

탄산칼륨 존재하에서 사염화규소를 이용한 알코올의 염소화반응

河東秀* · 金亨愛

順天大學校 自然科學大學 化學科

(1997. 6. 17 접수)

Chlorination of Alcohols Using Potassium Carbonate and Silicon Tetrachloride

Dong Soo Ha* and Hyeung Ae Kim

Department of Chemistry, Sunchon National University, Suncheon, Cheonnam 540-742, Korea

(Received June 17, 1997)

요 약. 탄산칼륨 존재하에서 사염화규소는 1차, 2차, 3차 및 벤질알코올 유도체 뿐 만 아니라 시클로헥산올과 같은 고리형 알코올, 알릴 알코올등의 염소화반응에 효과적임을 알 수 있었다. 탄산칼륨이 사염화규소의 반응성이 큰 규소-염소 결합과 반응하여 생성될 수 있는 불안정한 중간체인 Trichlorosilyloxy carbonylchloride 혹은 최종적으로 평형농도 만큼 소량씩 생성되리라 예상되는 Phosgene은 모두 반응메카니즘적으로 알코올의 염소화반응에 관여할 수 있음을 알았다.

ABSTRACT. Potassium carbonate reacts with silicon tetrachloride to form trichlorosilyloxy carbonylchloride which reacts subsequently with another molecule of silicon tetrachloride leading to phosgene eventually in chlorinated solvents. This *in situ* generated trichlorosilyloxy carbonylchloride or phosgene were found to be very effective for the chlorination of a wide variety of alcohols to the corresponding chlorides. Primary, secondary and benzylic alcohols were converted into corresponding chlorides when treated with silicon tetrachloride in the presence of potassium carbonate at room temperature.

서 론

유기합성의 주요한 대상의 하나는 한 작용기를 다른 작용기로 변환시키는 것이다. 유기실란을 유기작용기 변환반응에 이용하는 방법의 대부분은 가장 간단한 염화트리메틸실란과 무기염 혹은 금속산화물을 용액내에서 반응시키거나 염화트리메틸실란보다 반응성이 큰 트리메틸실릴 할로젠화물 혹은 유사할로젠화물을 용액중에서 *in situ*로 합성하여 사용하는 것이다.^{1,2} 이들 화합물의 경우에 대부분 아주 불안정하고 반응성이 커서 용액중에서 평형농도로 아주 소량씩 생성되어 각기 독특한 유기변환 반응에 이용되기도 한다. 유기실란 특히 트리메틸실릴기를 이용한 유기작용기의 변환반응은 1960년대 이후 활발히 이루어져 반응하기 어려운 많은 고전적 유기반응들을 손쉽게 해결 하였으며, 이 분야에 대한 화학자들의 연구가 활발히 진행되고 있다.^{1,2}

유기실란을 이용한 작용기 변환반응은 유기실란 단독으로 행할 수 있는 경우도 있으나 대부분의 경우 무기화합물 특히 금속 혹은 비금속의 무기염들을 함께 사용하게 된다.³ 이러한 무기염들의 경우에 대부분 유기용매에 대한 용해도가 낮고 기체인 경우도 있어 수송, 조작상의 여러 어려운 문제들을 만나게 된다. 또한 산소산의 경우 황산, 질산 등의 몇몇 산을 제외하고는 매우 불안정 하여 이 산들의 알칼리 금속염이나 암모늄염등과 같이 반응시켜 *in situ*로 반응성이 크고 불안정한 산을 만들어 사용하는 경우도 있다. 예로써 크롬산($\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, AcOH),⁴ 아질산(NaNO_2/HCl),⁵ 염소산($\text{KClO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$),⁶ 과망간산($\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$)⁷ 등 산과 함께 사용하여 유기작용기 변환반응에 사용하는 무기염의 수는 헤아릴 수 없이 많다.

