

α -Phenyl-N-*iso*-propylnitron에 대한 Thiourea의 친핵성 첨가반응메카니즘과 그의 반응속도론적 연구

곽천근 · 김조웅 · 박종희 · 이석우 · 이광일*

국립기술품질원 유기화학과
*경기대학교 이과대학 화학과

A Study on the Kinetics and Mechanism of Nucleophilic Addition of Thiourea to α -Phenyl-N-*iso*-propylnitron

Kwak, Chun-Geun · Kim, Jo-Woong · Park, Jong-Heui
Lee, Seok-Woo · Lee, Kwang-II*

Dept. of Organic Chemistry, National Institute of Technology and Quality
**Dept. of Chemistry, Kyonggi University*

(Received Oct., 20, 1997)

I. 서 론

Azomethine N-oxides(보통 nitron이라 함)는 탄소-질소에 쌍극성 이중결합을 가지고 있으며 3가지 공명혼성구조를 가지고 있다.

일반적으로, nitron은 질소 원자에 결합되어 있는 산소원자로 인해 반응성이 크기 때문에 염료, 의약품, 감광제 및 유기합성의 중간체로 널리 사용되고 있다.

Azomethine기는 탄소-질소 이중결합으로 이루어져 있으며 결합길이, 결합에너지 및 쌍극자 능력 값에서 카르보닐기와 탄소-탄소 이중결합의 중간적인 값을 가지고 있으며, 수용액 반응에서도 카르보닐기와 탄소-탄소 이중결합의 반응성에 대해 중간적 성질을 나타낸다. 이러한 nitron의 산소원자에는 친전자성 반응이 그리고 탄소원자에는 친핵성 반응이 일어난다고 알려져 있다¹⁻⁷⁾.

Clark⁸⁾은 N-methyl- α -phenylnitron에 potassium thiocyanide를 반응시킨 다음 첨가 생성물을 분리·확인하였고, 이 첨가 생성물이 염기촉매에

의해 분자간 고리 첨가반응이 일어난다고 보고하였다.

Kim과 Lee⁹⁻¹¹⁾ 등은 α -N-diphenylnitron의 가수분해반응과 cysteine 및 thiophenol의 첨가반응에 관한 연구로부터 산성에서는 히드로늄 이온이, 중성에서는 물분자가, 그리고 염기성에서는 수산화 이온의 공격에 의해 반응이 진행된다는 것을 정량적으로 설명하였다.

Lee와 Kwak¹²⁾ 등은 α -(n-butyl)-N-phenylnitron의 가수분해반응과 sodium thiophenoxide의 첨가반응에 관한 연구로부터 페닐기 대신 부틸기로 치환된 화합물이 같은 pH범위에서 측정된 속도상수 값이 10배 정도 느리다는 것을 정량적으로 설명하였다.

본 연구에서는 Schiff based의 질소원자에 페닐기 대신 *iso*-propyl기가 도입된 α -phenyl-N-*iso*-propylnitron 유도체를 합성하고 thiourea를 첨가 반응시켜 반응속도에 미치는 pH의 영향, 치환기 효과, 일반 염기효과 및 최종 생성물의 확인 등의 결과로부터 이 화합물의 친핵성 첨가반응메카니즘을 반응속도론적으로 규명하고자 한다.

II. 실험

1. 시약 및 기기

N-iso-Propyl-hydroxylamine을 합성하기 위해 사용한 2-nitropropane과 ammonium chloride는 Janssen사제 특급시약을 사용하였으며, α -phenyl-N-iso-propylnitrone의 유도체의 합성에 사용된 benzaldehyde 및 기타 다른 유도체들은 Junsei사제 1급 시약을 사용하였고, 첨가반응물인 thiourea는 Junsei사제 특급시약을 사용하였다.

N-iso-Propyl-hydroxylamine을 합성에 촉매로 사용한 아연분말은 Fluka사제 1급 시약을, 반응용매 및 재결정 용매로 사용한 methanol과 ethanol 등은 Junsei사제 1급 시약을 사용하였다. 합성된 물질을 확인하기 위하여 사용된 기기로는 Ferkin-Elmer FT-IR 및 Varian EM 360형 핵자기 공명분광기를 사용하였고, 반응속도 측정은 Beckman DU-7 자외선 분광기를 사용하였다.

2. α -Phenyl-N-iso-propylnitrone 및 유도체의 합성

1) N-iso-Propyl-hydroxylamine의 합성

Kamm¹³⁾의 합성법에 따라 3구 플라스크에 2-nitropropane 48.5g(0.54mol), ammonium chloride 29.4g(0.55mol) 및 증류수 227mL를 넣고 5~10°C에서 혼합한 후 교반하였다. 이 온도를 유지하면서 아연분말 91.6g을 30~35분에 걸쳐 천천히 첨가한 후 차가운 상태로 여과하여 얻은 여액을 2M-HCl로 중화하여 감압증발시킨 후 아세톤으로 미반응 ammonium chloride를 추출하였다. 이것을 여과하여 얻은 여액을 상온에서 감압증발시켜 백색의 결정을 얻었다. 이것을 에테르로 재결정하였다.

