

## 조절전위법 음전극 유기반응을 이용한 아조벤젠 유도체들의 합성

김병효<sup>†</sup> · 최용락 · 김대호 · 한영필 · 백운필\* · 전영무

광운대학교 화학과, \*명지대학교 화학과  
(1999년 8월 13일 접수 : 1999년 9월 2일 채택)

## Synthesis of Azobenzene Derivatives via Controlled Potential Cathodic Electrolysis

Byeong Hyo Kim<sup>†</sup>, Yong Rack Choi, Dae Ho Kim, Rongbi Han, Woonphil Baik\*  
and Young Moo Jun

Department of Chemistry, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

\*Department of Chemistry, Myong Ji University, Kyunggi-do, Korea

(Received August 13, 1999 : Accepted September 2, 1999)

### 초 록

H-형의 분리 셀을 사용하여 중성 및 실온의 온화한 조건에서 조절 전위법 음전극 반응에 의한 nitroarene 화합물들의 환원 짝지음 반응으로 높은 수율의 azobenzene 유도체를 합성하였다. Pb 또는 Pt cathode와 Pt anode를 사용하여 메탄올 용액 하에서 cyclic voltammetry에 근거하여 각 반응의 최적의 반응 조건을 결정한 후 반응을 실행하였으며, 대부분의 경우 환원 짝지음 반응은 치환기의 성질과 위치에 영향을 받지않고 높은 수율로 성공적인 결과를 얻을 수 있었다.

**Abstract :** Using an H-type divided cell, reductive coupling reaction of nitroarene toward azobenzenes in a mild condition was successfully accomplished by the controlled potential cathodic electrolysis reaction. Optimum reaction potential of each reaction was determined based on cyclic voltammetric behavior in methanol solution at Pb or Pt cathode, and Pt anode. In most cases, reductive coupling reactions were successful with excellent yields regardless of the position and the character of the substituents.

**Key words :** Reductive coupling, Nitrobenzenes, Azobenzenes, Controlled potential cathodic electrolysis, Cyclic voltammetry.

### 1. 서 론

방향족 니트로 화합물의 선택적인 환원에 의한 아조 화합물로의 변환 방법에 대한 연구는 아조 화합물의 염료로서의 상업적 유용성 때문에 오랜 기간에 걸쳐 꾸준히 관심의 대상이 되어 왔다.<sup>1-17)</sup> 이러한 환원 반응을 위해 수 많은 환원제가 개발이 되어 왔으나 아조 화합물이 낮은 수율로 얻어지거나 격렬한 반응조건이 필요한 경우가 대부분이었다. 예외적으로 염기성 용액에서 zinc를 썼을 경우 nitrobenzene으로부터 azobenzene이 85%의 수율로 얻어졌음이 보고된 바 있다.<sup>2)</sup> NaAlH<sub>4</sub>,<sup>5)</sup> NaH<sub>2</sub>Al(OCH<sub>3</sub>)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>),<sup>6)</sup> NaBH<sub>4</sub>,<sup>8)</sup> LiAlH<sub>4</sub> 등의 환원제<sup>5-10)</sup>들이 니트로 벤젠의 아조벤젠으로의 환원에 사용되었으나 낮은 반응성이 문제이고, 특히 NaBH<sub>4</sub>의 경우는 상당히 높은 온도가 요구된다. Ethylenediamine을 사용한 환원법 역시 고온에서 반응이 이루어지며 반응 기질에 따라서는 반응이 전혀 일어나지 않는 단점이 있다.<sup>18)</sup> 전기화학적 방법에 의한 합성은 Torri에 의

해 일정전류법으로 단일 셀에서 시도된 바 있으나,<sup>19)</sup> 염기 조건하에서의 반응으로서 염기에 민감한 작용기가 치환된 물질들은 적용이 불가능하고 단일 셀을 사용함으로써 발생하는 반응 조건 조절의 문제점 등의 제약점 때문에 더 이상 발전이 이루어지지 않았다.

