였다. 반응속도는 반응이 진행됨에 따라 생성되는 phenoxide 음이온의 특성파장중 최적치를 선택하여 시간에 따른 흡광도 변화로부터 구하였다. 본 실험의 반응 온도는 15, 25, 및 35°C 로 하였으며 이탈기의 치환체에 따라서 피페리딘의 농도와 파장의 선택을 달리하였다.

모든 반응에서 amine의 농도를 과량으로 하여 유사일차반응이 되게 유지하였으며 관찰된 흡광도 변화값에서 무한대법으로 시간에 대한 $\log(A_\infty - A_t)$ 의 기울기에서 유사일차 속도상수를 구하였고, 그 값을 아민의 초기농도로 나누어 2차 속도상수(k_2)를 구하였다.

또한 활성화파라미터는 (1) $\ln(k_2/T) = -\Delta H^\ddagger/RT$

+ Const, (2) $\Delta G^\ddagger = -RT \ln(h \cdot k_2/kT)$, (3) $\Delta S^\ddagger = (\Delta H^\ddagger - \Delta G^\ddagger)/T$ 로부터 구하였다.

결과 및 고찰

반 양성자성 용매인 아세토니트릴에서 aryl 치환 benzoate류와 피페리딘의 반응에 대한 2차반응 속도상수와 Hammett 반응상수(ρ_2)를 Table 2에 나타냈다. 기질의 치환기 변화에 따른 ρ_2 는 σ 값과 좋은 상관성을 나타냈으며 전체적으로 양의 값을 가지므로 반응 중심은 음으로 하전되어 있음을 알 수 있다. 이탈기의 치환기가 전자주개(*p*-OCH₃)기에서 전자받개(*p*-NO₂)기로 변함에 따라 ρ_2 는 2.92에서 0.79로 감소했으며 이는, 이탈기가 전자받개 기로 변할수록 기질의 전하밀도를 안정화시키기 때문이라 생각된다. 이탈기의 치환기 변화에 대한 Hammett 반응상수(ρ_X)는 σ^- 에 대해 좋은 직선성을 나타냈다. ρ_X 값은 기질의 치환기가 전자받개 기에서 전자주개 기로 갈수록 증가했으며 ρ_2 값보다 큰 값을 가졌다. 따라서 친핵체의 공격에 의한 하전밀도의 변화는 기질보다 이탈기에 더 크게 작용하며, 기질의 하전 안정화 작용이 작을수록 하전은 이탈기쪽으로 전달됨을 알 수 있다.

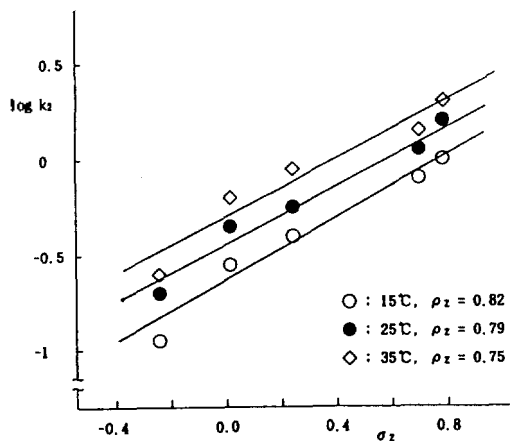
p-Nitrophenyl 치환 benzoate 및 *m*-nitrophenyl 치환 benzoate류와 피페리딘과의 반응에 대한 2차 반응 속도상수 및 활성화 파라미터값을 Table 3에 나타내었으며 반응속도는 치환체의 종류에 관계없이 온도가 증가함에 따라 빨라지는 경향을 보였다. 기질의 치환기가 전자받개에서 전자주개 기로 변함에 따라 ΔG^\ddagger 값이 증가하는 경향을 나타냈으며, 이탈기의 치환기가 *p*-nitro일 때보다 *m*-nitro기일 때 더

Table 2. Second-order rate constants ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{sec}^{-1}$) and Hammett ρ values for the reaction of substituted(X)-phenyl substituted(Z)-benzoates with piperidine in acetonitrile at 25°C

