

1,4-Thiazine Carboxanilide의 합성: Pummerer 반응에서의 인접기 참여효과

韓昊奎* · 南基達 · 馬惠德
한국과학기술연구원 생체과학연구부
경기대학교 화학과
(2002. 5. 29 접수)

A Synthesis of 1,4-Thiazine Carboxanilide: Neighboring Group Participation in Pummerer Reaction

Hoh-Gyu Hahn*, Kee Dal Nam, and Heduck Mah†
Organic Chemistry Lab, Korea Institute of Science and Technology, P.O. Box
131, Cheongryang, Seoul 136-650, Korea
†Department of Chemistry, Kyonggi University, Suwon 440-270, Korea
(Received May 29, 2002)

요 약. 새로운 α, β -불포화 carboxanilide 계열의 농약 살균제를 개발을 목적으로 4-acetyl-3-methyl-N-phenyl-1,4-thiazine-2-carboxamide(6)의 합성에 대하여 기술하였다. Dihydro-1,4-thiazine methyl ester 11을 산화하여 생성된 sulfoxide 7을 Pummerer 반응하여 α -acetoxy dihydro-1,4-thiazine 10a를 얻었다. 반면에 Dihydro-1,4-thiazine carboxanilide sulfoxide 14는 동일한 반응조건 하에서 중간체 sulfonium ion의 carboxanilide기가 관여한 vinylogous Pummerer 반응의 전위에 의하여 중간체 15를 통하여 acetoxy methyl dihydro-1,4-thiazine 18이 생성되었다. 1,4-Thiazine carboxanilide 6은 α -acetoxy dihydro-1,4-thiazine 10a를 산 촉매로 처리한 다음 생성된 21a를 가수분해하고 아닐린과 결합하여 합성하였다.

주제어: α, β -불포화 카르복시아닐리드, 농약살균제, Vinylogous Pummer 반응, 인접기 참여, 1,4-티아진

ABSTRACT. For the purpose of development of new agrochemical fungicide of α, β -unsaturated carboxanilide series a synthesis of 4-acetyl-3-methyl-N-phenyl-1,4-thiazine-2-carboxamide (6) is described. Pummerer reaction of sulfoxide 7 obtained by sulfoxidation of dihydro-1,4-thiazine methyl ester 11 gave α -acetoxy dihydro-1,4-thiazine 10a. Under the same reaction conditions, dihydro-1,4-thiazine carboxanilide sulfoxide 14 was converted to acetoxy methyl dihydro-1,4-thiazine 18 through vinylogous Pummerer reaction involving carboxanilide of sulfonium ion through intermediate 15. 1,4-Thiazine carboxanilide 6 was synthesized from the treatment of α -acetoxy dihydro-1,4-thiazine 10a with acid catalyst followed by hydrolysis and then the reaction with aniline.

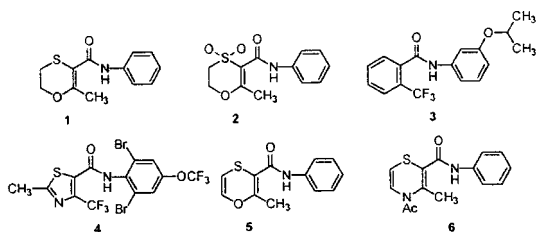
Keywords: α, β -Unsaturated Carboxanilide, Agrochemical Fungicide, Vinylogous Pummerer Reaction, Neighboring Group Participation, 1,4-Thiazine

서 론

최초의 침부이행성(systemic) 농약 살균제인 carboxin 1은¹ 밀과 보리의 낫부기병 뿐만 아니라 벼의 sheath

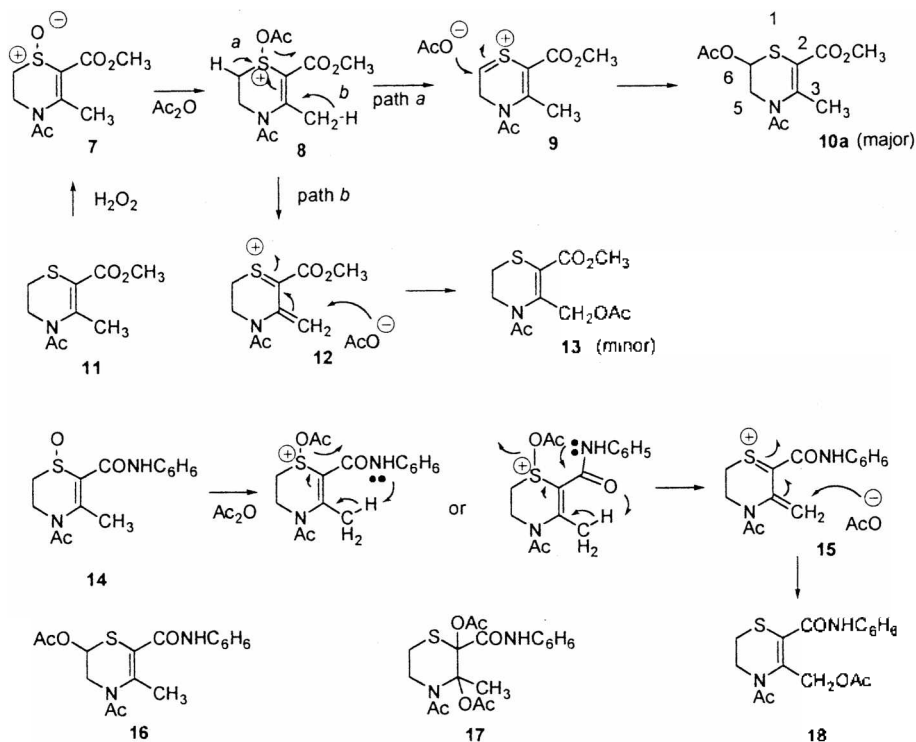
blight에도 특효가 있으며 균의 호흡 저해, succinate dehydrogenase의 저해에 의하여 살균활성을 나타낸다고 알려져 있다.² 구조-활성과의 관계에 의하면 α, β -불포화 카르복시아닐리드(α, β -unsaturated carboxanilide)