무기염들이 유기용매에 대한 용해도가 매우 낮아

서 조작상의 어려움이 수반될 경우에는 다음의 몇가지 방법으로 해결될 수 있다. 첫째로 염화트리메틸실란보다 반응성이 큰 트리메틸실릴기의 공여체를 사용하는 방법등이다. 예로써 요오드화트리메틸실란은 $\text{TMSCl/NaI/CH}_3\text{CN}$,⁸ 브롬화트리메틸실란은 TMSCl/LiBr ,⁹ 헥사메틸디실티안은 $\text{TMSCl/Li}_2\text{S}$,¹⁰ 시아노트리메틸실란은 TMSCl/NaCN ¹⁰을 사용함으로써 값 비싸고 합성하기 어려운 트리메틸실릴 유도체들을 간편하게 만들어서 사용하고 있으며, 대부분의 경우 이들 시약은 알코올이나 카르보닐 화합물의 O-실릴화 반응에 사용되고 있다. 둘째는 CH_3CN , DMF 등의 극성이 큰 용매를 사용하는 방법이 있고 셋째는 Phase transfer catalysts(PTC)를 사용하는 방법, 넷째로 LiI , Li_2S , LiCN 등의 유기용매에 용해도가 큰 염을 사용하는 방법등이 있다.

일반적으로 트리메틸실릴기는 양성자와 유사하게 취급될 수 있다.¹ 즉, 가장 간단한 유기실란의 하나인 염화트리메틸실란은 염산의 성질과 유사하다고 하겠다. 유기작용기 변환반응에서 염화트리메틸실란 등의 유기실란의 이용은 당량 혹은 촉매량의 무기화합물의 존재를 필요로 한다. 그 방법의 하나로서 무기화합물을 유기실란의 규소-헥테로원자 결합에 삽입시켜 그 무기화합물의 원래 성질을 유지하면서 유기용매에 대한 용해도 문제를 해결하고 반응성을 증가시키고 선택성을 좋게하는 방법이 많이 사용되고 있다.¹¹ 이렇게 함으로써 양성자산 자체를 사용하여 수용액 속에서 반응할 때 나타날 수 있는 여러 부반응 및 선택성의 감소등의 단점들을 방지할 수 있는 잇점이 있다.

삼산화황(Sulfur trioxide, SO_3)은 염화트리메틸실란 등의 반응성이 큰 유기실란의 규소-헥테로 원자결합에의 삽입반응이 일어나는 것으로 알려져 있다.¹¹ 또, 삼산화황과 그 분자구조가 유사한 삼산화크롬(Chromium trioxide, 크롬산무수물, Chromic anhydride, CrO_3)은 헥사메틸디실록산(TMS-O-TMS)의 규소-산소결합에 삽입하여 비교적 안정한 Bistrimethylsilylchromate(BTSC, $\text{TMS-OCrO}_3\text{-TMS}$)를 생성함이 알려져 있다.¹² 이렇게 생성된 Bistrimethylsilylchromate는 알코올을 비롯한 여러 유기 화합물의 산화반응에 효과적으로 작용함이 보고되어 있다.¹³

X-선 분석결과 실제로 선형 고분자 형태의 구조를 가지고 있는 삼산화크롬은 염화트리메틸실란과의 삽

입반응¹³에서 일차적으로 삼산화크롬의 산소원자의 비공유전자에 의한 친핵성 공격이 일어나서 반응성이 큰 규소-염소원자 사이로 삼산화크롬의 삽입이 일어난 후 불안정한 삽입생성물 Trimethylsilyl chlorochromate(TSCC, $\text{TMSOCrO}_2\text{Cl}$)가 평형도로 일시적으로 생성된 후에 용액중에 존재하는 과량의 염화트리메틸실란과 반응하여 더 분해되어 Polychromium(VI) oxodichloride가 생성되고 계속하여 염화트리메틸실란과 반응하여 궁극적으로 강력한 산화제인 Chromyl chloride(CrO_2Cl_2)형태의 화합물과 매우 안정한 유기실란의 하나인 헥사메틸디실록산을 생성하는 것으로 알려져 있다.¹³ 이산화셀레늄(Selenium dioxide, SeO_2)의 경우에도 염화트리메틸실란과의 삽입반응에서 Selenium(IV) oxodichloride를 생성하고 이렇게 생성된 화학종들은 *in situ*로 각각 알코올, 올레핀 및 슬라이드등과 반응하여 선택적인 할로겐화가 가능함이 알려져 있다.¹⁴