본 연구에서는 H-형의 분리 셀을 사용한 환원 전극 반응을 이용한 환원 짝지음 반응에 의해 nitroarene 화합물들을 azobenzene 유도체들로 효율적으로 합성한 결과를 보고하고자 한다.

### 2. 실험

#### 2.1. 시약 및 장치

Azobenzene 유도체 합성에 쓰여진 반응 기질들인 nitrobenzene, 2-nitrotoluene, 3-nitrotoluene, 4-nitrotoluene, 1-chloro-4-nitrobenzene, 4-nitrobenzotrile, 2,2'-dinitrobiphenyl, 2-nitrobiphenyl 등은 Aldrich사에서, 1-bromo-3-nitrobenzene은 Fluka사에서 구입하여 정제과정 없이 사용하였다.

<sup>†</sup>E-mail: bhkim@daisy.kwangwoon.ac.kr

용매로 사용된 CH<sub>3</sub>OH는 수분 제거를 위해 calcium hydride powder를 사용하여 단순 증류 하였다. Thin-layer chromatography는 silica gel 60F<sub>254</sub>를 사용하였으며, 속성 크로마토그래피(flash chromatography)은 70~230 mesh silica gel을 사용하였고, 전개액으로는 hexane과 ethyl acetate를 calcium hydride powder 하에서 단순 증류 한 후 사용하였다.

실험 장치로는 glass frit disk diaphragm으로 분리된 H-형태의 유리 용기를 제작하여 실온에서 반응을 시켰으며 일정한 전압을 걸어주기 위해 Electrosynthesis Co.의 410, 420A, 640 모델 등을 사용하였다. Multimeter는 Lutron Co.의 DM-9080 모델을 사용하였다. 전해질로는 LiClO<sub>4</sub>(99.99% 순도, Aldrich사), 작업 전극과 상대 전극으로는 Pt(foil, 0.05 mm 두께, 99.99% 순도, 25×25 mm, Aldrich사)와 Pb(foil, 1.0 mm 두께, 99.9995% 순도, 25×25 mm, Aldrich사)를 사용하였고, 기준 전극은 Ag/AgCl(EG & G사, KO265)을 사용하여 실험을 하였다. Cyclic voltammetry spectrum은 EG & G사의 Potentiostat/Galvanostat model 273A, NMR spectrum은 <sup>1</sup>H NMR(Bruker Co.) 300 MHz 또는 500 MHz, <sup>13</sup>C NMR(Bruker Co.) 125 MHz에 의해 얻었으며, Infrared spectrum은 205 FT-IR(Nicolet Co.)를 사용하여 얻어냈다. High-resolution mass spectrum은 Jeol JMS-DX 303 mass spectrometer에 의해 얻어졌으며, 생성물의 순도와 수율 결정을 위해 DB-1 capillary column (0.25 mm×30 m) 및 Hitachi D-2500 integrator가 연결된 GC(DS6200, Donam System Co.)를 사용하였다. 또한, 녹는점은 Electrothermal 회사 제품을 사용하여 보정 없이 측정하였다.

## 2.2. Azobenzene 유도체 합성의 일반적인 실험방법

H-형태의 분리 셀에 nitrobenzene 0.103 mL(1 mmole, cathode 쪽)을 넣고 LiClO<sub>4</sub>(16 mmol)를 40 mL의 MeOH에 녹인 용액(0.4 M)을 cathode와 anode쪽에 각각 20 mL씩 넣어 nitrogen gas 하에서 실온에서 교반하였다. Cathode로는 Pt 또는 Pb 전극을 설치하고 anode로는 Pt 전극, 기준 전극으로는 Ag/AgCl 전극을 설치한 후 Cyclic voltammetry(CV)에서 얻어진 데이터를 기준으로 일정 전압을 걸어주며 반응시켰다(반응 종결은 TLC와 coulometer로 확인). MeOH을 evaporator로 증발시킨 후, 10% NaCl 30 mL와 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(40 mL×3회)에 의해 추출한 후, 유기층을 분리하여 무수 MgSO<sub>4</sub>를 넣어 수분을 제거한 다음 용매를 증발 시켰다. 얻어진 혼합물은 속성 크로마토그래피법으로 azobenzene을 분리해 내었으며, 필요한 경우 내부 표준 물질(toluene)을 이용한 GC 수율을 얻었다.