2) α -Phenyl-N-iso-propylnitrone 및 유도체의 합성

Wheeler¹⁴⁾의 합성법에 따라 3구 플라스크에 N-iso-propyl-hydroxylamine 3.56g(0.04mol)을 무수 에탄올 25mL에 용해시키고 40~55°C로 유지하면서 benzaldehyde 5.83g(0.05mol)을 첨가하여 1시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 상온으로 냉각한 후 칼럼크로마토그래피(전개용매 : n-hexane

:메탄올 = 99:1)으로 정제하여 점성이 있는 노란색 액체(수율 78%)의 α -phenyl-N-iso-propylnitrone을 얻었다.

같은 방법으로 benzaldehyde 대신 *p*-bromobenzaldehyde, *p*-methoxybenzaldehyde 및 *p*-methylbenzaldehyde를 N-iso-propyl-hydroxylamine과 반응시켜 각각의 α -phenyl-N-iso-propylnitrone의 유도체를 합성하였다.

3) 분자구조 확인

합성한 α -phenyl-N-iso-propylnitrone 유도체를 ¹H-NMR, IR 및 UV 등의 기기를 이용하여 분석한 결과는 다음과 같다.

α -Phenyl-N-iso-propylnitrone

UV : 294nm

IR(KBr) : 2500~3500cm⁻¹(CH, NH), 1500~1650cm⁻¹(aromatic C=C), 1200~1400cm⁻¹(C=N), 1150~1200cm⁻¹(N-O)

NMR(CDCl₃) : δ 1.5(d, 6H, (CH₃)₂), 4.2~4.3(m, 1H, CH), 7.4~8.3(m, 5H, ArH), 7.7(s, 1H, CH=N)

α -(Bromophenyl)-N-iso-propylnitrone(점성이 있는 노란색 액체 ; 수율 : 72%)

UV : 294.5nm

IR(KBr) : 2500~3500cm⁻¹(CH, NH), 1500~1652cm⁻¹(aromatic C=C), 1200~1400cm⁻¹(C=N), 1150~1200cm⁻¹(N-O), 720cm⁻¹(C-Br)

NMR(CDCl₃) : δ 1.5~2.0(d, 6H, (CH₃)₂), 3.6~4.4(m, 1H, CH), 7.3~9.2(m, 5H, ArH), 7.6(s, 1H, CH=N)

α -(Methylphenyl)-N-iso-propylnitrone(점성이 있는 노란색 액체 ; 수율 : 75%)

UV : 291.5nm

IR(KBr) : 2500~3500cm⁻¹(CH, NH), 1500~1625cm⁻¹(aromatic C=C), 1200~1400cm⁻¹(C=N), 1150~1200cm⁻¹(N-O), 780cm⁻¹(aromatic C-C)

NMR(CDCl₃) : δ 1.4~1.9(d, 6H, (CH₃)₂), 2.5(s, 3H, Ar-CH₃), 3.6~4.4(m, 1H, CH), 7.2~9.9(m, 4H, ArH), 7.4(s, 1H, CH=N),

α -(Methoxyphenyl)-N-iso-propylnitrone(점성이

있는 노란색 액체 ; 수율 : 77%)

UV : 298.8nm

IR(KBr) : 2500~3500 cm^{-1} (CH, NH), 1500~1625 cm^{-1} (aromatic C=C), 1200~1400 cm^{-1} (C=N), 1150~1200 cm^{-1} (N-O), 800~820 cm^{-1} (aromatic C-C), 900~1100 cm^{-1} (C-O)

NMR(CDCl_3) : δ 1.3~1.8(d, 6H, $(\text{CH}_3)_2$), 3.5(s, 3H, Ar-OCH₃), 3.6~4.3(m, 1H, CH), 7.3~9.0(m, 4H, ArH), 7.4(s, 1H, CH=N)

3. α -Phenyl-N-iso-propylnitrone에 대한 친핵성 첨가반응 생성물의 확인

α -Phenyl-N-iso-propylnitrone 1.5g을 메탄올에 용해시키고 혼탁하지 않을 때까지 증류수를 가하고 실험조건과 동일하게 염화나트륨을 가하여 이온 세기가 0.1이 되게 한 후, 용액의 pH가 5.0 및 11.0이 되도록 하고 여기에 thiourea를 가하여 상온에서 3시간 반응시켰다.

반응종료 후 감압하에서 물, 메탄올 및 미반응 thiourea를 제거하고 칼럼크로마토그래피(전개용매 ; n-hexane : methanol=99 : 1)으로 정제하였다. 얻어진 생성물을 분석한 결과는 다음과 같다.

IR(KBr) : 2500~3500 cm^{-1} (C, NH), 1500~1625 cm^{-1} (aromatic C=C), 1200~1400 cm^{-1} (C=N), 1150~1200 cm^{-1} (N-O), 900~1100 cm^{-1} ~800~820 cm^{-1} (aromatic C-C)

NMR(CDCl_3) : δ 1.3~1.8(d, 6H, $(\text{CH}_3)_2$), 4.18~4.3(m, 1H, N-CH), 7.3~7.7(m, 5H, ArH), 8.4(s, 2H, NH₂), 8.4(s, 1H, NH)

4. 반응속도의 측정

친핵성 첨가반응 속도측정에 사용된 용액은 pH 3.0 이하에서는 HCl을, pH 4.0~6.0에서는 acetate 완충용액을, pH 7.0에서는 phosphate 완충용액을, pH 8.0~10.0에서는 boric acid-NaOH 완충용액을 그리고 pH 11.0 이상에서는 NaOH을 사용하였다. 모든 완충용액은 염화나트륨을 가하여 이온강도가 0.1이 되도록 하였다. 100mL 메스플라스크에 98mL의 완충용액을 넣고, 25 $^{\circ}\text{C}$ 로 조절된 항온조에 담그어 온도 평형이 이루어지게 한 다음 α -phenyl-