할로겐화반응은 유기화학에서 가장 중요한 작용기변환반응의 하나로서 염화수소, thionyl chloride¹⁵와 삼염화인¹⁶은 가장 널리 사용되는 고전적인알코올의 할로겐화시약이다. 최근에는 할로실란이 알코올 등의 할로겐화반응에 유용하게 사용될 수 있음이 알려져 있다. 유기실란 중에서 요오드화트리메틸실란 등의 반응성이 큰 할로트리메틸실란을 사용하는 방법등이 알려져 있다.¹⁷ 요오드화트리메틸실란과 같은 반응성이 큰 유기실란은 알코올과 반응하여 온화한 반응조건하에서 요오드화가 가능함이 알려져 있다.¹⁷ 반응성이 비교적 작은 브롬화트리메틸실란의 경우에 보다 높은 온도에서 브롬화가 가능하다.¹⁸

사염화규소의 경우에는 높은 온도에서 촉매의 사용없이 여러가지 알코올의 염소화반응이 가능함이 알려져 있다.^{19,20} 염화트리메틸실란의 경우에 단독으로 염소화반응에 이용된 예는 거의 문헌에 보고된 바가 없고 이산화셀레늄,¹⁴ 삼염화비스무트²⁰와 같은 촉매 존재하에서 염화트리메틸실란을 유기화합물의 염소화 반응에 이용한 예는 몇 가지가 보고되어 있다.^{20,21} 이산화망간과 염화트리메틸실란을 이용한 유기변환반응은 여러 가지 올레핀의 염소화반응, 디엔의 염소화반응, 아세탈의 염소화반응 및 셀룰로오스를 함유하는 케톤의 염소화반응 등에 이용된 예가 알려져 있다.²²

본 연구에서는 탄산칼륨 존재하에서 보다 반응성

이 큰 사염화규소 등의 유기실란 유도체들을 사용하여 벤질알코올 유도체를 비롯한 여러가지 일차, 이차, 삼차알코올 및 알릴 알코올 등과의 염소화반응을 연구하였다. 탄산칼륨과 사염화규소의 반응에서 *in situ*로 얻어지는 불안정하고 반응성이 큰 화학종은 여러가지 유기작용기의 염소화반응에 사용가능하다고 본다. 즉, 위의 반응에서 염소화 화학종을 평형농도로 소량씩 얻어 여러가지 알코올의 염소화 반응에 광범위하게 이용하였다.

실 험

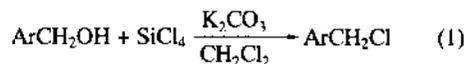
시약 및 기기. 모든 반응은 잘 건조된 유리기구를 사용하였으며 질소기류하에서 행하였다. 염화트리메틸실란(Fluka), 사염화규소(Aldrich), 및 탄산칼륨(Aldrich)은 시판제품을 그대로 사용하였다. 여러가지 알코올(Aldrich, Fluka, 및 Junsei)류도 그대로 사용하였으며, 디클로로메탄, 사염화탄소등의 할로젠화용매는 Duksan 제품을 사용하였고 열화칼슘을 사용하여 정제한 후 사용하였다. ^1H NMR스펙트럼은 Hitach R-1200 60MHz Spectrometer를 사용하였고 1% 사메틸규소를 포함하는 사염화탄소를 용매로 사용하였다. 화학적이동은 사메틸규소를 내부표준물질로하여 ppm 단위로 표시하였다. Preparative thin layer chromatography(PLC)는 20×20 cm Precoated Merck Kieselgel 60 F254를 사용하였고 Column chromatographic separation은 Merck Kieselgel 60(70-230 mesh, ASTM)을 사용하였다.