### 2.2.1. Azobenzene

수율 69%(Pb), 95%(Pt), mp 68~70°C. TLC(20% ethyl acetate/hexane) R<sub>f</sub> 0.5; <sup>1</sup>H NMR(500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.93-7.91(m, 4H), 7.52-7.44(m, 6H); GC-MS m/z(rel. intensity) 182 (M<sup>+</sup>, 27).

### 2.2.2. 2,2'-Dimethylazobenzene

수율 35%(Pb), 48%(Pt), mp 53~55°C. TLC(20% ethyl acetate/hexane) R<sub>f</sub> 0.58; <sup>1</sup>H NMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.62-7.59(d, 2H, J = 9Hz), 7.37-7.3(m, 4H), 7.27-7.17(m, 2H), 2.73(s, 6H); GC-MS m/z(rel. intensity) 210 (M<sup>+</sup>, 63).

### 2.2.3. 3,3'-Dimethylazobenzene

수율 69%(Pb), 87%(Pt), mp 52~54°C. TLC(20% ethyl acetate/hexane) R<sub>f</sub> 0.55; <sup>1</sup>H NMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.73-7.71(m, 4H), 7.43-7.37(m, 2H), 7.29-7.24(m, 2H), 2.45(s, 6H); GC-MS m/z(rel. intensity) 210(M<sup>+</sup>, 39).

### 2.2.4. 4,4'-Dimethylazobenzene

수율 58%(Pb), 84%(Pt), mp 143~145°C. TLC(20% ethyl acetate/hexane) R<sub>f</sub> 0.52; <sup>1</sup>H NMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.80(d, 4H, J = 9 Hz), 7.29(d, 4H, J = 9 Hz), 2.42(s, 6H); GC-MS m/z (rel. intensity) 210(M<sup>+</sup>, 39).

### 2.2.5. 3,3'-Dibromoazobenzene

수율 85%(Pb), 100%(Pt), mp 127-130°C. TLC(20% ethyl acetate/hexane) R<sub>f</sub> 0.49; <sup>1</sup>H NMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.04-8.02(m, 2H), 7.88-7.85(m, 2H), 7.62-7.61(m, 2H), 7.42-7.37(m, 2H); GC-MS m/z(rel. intensity) 340(M<sup>+</sup>, 51).

### 2.2.6. 4,4'-Dichloroazobenzene

수율 95%(Pb), 96%(Pt), mp 187-189°C. TLC(20% ethyl acetate/hexane) R<sub>f</sub> 0.61; <sup>1</sup>H NMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.87-7.82(m, 4H), 7.49-7.45(m, 4H); GC-MS m/z(rel. intensity) 250(M<sup>+</sup>, 33).

### 2.2.7. 4,4'-Dicyanoazobenzene

수율 81%(Pb), 15%(Pt), mp 265~268°C. TLC(30% ethyl acetate/hexane) R<sub>f</sub> 0.47; <sup>1</sup>H NMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.03-8.00(m, 4H), 7.85-7.82(m, 4H); GC-MS m/z(rel. intensity) 232 (M<sup>+</sup>, 29).

### 2.2.8. Benzo[c]cinnoline

수율 76%(Pb), 93%(Pt), 156-159°C. TLC(30% ethyl acetate/hexane) R<sub>f</sub> 0.42; mp GC-MS m/z(rel. intensity) 180(M<sup>+</sup>, 83).