N-iso-propylnitrone유도체 및 thiourea 용액을 각각 1mL씩 넣고, 각 유도체들의 최대 흡수파장에서 시간에 따른 nitrone의 흡광도 변화 즉 농도변화를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 반응차수의 확인

본 반응이 몇차반응인가를 확인하기 위하여 시간에 따른 α -phenyl-N-iso-propylnitrone의 농도변화를 이차반응 속도식에 대입하여 직접 구한 반응속도 상수와 thiourea의 농도를 변화시켜 가며 유사한 일차반응식에서 간접적으로 구한 반응속도 상수를 비교하여 보았다.

Table 1. The rate constants for the addition reaction of thiourea to α -phenyl-N-iso-propylnitrone at various pH and 25 $^{\circ}\text{C}$

Buffer solution	pH	k(sec ⁻¹)	
		Observed	Calculated
HCl	0.5	7.102 $\times 10^{-1}$	7.160 $\times 10^{-1}$
	1.0	2.104 $\times 10^{-1}$	1.190 $\times 10^{-1}$
	1.5	7.352 $\times 10^{-2}$	7.248 $\times 10^{-2}$
	2.0	2.742 $\times 10^{-2}$	2.750 $\times 10^{-2}$
	2.5	1.107 $\times 10^{-3}$	1.095 $\times 10^{-3}$
	3.0	8.502 $\times 10^{-3}$	7.620 $\times 10^{-3}$
	3.5	6.152 $\times 10^{-3}$	6.161 $\times 10^{-3}$
HAc + NaAc	4.0	4.992 $\times 10^{-3}$	4.914 $\times 10^{-3}$
	4.5	4.672 $\times 10^{-3}$	4.664 $\times 10^{-3}$
	5.0	4.567 $\times 10^{-3}$	4.521 $\times 10^{-3}$
	5.5	4.552 $\times 10^{-3}$	4.473 $\times 10^{-3}$
	6.0	4.478 $\times 10^{-3}$	4.459 $\times 10^{-3}$
	6.5	4.462 $\times 10^{-3}$	4.459 $\times 10^{-3}$
KH ₂ PO ₄ + K ₂ HPO ₄	7.0	4.452 $\times 10^{-3}$	4.471 $\times 10^{-3}$
	7.5	4.472 $\times 10^{-3}$	4.518 $\times 10^{-3}$
	8.0	4.846 $\times 10^{-3}$	4.656 $\times 10^{-3}$
H ₃ BO ₃ + NaOH	8.5	4.997 $\times 10^{-3}$	5.101 $\times 10^{-3}$
	9.0	6.170 $\times 10^{-3}$	6.155 $\times 10^{-3}$
	9.5	6.552 $\times 10^{-3}$	6.601 $\times 10^{-3}$
	10.0	8.901 $\times 10^{-3}$	8.018 $\times 10^{-3}$
NaOH	10.5	2.672 $\times 10^{-2}$	2.561 $\times 10^{-2}$
	11.0	7.025 $\times 10^{-2}$	7.169 $\times 10^{-2}$
	11.5	1.663 $\times 10^{-1}$	1.651 $\times 10^{-1}$
	12.0	7.124 $\times 10^{-1}$	7.082 $\times 10^{-1}$

한 예로, pH 5.0에서 α -phenyl-N-iso-propyl-nitrone의 농도를 일정하게 하고 thiourea의 농도를 변화시켜 가면서 반응시켜 시간에 따른 α -phenyl-N-iso-propylnitrone의 흡광도 변화를 그려본 결과 전형적인 유사일차반응임을 알았다. 그 기울기 즉 유사일차반응속도 상수를 구하고, 이것을 thiourea의 농도에 대하여 다시 그려보면 직선이 되며 이 직선의 기울기 $k=4.52 \times 10^{-1} (M^{-1}sec^{-1})$ 가 이차반응의 속도 상수가 될 것이다.

한편, α -phenyl-N-iso-propylnitrone과 thiourea의 초기농도($5.0 \times 10^{-5} M$)를 일정하게 하고 흡광도를 시간에 따른 농도변화를 측정하여 직접 구한 이차반응속도 상수는 $k=4.31 \times 10^{-1} (M^{-1}sec^{-1})$ 이 되며 앞의 값과 잘 일치하므로 이 반응이 2차반응임을 알았다.

위와 같은 방법으로 넓은 pH범위에서 α -phenyl-N-iso-propylnitrone과 thiourea의 초기농도를 주어 직접적으로 구한 속도 상수값을 Table 1과 Fig. 1에 나타내었다. Nitrone의 다른 유도체들도 같은 방법으로 첨가 반응속도 상수를 측정하였다.