탄산칼륨 존재하에서 사염화규소를 이용한 알코올의 염소화반응. 벤질알코올의 반응에 대해서 대표적으로 설명하였다. 잘 건조된 100 ml 이구플라스크에 환류냉각기와 Oil bubbler를 장치하고 0.02 mole 의 사염화규소와 0.01 mole 의 탄산칼륨을 15 ml의 디클로로메탄에 Suspension시킨다. 여기에 0.01 mole의 벤질알코올 5 ml를 디클로로메탄에 묽혀서 천천히 Dropping한다. 반응혼합물을 1시간 동안 실온에서 반응시킨 후 반응혼합물을 TLC(전개용매: 디클로로메탄/사염화탄소)와 NMR 스펙트럼에 의하여 반응종결을 확인하였다. 반응혼합물의 TLC와 NMR 스펙트럼에서 벤질알코올이 완전히 대응하는 염화벤질로 변환되었음을 보여 주었다. 반응혼합물을 실리카겔(70-230 mesh ASTM)을 사용하여 여과하고 용매인 디클로로메탄은 회전식 진공증발기를 사용하여 완전히

증발시켰다. 최종생성물은 Authentic NMR스펙트럼(Aldrich Library of NMR Spectra)과의 비교에 의하여 확인 하였다.

결과 및 고찰

본 연구에서는 탄산칼륨과 사염화규소를 반응시켜 얻어지는 화학종을 염소화 반응에 이용하기 위해 우선 벤질알코올을 사용하여 시험해 본 결과 좋은 결과를 얻었다. 즉, 상온에서 사염화탄소 혹은 디클로로메탄 속에서 과량의 탄산칼륨과 사염화규소를 20여분간 반응시킨 후에 *in situ*로 벤질알코올을 Dropping하여 1시간 정도 반응시킨 결과 부생성물이 거의 정량적으로 대응하는 염화벤질이 생성됨을 관찰하였다(반응식 1).



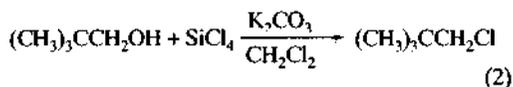
이렇게 탄산칼륨과 사염화규소의 반응에서 *in situ*로 용액중에서 평형농도로 얻어지는 화학종은 1차, 2차 및 벤질알코올 유도체, 알릴알코올등 대부분의 알코올을 대응하는 염화물로 정량적으로 변환시킬 수 있음을 발견하였다. 탄산칼륨과 사염화규소를 이용하여 여러 종류의 알코올들과의 염소화반응의 결과를 Table 1에 요약하였다. 이러한 변환반응은 디클로로메탄, 사염화탄소 등의 용매속에서 거의 정량적으로 잘 일어났다.

대부분의 벤질알코올 유도체 및 1차 알코올들은 모두 효과적으로 대응하는 염화물을 생성하였다. 1-옥탄올등의 1차 알코올들과의 반응에서는 일반적으로 1차 알코올에서 일어나기 쉬운 탄소골격의 재배열반응이나 제거반응등의 경쟁반응에 의한 생성물은 나타나지 않았다. 이렇게 부반응 없이 1차알코올이나 벤질알코올 유도체의 염소화가 정량적으로 일어나는 것은 탄산칼륨과 사염화규소의 반응에서 생성되는 염소화 화학종이 비교적 온화한 염소화시약임을 가정해 볼 수 있다. 재배열 반응을 잘 일으키는 경향을 가지고 있는 네오펜틸알코올은 Thionyl chloride와의 반응에서는 상당량의 재배열반응에 의한 생성물을 형성함이 알려져 있으나¹⁵ 본 연구에서의 반응계에서는 재배열에 의한 생성물은 나타나지 않고 단지 염화네오펜탄만을 생성하였다(반응식 2).

Table 1. Potassium carbonate-based chlorination of alcohols with silicon tetrachloride

Reactants	Reaction Time (min.) ^a	Products	Yield ^b (%)
Benzyl alcohol	60	Benzyl chloride	95
4-Methoxybenzyl alcohol	50	4-Methoxybenzyl chloride	94
4-Methylbenzyl alcohol	70	4-Methylbenzyl chloride	95
1-Octanol	60	1-Chlorooctane	97
Neopentyl alcohol	60	Neopentyl chloride	96
2-Hexanol	70	2-Chlorohexane	94
2-Octanol	60	2-Chlorooctane	95
4-Heptanol	60	4-Chloroheptane	96
Cyclohexanol	70	Chlorocyclohexane	96
Cinnamyl Alcohol	50	Cinnamyl chloride	94
Borneol	50	Bornyl chloride	95
t-Butyl alcohol	60	t-Butyl chloride	96

a: Room temperature. b: Isolated yield

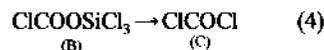
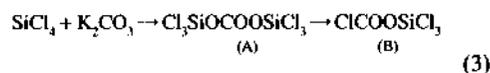