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Azobenzene 합성의 최적화

Azobenzene 유도체들을 전기화학적 방법에 의해 합성하기 위한 최적조건을 얻기 위해 nitrobenzene을 반응기질로 하여 LiClO<sub>4</sub>의 농도와 전위값을 바꾸어 가면서 다양한 실험을 시도하였다. 0.1 M LiClO<sub>4</sub>를 전해질로 한 메탄올 용매에서(Pb cathode/Pt anode, H-형 셀) CV 측정에 의해 관찰된 결과 [Nitrobenzene; Pt anode/Pt cathode, 0.2 M LiClO<sub>4</sub>/MeOH, -0.9 V vs. Ag/AgCl, 20 mV/s]를 참조하여 nitrobenzene의 환원전위 근처에서 다양한 반응을 시도하여 최상의 반응조건을 얻어내고자 하였다. 우선 부반응의 가능성을 배제하기 위해 CV에서 관찰된 환원전위보다 낮은 -0.65 V 전위에서 1.1 Faraday/M까지 반응을 진행시킨 결과, azobenzene은 전혀 생성되지 않았고 azoxybenzene만이 42%의 수율로 얻어졌다(Table 1, entry

Table 1. Optimization experiments of the electrolysis of nitrobenzene toward azobenzene

entry	LiClO <sub>4</sub> (M)	Faraday /M	controlled potential (V)	yield (%) <sup>a</sup>	
				1	2
1	0.1	1.1	-0.65	42	0
2	0.1	1.9	-0.65	71	8
3	0.1	3.5	-0.65	54	19
4	0.1	4.0	-0.7	28	43
5	0.1	6.3	-1.0	1	63
6	0.2	7.3	-0.7	48	28
7	0.4	6.5	-0.85	2	69
8	0.4	6.5	-1.0	2	48

<sup>a</sup>GC yield with an internal standard.

1). Azoxybenzene은 nitrobenzene이 azobenzene으로 변환할 때의 중간체로서, 본 반응에서는 전자의 부족으로 인해 azoxybenzene 중간체까지만 반응이 진행된 것으로 판단되어 전자의 공급을 늘린 결과, 점차로 azobenzene의 양이 증가함이 관찰되었다(Table 1, entries 1-4). 환원전위보다 낮은 -0.65 V의 전위에서는 전자의 흐름을 증가시키도 azoxybenzene이 다량 남아 있어 -1.0 V의 좀 더 높은 전위를 적용시켜 본 결과 azobenzene으로의 효과적인 변환을 이루어 낼 수 있었다(Table 1, entry 5). 전해질인 LiClO<sub>4</sub>의 양을 0.4 M까지 증가시켜 전자 이동을 용이하게 함으로써, -0.85 V의 전위에서 약 6e<sup>-</sup>의 전자가 소모되었을 때 69%의 azobenzene을 얻어 낼 수 있었다(Table 1, entry 7). 전위를 -1.0 V까지 증가 시킨 경우에는 오히려 부생성물의 증가로 인해 azobenzene의 수율은 감소함이 관찰되었다(Table 1, entry 8). 이와 같은 결과로 부터 cathode로 Pb, anode로 Pt, 표준 전극을 Ag/AgCl로 사용한 경우 MeOH 용매하에 -0.85 V의 전위값과 0.4 M의 LiClO<sub>4</sub> 전해질을 사용하여 약 6e<sup>-</sup>의 전자가 소모되는 반응 조건이 nitrobenzene의 azobenzene으로의 변환시 가장 최적화된 반응 조건임을 알 수 있었다.

**3.2. Cathode로써 Pb 전극을 사용한 합성의 유용성 조사**

전기 화학적 환원에 의한 조건이 일반적인 azobenzene 유도체의 합성에 이용 가능한 지를 타진하기 위하여 3.1.의 실험에서 얻어진 최적 조건을 이용하여 다양한 치환기를 가진 nitrobenzene의 환원 짝지음 반응을 시도하였다(Table 2). Nitrobenzene 실험에서와 같이 CV 측정에 의해 얻어진 환원전위를 기초로 하여 각 반응기질의 환원전위 근처에서 조절전위법을 사용하여 음전극 반응을 실행하였다. 대부분의 경우 치환기의 성질과 위치에 상관없이 짝지음 반응은 비교적 높은 수율로 성공적인 결과를 얻었다.