2. 일반염기효과

친핵성 첨가반응이 일반염기에 의해 촉진되는지

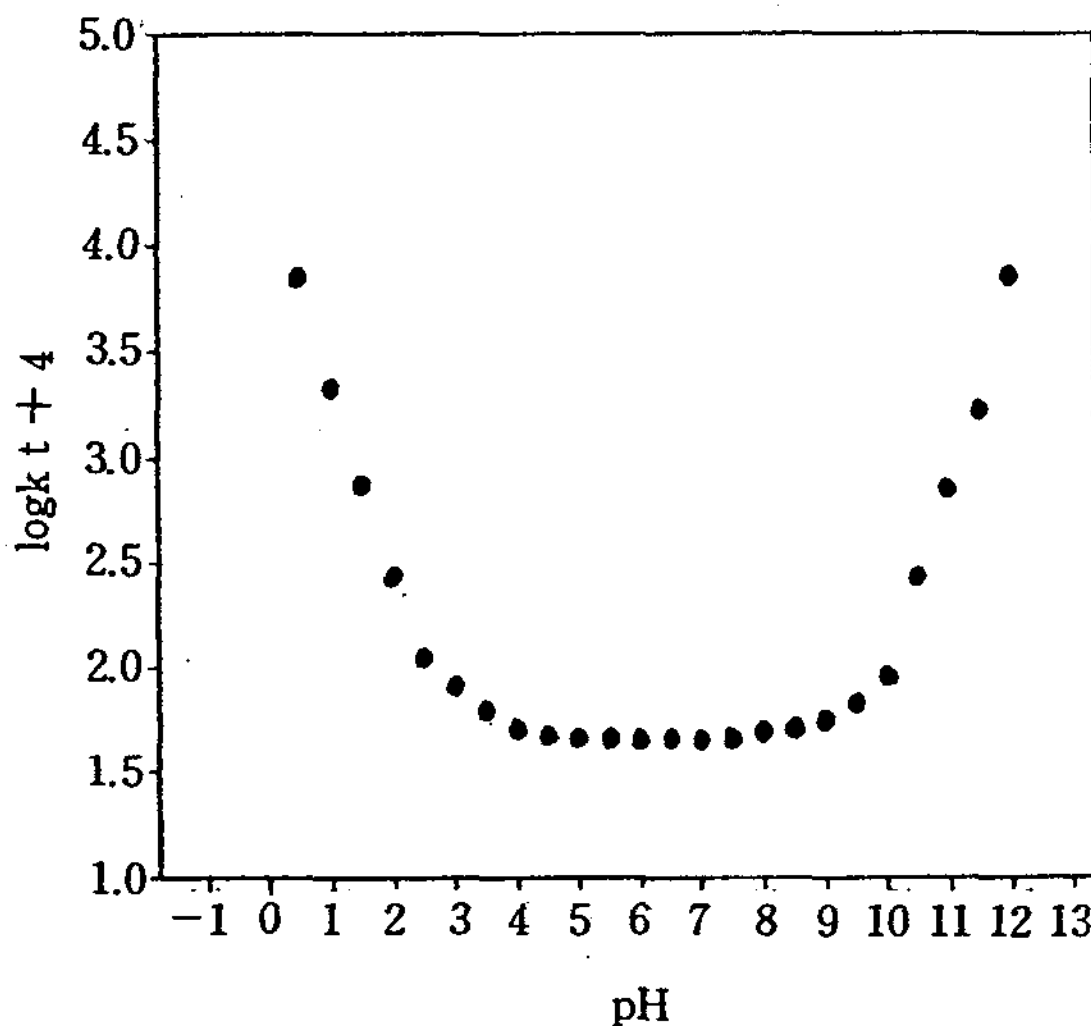


Fig. 1. pH-Rate profile for the addition reaction of thiourea at α -phenyl-N-iso-propylnitrone at 25°C.