2차 알코올의 경우에도 효과적으로 반응하여 대응하는 염화물을 생성하는 것으로 나타났다. 즉, 2-헥산올, 4-헵탄올 및 2-옥탄올등의 대부분의 2차 알코올이나 시클로헥산올 등의 고리형알코올의 경우도 탄소골격의 재배열반응, 산화반응등의 어떠한 부반응없이 거의 정량적인 수율로 대응하는 염화물을 생성하였다. 일반적으로 2차 알코올은 Thionyl chloride를 사용한 경우에 여러 가지 부반응에 의하여 아주 낮은 수율을 나타내는 것으로 알려져 있다.¹⁵ 그러나, 본 연구에서 2-헥산올은 제거반응 혹은 재배열반응 등의 경쟁반응없이 2-염화헥산을 정량적인 수율로 생성하였다.

일반적으로 3차알코올의 염소화반응은 제거반응등의 부반응이 종종 수반되는 것으로 알려져 있으나¹⁵ 본 연구에서는 정량적으로 대응하는 염화물을 생성하였다. 즉, 3차-부틸알코올은 정량적인 수율로 대응하는 3차-부틸염화물을 생성하였다. trans-Cinnamyl alcohol 등의 알릴알코올의 경우에도 이중결합의 결합절단이나 산화반응 등의 부반응은 일어나지 않고 거의 정량적인 수율로 대응하는 염화물을 생성하였다.

본 연구에서 염소화 반응에 대한 실제적인 염소화 화학종이 무엇인지는 아직도 더 연구해야 할 과제로써 분명하지 않으나 탄산칼륨과 사염화규소와의 반응에서 생성될 수 있는 가능한 화학종을 다음에 도시하였다(화학종 A, B 및 C). 아래의 반응식에서 보

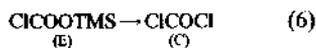
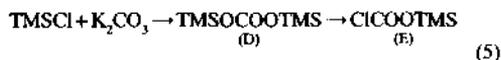
는 것처럼 염소화 화학종은 궁극적으로는 Phosgene(화학종 C)이 생성되어 염소화반응에 작용할 것으로 사료된다(반응식3, 4).



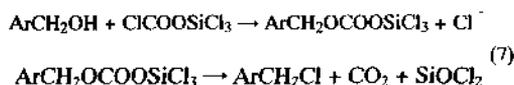
위의 식에서 우선 탄산칼륨의 산소원자의 음전하가 사염화규소의 반응성이 큰 규소-염소결합에의 친핵성 공격이 동시에 두 번 일어나서 Hexachlorodisilyl carbonate(A)라고 명명할 수 있는 화학종(A)가 얻어지고 불안정한 화학종(A)는 계속하여 용액중에 존재하는 과량의 사염화규소와 반응하여 아주 불안정하리라 예상되는 화학종 Trichlorosilyloxy carbonylchloride(B)를 소량씩 평형농도 만큼 생성하리라 예상된다. 한편 Trichlorosilyloxy carbonylchloride(B)는 생성되자마자 용액중에 과량으로 존재하는 사염화규소와 계속해서 반응하여 궁극적으로는 Phosgene(C)를 생성하는 것으로 생각된다.

염화트리메틸실란의 경우에도 역시 아래의 반응식 5,6에서 처럼 탄산칼륨과 반응하여 반응메카니즘적으로 염소화 반응에 관계할 수 있는 화학종 Trimethylsilyloxy carbonylchloride(E) 및 Phosgene(C)를 생성할 수 있다. NMR 스펙트럼에서 삼입생성물의 생성을 뒷받침할 수 있는 양성자의 peak는 관찰되지 않았고 단지 과량의 염화트리메틸실란과 삼입생성물의 분해에 기인하는 헥사메틸디실록산의 양성자

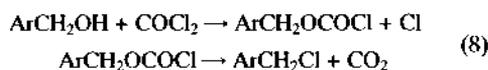
의 peak만 관찰되었다.