3.1.의 실험 결과와 마찬가지로 모든 유도체에 대해서 전해질인 LiClO<sub>4</sub>를 0.1 M 사용한 것보다 0.4 M 사용한 것이 효과적인 전자 이동을 가능하게 하여 상대적으로 짧은 반응시간에

약 6e<sup>-</sup>의 전자를 소비한 후 반응을 종결시킬 수 있었다. Methyl 기가 *m*-, *p*- 위치에 치환된 경우 좋은 수율의 azobenzene이 합성되는 반면, *o*-위치에 methyl기가 치환된 경우는 분자내 입체 장애로 인해 짝지음 반응이 어려워 비교적 낮은 수율을 보였다(Table 2, entry 2). 산 존재하에서의 전기 유기 반응에서 방향족에 치환된 Br이나 Cl 기는 환원반응에 의해 이탈되는 부반응이 일반적이거나, 본 반응 조건에서는 1-bromo-3-nitrobenzene과 1-chloro-4-nitrobenzene과 같은 경우도 Br이나 Cl 기가 이탈된 화합물의 생성 없이 높은 수율로 원하는 azobenzene 유도체들이 합성 되었으며(Table 2, entries 5, 6), 이는 기존의 방법과 비교할 때 괄목할 만한 결과이다. CN 기가 치환된 경우 역시 CN 기의 환원 없이 높은 수율로 원하는 화합물이 얻어졌으며(Table 2, entry 7), 다만 동일한 조건하에서 전자를 더 흘려 주었을 때 수율이 감소하는 것을 볼 수 있었다. 전자 받개로 작용 할 수 있는 nitro 작용기를 두개 가진 2,2'-dinitrobiphenyl을 반응시킨 경우에는 분자내 짝지음 반응에 의해 benzo[c]cinnoline이 높은 수율로 얻어졌다(Table 2, entry 8). 단순 환원반응에 의해 diamine을 생성하지 않고 benzo[c]cinnoline이 합성된 것은 nitro 기가 환원되면서 분자내 짝지음 반응을 효과적으로 일어남을 보여주는 결과로 주목할 만하다. Phenyl기가 치환된 2-nitrobiphenyl의 경우는 2-위치에 methyl기가 치환된 경우보다 더욱 입체 장애를 받기 때문에 짝지음 반응으로 인한 azo 화합물을 발견하지 못하고 단지 낮은 수율의 amine으로 환원된 생성물만을 얻을 수 있었다(Table 2, entry 9).

본 반응조건에서의 전기 화학적 환원에 의한 짝지음 반응은 성공적으로 수행되었으나 반응 전체에서 cathode로 사용한 Pb 전극은 반응이 진행됨에 따라 표면이 산화되어 반응 도중에 계속적인 침전 현상을 보이고 전극의 막이 소모됨에 따라 전극의 재활용에 대한 문제점을 수반 하였다. 따라서 Pb 전극을 대체할 전극의 필요성에 따라 Pt 전극을 사용한 실험이 병행 되었다.

**3.3. Cathode로써 Pt 전극을 사용한 합성의 유용성 조사**

3.2.의 실험들과 유사한 조건하에서 cathode를 Pb 전극에서 Pt 전극으로 바꾸고 Pt cathode 전극에 적합한 환원전위를 선택하기 위해 CV로 환원전위를 측정 한 후, 얻어진 환원전위 범위 근처에서 합성의 최적조건을 찾고자 다양한 실험 조건들을 테스트하였다.