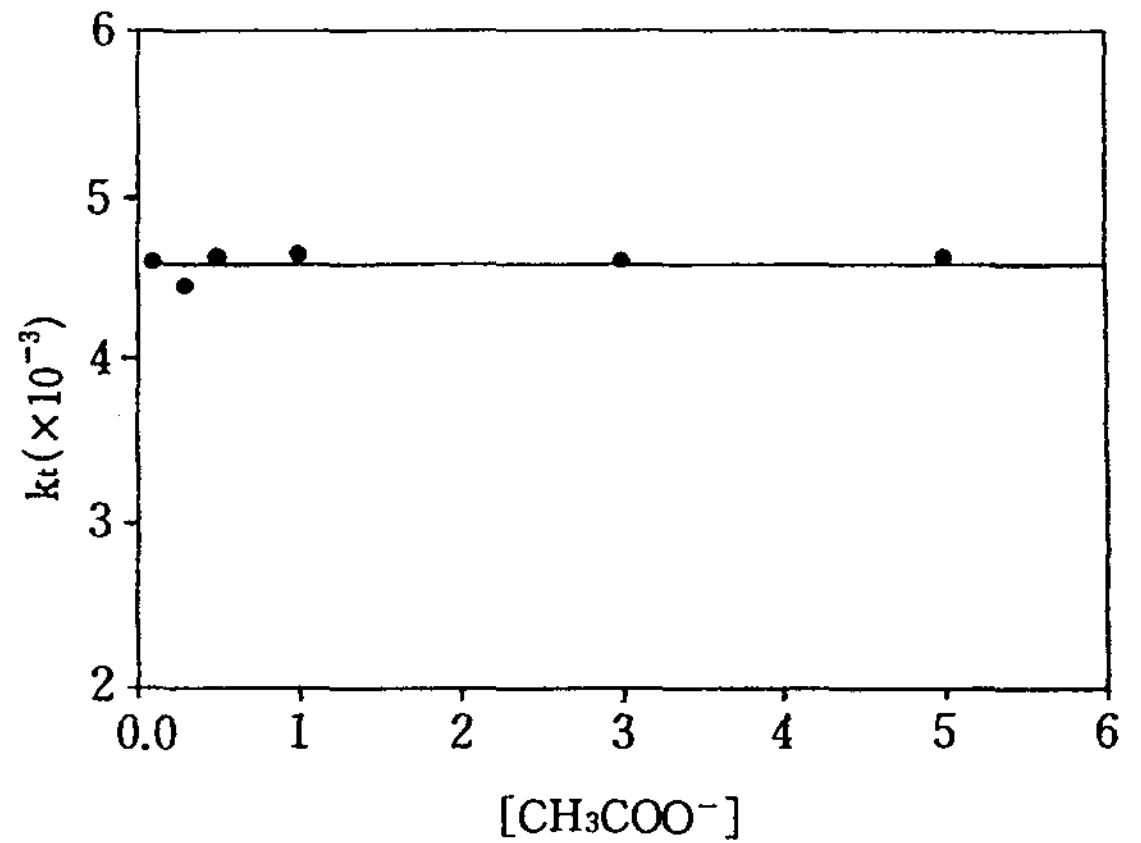


Fig. 2. The plot rate constants vs. concentration of acetate ion at pH 4.78 and 25°C.

를 알아보기 위하여 acetic acid(CH₃COOH)와 sodium acetate(CH₃COONa)의 농도비를 1:1로(pH 4.78) 하여 acetate ion 농도변화에 따른 반응속도 상수를 측정하였다. 그 결과를 Fig. 2에 나타내었으며, 이 결과로부터 α -phenyl-N-iso-propylnitrone에 대한 thiourea의 첨가반응은 일반염기의 농도에 무관함을 알 수 있다.

3. 치환기효과

α -Phenyl-N-iso-propylnitrone 유도체에 대한 thiourea의 친핵성 첨가반응에서 반응속도에 미치는 치환기의 영향을 알아보기 위하여 pH 2.0, 7.0, 11.0에서 각 유도체들의 log k t 값을 Hammett 상수 σ 에 대하여 도식한 결과 Fig. 3과 같이 ρ 값이 각각 0.769, 0.607 및 0.846임을 알았다. 그 결과 $\rho > 0$ 이므로, 이 반응은 전자 끄는기에 의해 촉진됨을 알 수 있었다. pH 11.0에서 ρ 값이 가장 크다는 사실은 염기성에서의 친핵체인 thiourea 음이온이 첨가되는 속도가 thiourea의 속도보다 빠르다는 것을 의미한다.

4. 반응속도식의 유도

α -Phenyl-N-iso-propylnitrone 유도체에 대한 thiourea의 친핵성 첨가반응은 일정한 pH에서 그 속도가 nitrone 농도와 thiourea의 농도에 비례하는 이차반응이었으며, pH에 따른 반응농도 상수의 실험값 k_{obs} 는 Fig. 1과 같이 pH 3.0 이하에서의 허드

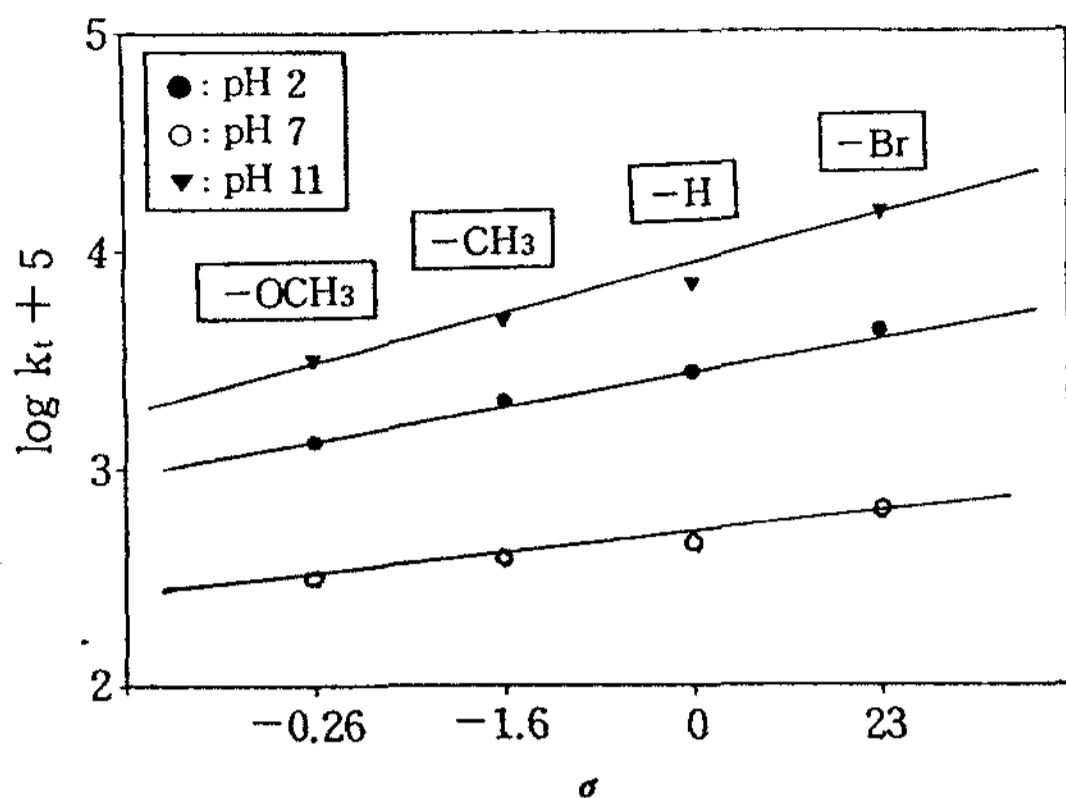


Fig. 3. Hammett plots for the addition reaction of thiourea at α -phenyl-N-iso-propylnitrone derivatives at various pH.