Z/X	<i>p</i> -nitro	<i>m</i> -nitro	<i>p</i> -chloro	H	<i>p</i> -methoxy	ρ_X ($r=$)
<i>p</i> -nitro	1.76	9.21×10^{-2}	8.81×10^{-3}	1.38×10^{-3}	3.98×10^{-4}	2.39(0.997)
<i>m</i> -nitro	1.06	6.03×10^{-2}	7.21×10^{-3}	1.07×10^{-3}	1.64×10^{-4}	2.42(0.998)
<i>p</i> -chloro	0.609	1.14×10^{-2}	4.66×10^{-4}	1.53×10^{-4}	1.20×10^{-5}	2.97(0.996)
H	0.481	8.46×10^{-3}	1.59×10^{-4}	7.07×10^{-5}	4.47×10^{-6}	3.42(0.998)
<i>p</i> -methoxy	0.190	5.53×10^{-3}	4.41×10^{-5}	1.09×10^{-6}	1.68×10^{-7}	4.09(0.997)
ρ_Z ($r=$)	0.79(0.978)	1.18(0.987)	2.24(0.998)	2.89(0.987)	2.92(0.988)	

Table 3. Kinetic data and activation parameters^a for the reaction of *p*-nitro phenyl substituted benzoates and *m*-nitrophenyl substituted benzoates with piperidine in acetonitrile at various temperatures

	15 °C	25 °C	35 °C	ΔH^\ddagger (kcal·mol ⁻¹)	$-\Delta S^\ddagger$ (e·u)	ΔG^\ddagger (kcal·mol ⁻¹)
<i>p</i> -nitrophenyl 치환(Z)-benzoates	k_2 (L·mol ⁻¹ ·sec ⁻¹)					
Z= <i>p</i> -NO ₂	0.891	1.76	2.11	7.09	33.6	17.1
<i>m</i> -NO ₂	0.848	1.06	1.27	3.00	48.3	17.4
<i>p</i> -Cl	0.419	0.609	0.862	5.61	40.7	17.7
H	0.312	0.481	0.601	5.23	42.4	17.9
<i>p</i> -CH ₃ O	0.101	0.190	0.238	6.97	38.5	18.8
<i>m</i> -nitrophenyl 치환(Z)-benzoates	$k_2 \times 10^3$ (L·mol ⁻¹ ·sec ⁻¹)					
Z= <i>p</i> -Cl	8.66	11.4	17.2	5.44	49.1	20.1
H	4.81	8.46	11.9	7.43	43.0	20.3
<i>p</i> -CH ₃ O	3.17	5.53	7.09	6.53	46.9	20.5

^aCalculated at 25 °C.Fig. 1. The Hammett plots for the reaction of *p*-nitrophenyl substituted-benzoates with piperidine in acetonitrile at various temperatures.

큰 값을 나타냈다. 그리고, ΔS^\ddagger 는 큰 음의 값을 나타내었고 ΔG^\ddagger 는 ΔH^\ddagger 보다 $|\Delta S^\ddagger|$ 의 변화에 더 크게 의존하므로 전체반응은 엔트로피 감소에 의존함을 알 수 있다.

p-Nitrophenyl 치환 benzoate와 피페리딘과의 반응에 대한 2차반응 속도상수를 각 온도에 대해 Hammett 치환기상수, σ , 값과 도시하면 Fig. 1과 같이 온도가 증가할수록 ρ_2 값은 감소한다. 이는 온도가 증가함에 따라 반응성이 증가하기 때문에 나타나는 결과⁸로 생각된다.

아세토니트릴 및 메탄올에서 *p*-nitrophenyl 치환 benzoate류와 아민류와의 반응에 대한 2차반응 속도상수 및 Hammett 반응상수(ρ_2)값을 Table 4에 나타냈다. 아세토니트릴에서 기질의 치환기가 전자주계에서 전자받계 기로 변함에 따라, 그리고 친핵체의 염기도가 증가함에 따라 반응속도가 증가하였다.

ρ_2 값은 아민의 종류에 따라 0.79~1.72로 비교적 큰 양의 값을 가지므로 기질의 반응 중심에 음하전이 크게 발달되어 있음을 알 수 있다. *p*-Nitrophenyl 치환 benzoate류와 피페리딘의 반응이 반양성자성 용매인 아세토니트릴에서 양성자성 용매인 메탄올로 바뀌면 기질의 치환기가 전자주계 기인 경우는 반응 속도상수가 감소하고 전자받계 기인 경우는 반응 속도상수가 증가하여 ρ_2 값이 0.72에서 2.70으로 크게 증가하였다. 이는 양성자성 용매에 의해 친핵체가 solvation되어 친핵능력이 감소되므로 전이상태(혹은 중간체)에는 늦게 도달되지만 전이상태(혹은 중간체)의 구조 또한 안정화되기 때문이라 생각된다. 친핵체와 이탈기의 치환기에 대해 Brønsted 관계를 고찰한 결과(Table 5), β_{Nu} 값이 β_{lg} 값보다 매우 컸으며 기질의 치환기가 전자받계에서 전자주계로 바뀔 때 따라 β_{Nu} 값은 조금씩 증가하나 β_{lg} 값은 비교적 크게 증가하였다.