3.2.의 실험 결과에서 LiClO<sub>4</sub>가 0.4 M인 경우가 모든 반응 결과에서 최상의 수율을 보였으므로 본 실험에서도 LiClO<sub>4</sub>의 농도를 0.4 M로 고정시킨 상태에서 각 물질의 환원 전위에 맞추어 반응을 진행 시켰다. 반응 결과는 Table 3에 예시하였다. 모든 경우에서 Pb 전극의 경우보다 Pt 전극의 경우가 수율도 높았으며 반응 중 침전 현상도 발견되지 않았다. 단지, 4-위치에 CN 기가 치환된 경우에만 부생성물의 증가로 인해 Pb 전극에서 보다 현저한 수율 감소를 보였다. 그러나, 전체적으로 볼 때 Table 3의 결과에서 보듯이 azobenzene 유도체들의 합성에 있어서 cathode로써 Pb 전극에 비해 Pt 전극이 유용하다는 사실을 알 수 있었다.

**3.4. Azobenzene 합성의 가능한 메카니즘**

실행된 3.1.에서의 실험 결과에서 볼 수 있듯이, 전자의 공급이 부족한 경우 nitrobenzene에서 azoxybenzene으로의 생성만이 일어나고(Table 1, entry 1), 전자의 공급을 증가 시키면 시킬수록 점점 azobenzene의 양이 증가하여 약 6e<sup>-</sup>의 전자가 가해지면 흔적량의 azoxybenzene만 남고 azobenzene이 주생성물

**Table 2. Electrochemical synthesis of azobenzenes using Pb cathode**

entry	substrate	Faraday /M	controlled potential (V)	yield (%) <sup>a</sup>
1		6.5	-0.85	69
2		7.0	-0.86	35
3		7.1	-1.0	69
4		6.7	-0.95	58
5		6.3	-0.95	85
6		6.3	-0.95	95
7		5.7	-0.9	81
8		10.5	-1.0	76 <sup>b</sup>
9		6.1	-1.0	25 <sup>c</sup>

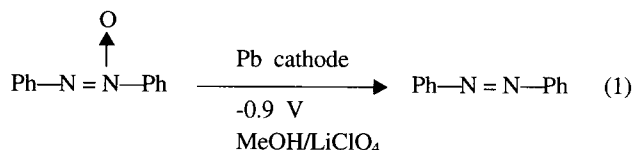
<sup>a</sup>GC yield with an internal standard, <sup>b</sup>Benzo[c]cinnoline, <sup>c</sup>2-Amino-biphenyl.

Table 3. Electrochemical synthesis of azobenzenes using Pt cathode

entry	substate	Faraday /M	controlled potential (V)	yield (%) <sup>a</sup>
1		7.2	-0.75	95
2		6.5	-0.85	48
3		6.2	-0.76	87
4		10.1	-0.90	84
5		11.0	-0.90	99
6		8.2	-0.95	96
7		5.5	-0.85	15
8		12.2	-1.0	93 <sup>b</sup>
9		5.5	-1.0	13 <sup>c</sup>

<sup>a</sup>GC yield with an internal standard, <sup>b</sup>Benzo[c]cinnoline, <sup>c</sup>2-Amino-biphenyl.

로 얻어짐을 볼 수 있었다. 전하량의 증가에 따른 이러한 nitrobenzene의 환원 반응에 의한 azobenzene으로의 변환은 azoxybenzene 중간체를 거친다는 사실을 뒷받침해 준다. 이를 좀 더 확실하게 하기 위해 분리된 azoxybenzene을 초기물질로 하여 -0.9 V에서 반응을 시켜본 결과, 55%의 azobenzene과 극소량의 aminobenzene이 얻어졌다(식 1). 기존의 연구<sup>20</sup>와 본 연구에서 수행된 실험을 근거로 가능한 메카니즘을 Fig. 1에 예시하였다.



Benzo[c]cinnoline 형성의 경우 역시 Fig. 1에 예시한 분자간 짝지음 반응 메카니즘과 유사한 분자내 짝지음 반응에 의해 반응이 진행되는 것으로 보고 있다.