로늄 이온농도에 비례하는 부분과 pH 3.5~10.0 사이에서 pH에 무관하게 거의 일정한 값을 가지는 부분 그리고 pH 10.5 이상에서의 수산화 이온농도에 비례하는 부분으로 구성되어 있다.

따라서 반응속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{Addition rate} = k_t[\text{Nitrone}][\text{TU}] = [k_o + k_{H^+}[\text{H}_3\text{O}^+] + k_{OH^-}[\text{OH}^-]][\text{Nitrone}][\text{TU}]$$

산성에서의 전체 반응속도는 [TU], [H₃O⁺] 및 [Nitrone]에 비례하므로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{Addition rate} = k_{H^+}[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Nitrone}][\text{TU}] \dots\dots\dots (1)$$

[TU]_T는 물속에서 thiourea의 전체량이며 물 속에서 평형을 이루므로

$$k_t = k_{H^+}[\text{H}_3\text{O}^+] \left[1 + \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right] \dots\dots\dots (2)$$

(2)식에 pH 1.0에서의 실험값인 k_{obs} = 2.104 × 10⁻¹ M⁻¹sec⁻¹을 대입하면

$$k_t = 2.104[\text{H}_3\text{O}^+]$$

염기성에서의 전체 반응속도는 [TU], [OH⁻] 및 [Nitrone]에 비례하므로 산성에서와 같은 방법으로

(3)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{Addition rate} = k_{OH^-}[\text{OH}^-][\text{Nitrone}][\text{TU}] \dots\dots\dots (3)$$

$$k_t = k_{H^+}[\text{OH}^-] \left[1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right] \dots\dots\dots (4)$$

pH 11.0에서 실험값인 7.022 × 10⁻² M⁻¹sec⁻¹을 대입하면

$$k_t = 70.22[\text{OH}^-] \left[1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right]$$

또한 중성에서는 거의 일정한 값을 가지므로 pH 7.0에서의 극소수 값인 4.452 × 10⁻³을 취하였다.

전체 반응속도 상수 k_t는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$k_t = 2.104[\text{H}_3\text{O}^+] + 4.452 \times 10^{-3} + 70.22[\text{OH}^-]$$

위 식에서 구한 값들을 Table 1에 나타내었으며 실험치와 계산값이 잘 일치함을 알 수 있었다.

다른 유도체들의 반응 속도식은 아래와 같다.

α -(Bromophenyl)-N-iso-propylnitrone

$$k_t = 2.041[\text{H}_3\text{O}^+] + 6.252 \times 10^{-3} + 71.39[\text{OH}^-]$$

α -(Methylphenyl)-N-iso-propylnitrone

$$k_t = 1.025[\text{H}_3\text{O}^+] + 8.992 \times 10^{-4} + 64.89[\text{OH}^-]$$