이는 전이상태(혹은 중간체)에서 친핵체와 기질의

Table 4. Second order rate constants and Hammett ρ values for the reaction of *p*-nitrophenyl substituted(Z)-benzoates with piperidine, diethyl amine and triethyl amine in acetonitrile and methanol at 25 °C

Substituents (Z)	k_2 (L·mol ⁻¹ ·sec ⁻¹)				
	Pyr/MeCN ^a	PIP/MeCN	DEA/MeCN	TEA/MeCN	PIP/MeOH
<i>p</i> -NO ₂	36.1	1.76	1.47x10 ⁻²	5.63x10 ⁻⁴	13.8
<i>m</i> -NO ₂	—	1.06	1.29x10 ⁻²	4.93x10 ⁻⁴	9.94
<i>p</i> -Cl	12.1	0.609	5.07x10 ⁻³	4.93x10 ⁻⁵	0.84
H	8.00	0.481	3.41x10 ⁻³	3.61x10 ⁻⁵	0.11
<i>p</i> -OCH ₃	2.39	0.190	1.45x10 ⁻³	1.45x10 ⁻⁶	0.02
ρ_z ($r=$)	1.07(0.976)	0.79(0.978)	0.92(0.997)	1.72(0.998)	2.70(0.997)

^aSecond order rate constants for the reaction of *p*-nitrophenyl substituted(Z)-benzoates with pyrrolidine in acetonitrile at 25 °C, reference 15(a).

Table 5. Brönsted β values for the reaction of substituted(X)-phenyl substituted(Z)-benzoates with amines in acetonitrile at 25 °C.

Z	X= <i>p</i> -NO ₂	Nu=PIP
	β_{Nu}^a ($r=$)	β_{lg}^b ($r=$)
<i>p</i> -CH ₃ O	4.64(0.915)	1.95(0.998)
H	4.60(0.926)	1.52(0.999)
<i>p</i> -Cl	4.51(0.938)	1.41(0.998)
<i>p</i> -NO ₂	4.23(0.947)	1.14(0.999)

^aThe pK_a values (Pyr=19.58, PIP=18.92, DEA=18.75, TEA=18.46) in acetonitrile are taken from ref. 15(b);

^bThe pK_a values in water.

결합형성이 거의 완전히 진행되어 있으므로 기질의 치환기 변화에 영향을 적게 받기 때문이며 이탈기의 해리는 비교적 덜 진행되어 있어 기질의 치환기 변화에 영향을 많이 받기 때문이라 생각되어진다.

Brönsted β 값은 결합 형성과 해리를 반정량적으로 해석할 수 있으며¹⁶ 이를 이용해 M-O-F-J diagram으로 나타내면 Fig. 2와 같다. 기질의 치환기가 H인 경우 β_{Nu} 가 4.60이고 β_{lg} 는 1.52이므로 기질과 친핵체 사이의 결합은 크게 진행되어 있으며 이탈기는 비교적 덜 해리되어 있으므로 전이상태(혹은, 중간체)의 위치는 Fig. 2의 A에 해당된다. 기질의 치환기가 *p*-NO₂로 변하여 전자받기력이 증가하면 β_{Nu} 는 4.23으로, β_{lg} 는 1.14로 각각 감소하게 되므로 친핵체에 의한 결합 형성이나 이탈기의 해리가 덜 진행되며 β_{Nu} 의 상대적 감소가 β_{lg} 의 상대적 감소비보다 작으므로 기질과 이탈기 사이의 결합해리에 더

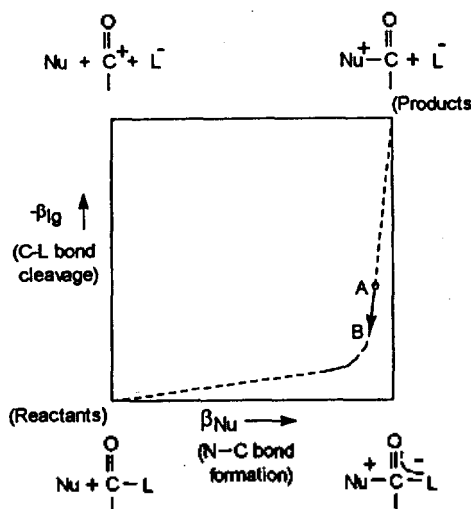


Fig. 2. Energy diagram based on structure-reactivity correlation for the reaction of aryl substituted benzoates with amines. The energy contours are not shown.