이렇게 본 연구에서 실제로 작용할 수 있는 염소화 화학종이 어느 것인지 잘 알 수 없으나 위의 반응에서 생성될 수 있는 화학종(B)일 경우에 합리적인 가능한 반응메카니즘은 다음의 반응식에 의하여 나타낼 수 있다(반응식 7). 즉, 알코올의 산소원자가 Trimethylsilyloxy carbonylchloride(E)의 카르보닐 탄소에 대한 친핵성공격을 한 후 생성되는 불안정한 중간체는 이산화탄소와 Silicon(IV) oxodichloride를 부산물로 생성하고 대응하는 염화물을 주게 된다.



만일 염소화 반응이 이미 그 화학적 반응성²³이 잘 알려져 있는 Phosgene(C)에 의하여 진행된다면 다음의 반응메카니즘을 제시할 수 있다(반응식 8). 우선 알코올 분자의 산소원자가 Phosgene의 카르보닐 탄소를 친핵적으로 공격하여 불안정한 중간체가 얻어지고 이것이 생성물인 염화물과 부산물로서 이산화탄소로 분해된다고 사료된다.



즉, 알코올분자의 산소원자가 Phosgene(C)을 친핵적으로 공격하여 불안정한 중간체가 순간적으로 생성된 후 분해되어 부산물로서 이산화탄소를 생성하고 주생성물로서 대응하는 염화물을 생성하는 것으로 생각된다.

결 론

탄산칼륨 존재하에서 사염화규소는 1차, 2차, 3차 및 벤질알코올 유도체 뿐 만 아니라 시클로hex산올 등의 고리형알코올, 알릴알코올 등의 염소화반응에 효과적으로 작용함을 발견하였다. 탄산칼륨이 사염화규소와 반응하여 생성가능한 불안정한 중간체인 Trichlorosilyloxy carbonylchloride(B)나 최종적으로 생성되리라 예상되는 Phosgene(C)은 모두 반응메카

니즘적으로 알코올의 염소화반응에 작용할 수 있음을 발견하였다. 유기실란을 이용하는 유기작용기의 변환반응은 급속한 발전을 하여 왔으나, 많은 유기 변환반응이 개발가능한 유기실란에 의하여 용이하게 이루어 질 수 있는 잠재력을 가지고 있다. 이 분야에 대한 연구는 실험조건이 어렵지 않고 시약의 제법이 비교적 간편하고 쉬우며 창의성만 있다면 실험 시설, 참고자료 등의 연구여건이 비교적 열악한 조건에서도 충분히 훌륭한 연구결과를 낼 수 있다고 사료된다.

탄산칼륨과 사염화규소를 이용한 본 연구의 반응은 고전적인 알코올의 염소화반응에 비하여 다음과 같은 점에서 몇가지 장점을 가진다. 즉 알코올의 염소화를 위하여 위험한 Phosgene을 직접 사용하지 않고 *in situ*로 용액내에서 만들어 사용함으로써 용이하게 반응을 수행할 수 있고 비교적 값싼 시약을 사용하여 온화한 반응조건하에서 어떤 부반응 없이 반응 후에 Work-up을 위하여 반응혼합물을 실리카겔 등을 사용하여 단순히 여과하고 용매를 증발시켜 비교적 순수한 생성물을 얻을 수 있다는 것이다. 본 연구에서 얻어지리라 예상되는 *in situ* generated chlorinating species를 이용한 여러 유기작용기의 변환반응은 여태까지 고전적인 방법으로 해결하기 어려웠던 여러 유기반응들을 해결하는 데 크게 기여할 것이 기대된다.