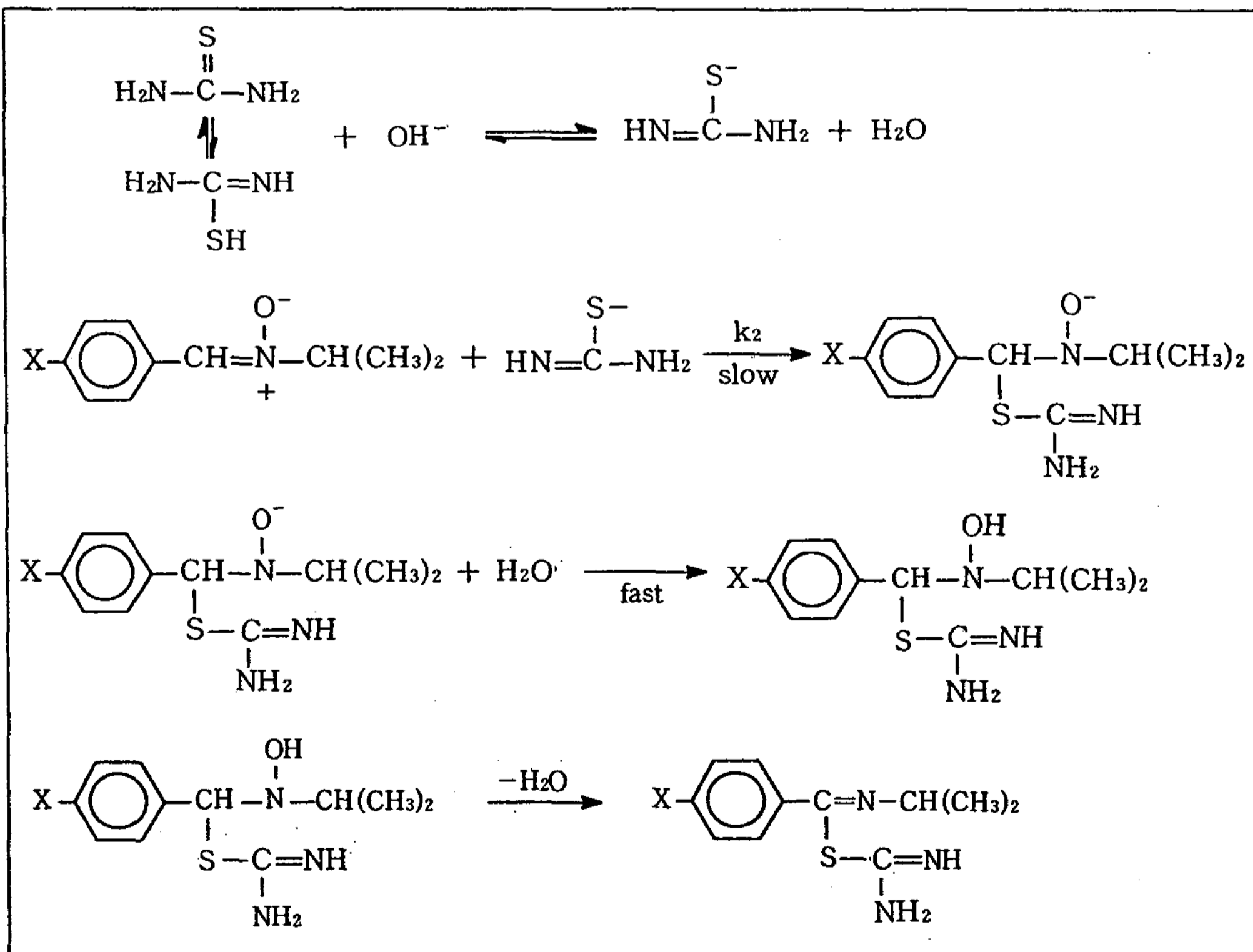
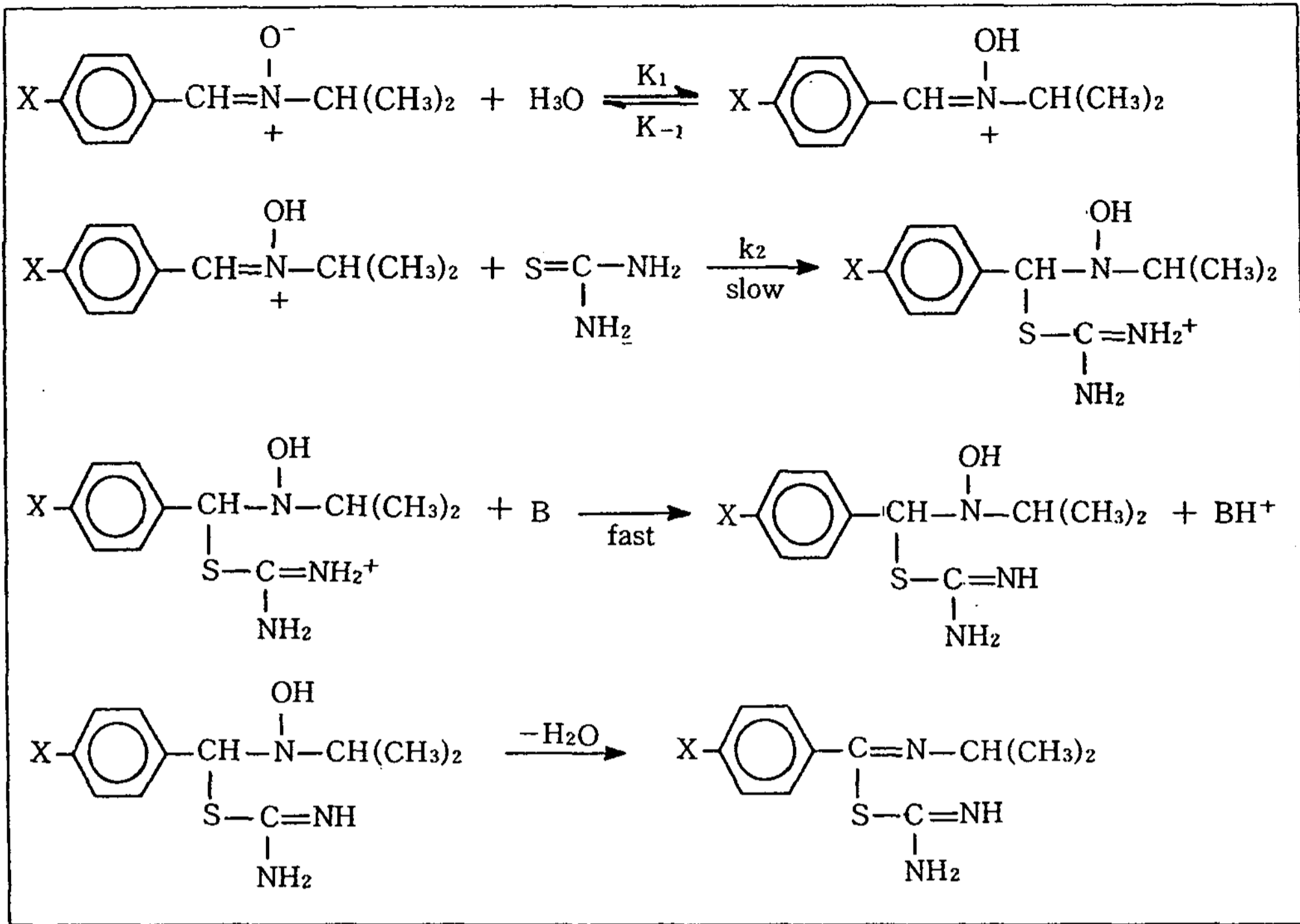
α -(Methoxyphenyl)-N-iso-propylnitrone

$$k_t = 0.810[\text{H}_3\text{O}^+] + 7.355 \times 10^{-3} + 44.47[\text{OH}^-]$$

5. 친핵성 첨가반응 메커니즘

산성에서는 α -phenyl-N-iso-propylnitrone의 산소원자에 양성자가 첨가된 후 중성분자인 Schiff base의 α -탄소를 공격하는 다음과 같은 메커니즘으로 진행된다고 생각된다.