크게 영향을 미치므로 전이상태(혹은, 중간체)의 위치는 B쪽으로 이동하게 될 것이다.

이상의 결과를 정리해 보면 다음과 같다. 1) Hammett 도식 결과(Table 2) ρ_x 값($\rho_x=2.39\sim 4.09$)이 ρ_z 값($\rho_z=0.79\sim 2.92$)보다 크나 기질의 치환기가 전자주계에서 전자받계 기로 변하면 ρ_x 값이 감소하며 에트로피 변화 또한 음으로 증가하므로 친핵체의 공격에 의한 음하전 밀도의 변화는 기질과 이탈기의 반응 중심 사이에 비편재되어 있다. 2) Brönsted 관계를 고찰한 결과(Table 5) β_{Nu} 값이 β_{lg} 값보다 크므로 친핵체와 기질 사이의 결합형성이 이탈기의

결합해리보다 크게 진행되어 있는 tight한 전이상태 (혹은, 중간체)를 형성한다. 3) M-O-F-J의 결과로 보아 친핵체와 기질의 결합형성은 거의 완전하며 이탈기의 해리는 거의 이루어지지 않았다. 따라서 본 반응은 S_N path로 진행됨을 알 수 있다.

본 연구는 한국과학재단 '92 목적기초 과제연구 (921-0300-032-2) 및 '94 한·일 공동연구, 경북대 학술연구비의 지원에 의해 수행되었습니다.

인 용 문 헌

1. Ingold, C. K. *Structure and mechanism in Organic Chemistry*, 2nd Ed.; Cornell Univ. Press: N. Y., U. S. A., 1969; pp 418~610.
2. (a) Winey, D. A.; Thornton, E. R. *J. Amer. Chem. Soc.* **1962**, *97*, 3102. (b) Thornton, E. R. *J. Amer. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2915.
3. (a) Jencks, W. P.; Gilchrist, M. *J. Amer. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2622. (b) Jencks, D. A.; Jencks, W. P. *J. Amer. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7948.
4. More O'Ferrall, R. A. *J. Chem. Soc. (B)*. **1970**, 274.
5. Hammond, G. S. *J. Amer. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 334.
6. Kim, H. J.; Hynes, J. T. *J. Amer. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10508.
7. Dubois, J. E.; Ruasse, M. F.; Argile, A. *J. Amer. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4840.
8. Hammett, L. P. *J. Amer. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 96.
9. (a) Brønsted, J. N.; Pedersen, K. J. *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 185. (b) Jencks, D. A.; Jencks, W. P. *J. Amer. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2915. (c) Buncl, E.; Um, I. H.; Hoz, S. *J. Amer. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 971.
10. Yoh, S. D. Ph.D Dissertation, Osaka Univ., 1973.
11. (a) Yoh, S. D. *J. Korean Chem. Soc.* **1975**, *19*, 240. (b) Yoh, S. D.; Tsuno, Y.; Fujio, M.; Sawada, M.; Yukawa, Y. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1988**, 1. (c) Yoh, S. D.; Tsuno, Y.; Fujio, M.; Sawada, M.; Yukawa, Y. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1989**, 7. (d) Yoh, S. D.; Cheong, D. Y.; Tsuno, Y.; Sawada, M. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1993**, *14*, 531.
12. (a) Lee, I. and Sohn, S. C. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1988**, 1055. (b) Lee, I.; Lee, W. H.; Lee, H. W. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4682. (c) Lee, I.; Koh, H. J.; Sohn, D. S.; Lee, B. C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1991**, 1741.
13. (a) Hoffman, R. V.; Shankweiler, J. M. *J. Amer. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5536. (b) Hoffman, R. V.; Belfoure, E. L. *J. Amer. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2183. (c) Jencks, W. P. *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 705. (d) Harris, J. M.; Shafer, S. G.; Moffatt, J. R.; Becker, A. R. *J. Amer. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3295.
14. (a) Bruice, T. C.; Donzel, A.; Hoffman, R. W.; Butler, A. R. *J. Amer. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2106. (b) Menger, F. M.; Smith, J. H. *J. Amer. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5346.
15. (a) Menger, F. M.; Smith, J. H. *J. Amer. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3824. (b) Coetzee, J. F.; Padmanabhan, G. R. *J. Amer. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 5005.
16. (a) Hoffman, R. V.; Belfoure, E. L. *J. Amer. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2183. (b) Hoffman, R. V.; Shankweiler, J. M. *J. Amer. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5536.