본 연구는 1996학년도 순천대학교 대학자재연구비지원에 의하여 수행되었습니다. 대학당국에 깊은 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. Weber, W. P. *Silicon Reagents for Organic Synthesis*; Springer-Verlag: Heidelberg, New York, 1983.
2. Colvin, E. W. *Silicon in Organic Synthesis* Butterworth; London, 1981.
3. Fieser, J. L.; Fieser, M. *Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 1-15, Wiley: New York, see Reagent index.
4. Cainelli, G.; Cardillo, G. *Chromium Oxidation in Organic Chemistry*; Springer-Verlag: New York, 1984.
5. see Ref. 3, Vol. 1, 1097-1101.
6. Harrison, J. J.; Pelegrini, J. P.; Selwitz, C. M. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2169.
7. Wiberg, K. B. *Oxidation in Organic Chemistry*;

- Part A. Academic Press: New York, 1905.
8. Olah, G. A.; Narang, S. C.; Gupta, B. G. B.; Malhorta, R. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1247.
 9. (a) Jung, M. E.; Lyster, M. A. *J. Amer. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 969. (b) Olah, G. A.; Narang, S. C.; Gupta, B. G. B.; Malhorta, R. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1638.
 10. Olah, G. A.; Narang, S. C.; Gupta, B. G. B.; Malhorta, R. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4272.
 11. Borison, S. N.; Voronkov, M. G.; E. Ya. Luderits. *Organosilicon Derivatives of Phosphorous and Sulfur*; Plenum Press: New York-London, 1971; 217-219.
 12. Schmidt, M.; Schmidbaur, H. *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2667.
 13. (a) Lee, J. G.; Ha, D. S.; Lim, H. J. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1987**, *8*, 435. (b) Lee, J. G.; Ha, D. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1988**, *9*, 407. (c) Lee, J. G.; Ha, D. S. *Synthesis* **1988**, *4*, 318. (d) Lee, J. G.; Ha, D. S. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 193. (e) Lee, J. G.; Ha, D. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1989**, *10*, 471. (f) Lee, J. G.; Ha, D. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1991**, *12*, 149.
 14. Lee, J. G.; Kang, K. K. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3634.
 15. Dizey, J. S. *Synthetic Reagent* Wiley: New York, **1974**, *1*, 321.
 16. Patar, S. *The Chemistry of the Hydroxyl Group*; Wiley-Interscience: New York, **1971**, *1*, 454.
 17. (a) Jung, M. E.; Ornstein, P. L. *Tetrahedron Lett.* **1977**, *18*, 2659. (b) Morita, T.; Yosida, S.; Okamoto, H.; Sakurai, H. *Synthesis* **1979**, 379.
 18. Jung, M. E.; Hatfield, G. L. *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 4483.
 19. (a) Gerrard, W.; Kilburn, K. D. *J. Chem. Soc.* **1956**, 1536. (b) Corriu, R. J. P.; Leclercq, D.; Lefevre, P.; Mutin, P. H.; Vioux, A. *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, *146*, 301.
 20. Labrouillere, M. Christophe Le Roux Gas pard-Ioughmone, H. Dubac, J. *Synlett* **1994**, 723.
 21. Lissel, M.; Drechsler, K. *Synthesis* **1983**, 314.
 22. (a) Bellesia, F.; Ghelfi, F.; Ugo M. Pagnoni.; Pinetti, A. *J. Chem. Research(s)* **1989**, 108. (b) Bellesia, F.; Ghelfi, F.; Ugo M. Pagnoni.; Pinetti, A. *Syn. Comm.* **1991**, *21(4)*, 489. (c) Bellesia, F.; Ghelfi, F.; Ugo M. Pagnoni.; Pinetti, A. *Gazzetta Chimica Italiana.* **1991**, *121*, 245. (d) Bellesia, F.; Ghelfi, F.; Grandi, R.; Ugo M. Pagnoni. *J. Chem. Research(s)* **1986**, 426. (e) Bellesia, F.; Boni, M.; Ghelfi, F.; Grandi, R.; Ugo M. Pagnoni.; Pinetti, A. *Tetrahedron* **1992**, *48(22)*, 4579.
 23. Babad, H.; Zeiler, A. G. *Chem. Rev.* **1973**, *73(1)*, 75.