제1단계의 산에 의한 양성자의 첨가는 위의 구조에서 알 수 있듯이 산소원자가 음전하를 띄고 있으므로 선택적이고 신속하게 이루어질 것이며, 제3단계의 일반염기에 의한 양성자 제거는 Fig. 2에서 본 바와 같이 일반염기의 농도에 무관하므로 반응속도 결정단계가 아니다. 그러므로 thiourea가 첨가되는



2단계 반응이 반응속도 결정단계가 되며, 이 반응은 전자끄는기에 의하여 촉진됨을 치환기 효과에서 확인하였다.

중성 영역에서는 thiourea와 thiourea 음이온이 평형상태를 이루어 공존하므로 중성인 thiourea와 thiourea 음이온이 경쟁적으로 첨가된다고 생각할 수 있다. Fig. 1에서 보듯이 중간영역에서는 거의 일정한 값을 가지는데, 이것으로 미루어 보아 경쟁 반응이 일어남을 알 수 있다.

또한 알칼리 영역에서 첨가반응 속도상수 k_1 는 수산화 이온의 농도에 비례하므로 thiourea가 해리된 thiourea 음이온이 α -phenyl-N-iso-propylnitrone에 첨가되어 다음과 같은 메카니즘으로 진행된다고 생각된다.

위 메카니즘에 나타낸 바와 같이 염기성에서는 thiourea 음이온이 주로 존재할 것이며, 이것은 선택적으로 α -탄소원자를 공격한다. 음이온을 가진 산소원자에 양성자가 첨가되는 2단계는 빠르게 진행되므로 2단계는 반응속도 결정단계가 아니다. 이 사실은 직접 히드록시 이온이 공격되는 반응속도 상수인 k_{OH^-} 가 산성에서의 속도상수 k_{H^+} 보다 빠르게 반응함을 보여준 실험결과와 잘 일치한다. 3단계도 역시 빠르게 일어나므로 전체 반응속도를 결정하는 반응속도 결정단계는 thiourea 이온이 첨가되는 1단계이다.

IV. 결 론

N-iso-propyl-hydroxylamine과 benzaldehyde 류(p -Br, p -CH₃, p -OCH₃)를 반응시켜 nitrone 유도체를 합성하여 이들 유도체의 thiourea에 대한 친핵성 첨가반응 속도상수를 구하였고 치환기 효과, 일반염기효과 등을 살펴보고, 그에 따른 반응 메카니즘을 제안하였다.

1. Nitrone 유도체들의 대한 친핵성 첨가반응 속도상수를 측정하여 넓은 pH범위에서 적용 될 수 있는 반응 속도식을 구하였다.

2. 전자 끄는기에 의해 반응속도가 촉진되었다.

반응성은 p -Br > p -H > p -CH₃ > p -OCH₃의 순이었다.

3. 친핵성 첨가반응 속도식과 치환기효과, 일반염기효과 등의 실험결과로부터 nitrone 유도체의 친핵성 첨가반응 메카니즘을 제안하였다.

문 헌

1. Masuis, M.; Suda, K.; Yamauchi, M., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 15, 1955, 1972.
2. Boyland, E.; Nery, R., *J. Chem. Soc.*, 3141, 1963.
3. Cordes, E. H.; Jencks, W. P., *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 832, 1962.
4. Ohmori, H.; Ueda, C., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1437, 1977.
5. Ogata, Y.; Kaawaski, A., *ibid.*, 134, 1975.
6. Masui, M.; Yamauchi, M., *Chem. Comm.*, 312, 1971.
7. Hammer, J.; Maacaluso, A., *Chem. Rev.*, 64, 473, 1964.
8. Clack, N. G.; Cawkill, E., *Tetrahedron Lett.*, 31, 2717, 1975.
9. Kim, T. R.; Lee, K. I., *Bull. Kor. Chem. Soc.*, 12, 273, 1991.
10. Kim, T. R.; Pyun, S. Y.; Han, M. S.; Lee, K. I., *J. Kor. Chem. Soc.*, 35, 258, 1991.
11. Kim, T. R.; Pyun, S. Y.; Lee, K. I., *Bull. Kor. Chem. Soc.*, 12, 234, 1991.
12. Lee, K. I., Lee, S. W.; Kwak, C. G. etc., *J. Kor. Chem. Soc.*, 38, 442, 1994.
13. Kamm, O., *Organic Synthesis, Coll. Vol. 1*, 445, John Willy and Sons, Inc., New York, U.S.A., 1931
14. Wheeler, O. H.; Gore, P. H., *J. Chem. Soc.*, 78, 3363, 1956.