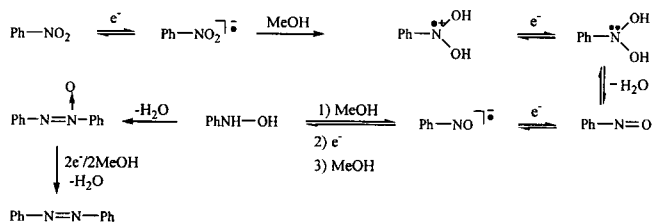


Fig. 1. Plausible mechanism of azobenzene formation in cathodic electrolysis.

## 4. 결 론

본 연구에서는 nitro 기를 가지는 방향족 화합물들의 전기 화학적 환원에 의한 짝지음 및 고리화 반응에 관하여 연구하였다. 일반적 화학 반응에 비해 반응 메카니즘의 연구 뿐만 아니라, 실험 조건의 용이성과 높은 수율의 화합물 생성을 실험적으로 증명하였다. 금속 등의 환원제를 사용하지 않고 실온의 온도 조건 하에서 중성의 온화한 음전극 유기반응에 의해 유용한 화합물을 값싼 전기를 이용해 선택적으로 합성할 수 있다는 점에서 전기유기 화학 반응의 유용성을 제시하였다. 특히, 중성의 온화한 조건에서 전하량의 측정으로 인한 전자의 소비량을 가지적으로 확인하여 메카니즘 연구에 적용할 수 있다는 점은 괄목할 만하다. 실험 결과에서 살펴본 바와 같이 azobenzene 치환체의 합성은 성공적이었으며, 특히 산이나 염기에 민감한 기질의 환원 반응을 수행할 경우 상당히 우수한 방법이 될 것이다.

## 감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단(Non-directed Research Fund, 1996)의 연구비 지원과 광주대학교 1999년도 학술연구비에 의해 진행되었으며, 이에 감사 드립니다.

## 참고문헌

1. K. Tabei and M. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **40**, 1538 (1967).
2. E. Bigelow and D. B. Robinson, "Organic Syntheses", Wiley, New York, Collect Vol. 3, p. 103 (1955).
3. R. F. Nystron and W. J. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3738 (1948).
4. M. J. S. Dewar and R. S. Goldberg, *Tetrahedron Lett.*, 2717 (1966).
5. A. E. Finholt, E. C. Jacobson, A. E. Ogard and P. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 2660 (1937).
6. J. F. Corbett, *Chem. Commun.*, 1257 (1968).
7. M. Meltsner, L. Greenstein, G. Gross and M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 2660 (1937).
8. D. Goerig, *Neth. Appl.*, **6**, 409,225.
9. H. Alper, and H.-N. Paik, *J. Organomet. Chem.*, **144**, C18 (1978).
10. A. C. Knipe, J. McGuinness and W. E. Watts, *J. Organomet. Chem.*, **172**, 463 (1979).
11. J. M. Landesberg, L. Katz and C. Olsen, *J. Org. Chem.*, **37**, 930 (1970).
12. J. F. Knifton, *J. Org. Chem.*, **38**, 3296 (1973).
13. Y. Watanabe, T. Mitsudo, M. Yamashita and Y. Takegami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 1478 (1975).
14. H. Alper and K. E. Hanshem, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6514 and references cited therein (1981).
15. H. E. Bigelow and A. Palmer, "Organic Syntheses", Wiley, New York, Collect Vol. 2, p. 57 and references therein (1943).
16. B. A. Fox and T. L. Threlfall, "Organic Syntheses", Wiley, New York, Collect Vol. 5, p. 346 (1973).
17. R. J. Lindsay, "Comprehensive Organic Chemistry", Pergamon Press, Oxford, Vol. 2 (1979).
18. T. F. Chung, Y. M. Wu and C. H. Cheng, *J. Org. Chem.*, **49**, 1215 (1984).
19. H. Tanaka, Y. Murakami and S. Torii, *Chem. Express*, **4**, 531 (1989).
20. B. H. Kim, Y. M. Jun, Y. R. Choi, D. B. Lee and W. Baik, *Heterocycles*, **48**, 749 (1998).