와 서로 *cis* 관계의 methyl기가 살칸 활성을 나타내는데 중요하다고 알려져 있고³ methyl기 대신에 trifluoromethyl기가 치환된 화합물도 시판되고 있다. 즉, 이들 계열의 화합물로서 oxycarboxin 2, trifluoromethyl기가 포함된 flutoranil 3, 및 thifluzamide 4 등의 농약 살균제도 널리 사용되고 있다.⁴ 본 연구실에서는 새로운 농약 살균제를 개발할 목적으로 1의 dihydro-1,4-oxathiin 고리내에 이중결합이 도입된 1,4-oxathiin carboxanilide 5의 합성을 보고한 바 있다.⁵ 본 연구에서는 5의 oxathiin 고리내의 산소원자 대신에 질소원자로 치환된 1,4-thiazine carboxanilide 유도체 6의 합성과 이 과정 중에서 나타난 Pummerer 반응에서의 인접기 참여효과(neighboring group participation effect)에 대해서 보고하고자 한다.

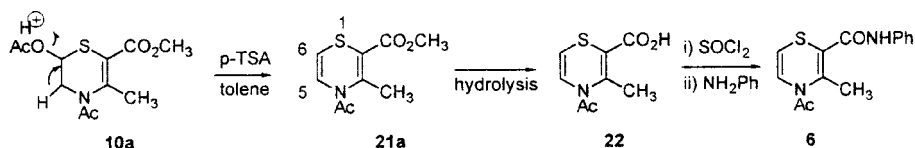


결과 및 고찰

본 연구의 합성과정을 Scheme 1에 나타냈다. 출발물질 dihydro-1,4-thiazine 11은 이미 보고된 방법에 의하여 합성하였다.⁶ Dihydro-1,4-thiazine 11을 염화메틸렌 용액 중에서 benzeneseleninic acid 촉매 존재 하에서 30% 과산화 수소수로 산화하여 7 상응하는 sulfoxide 7을 정량적으로 얻었다. 이 방법은 초산 용액 중에서 산화시키는 방법보다 경제적이고 간편하였다. 일반적으로 sulfide의 α 위치에 치환체를 도입하기 위하여 sulfide를 sulfoxide 등의 sulfinyl 화합물로 전환한 다음 무수초산, acyl halide, protonic acid, 루이스산 등으로 처리하며, 이 반응은 Pummerer 반응으로 널리 알려져 있다.⁸ Dihydro-1,4-thiazine 11의 sulfur의 α 위치에 이탈기인 acetoxy기를 도입하기 위하여 생성된 sulfoxide 7을 정제하지 않고 부수 초산으로 처리하였다. 즉, dihydro-1,4-thiazine sulfoxide 7의 톨루엔 용액에 2:1의 무수초산과 초산의 혼합용액을 과량 가하고 가열 환류하였더니 주생성물로 α -acetoxy dihydro-1,4-thiazine 10a가 생성되었고 소량(4%)의 acetoxyethyl dihydro-



Scheme 1.



Scheme 2.

1,4-thiazine **13**도 생성되었다. 화합물 **10a**는 중간체 sulfonium ion **9**를 통하여(path *a*) 생성된 것이며, **13**은 중간체 sulfonium ion **8**에서 methyl가 관여된 vinylogous Pummerer 반응의 전위⁹ 의하여 중간체 **12**를 통하여 생성된 것으로 생각된다. 한편, carboxanilide sulfoxide **14**를 동일한 반응조건하에서 처리하였더니 α -acetoxy dihydro-1,4-thiazine **16**은 전혀 생성되지 않았으며 acetoxymethyl dihydro-1,4-thiazine **18**이 높은 수율(분리된 수율 74%)로 생성되었다. 이것은 아마도 carboxanilide의 인접기 참여 효과에 의한 결과로 생각된다. 즉, carboxanilide의 질소원자 또는 질소원자의 비공유전자쌍의 도움을 받은 산소원자가 allylic 수소의 이탈을 도와서 중간체 **15**의 생성에 기인한 것으로 보인다. 다시 말하면, dihydro-1,4-thiazine의 C-2 위치에 ester가 치환된 경우에는 일반적인 Pummerer 반응에 의한 sulfonium ion **9**의 생성이 vinylogous Pummerer 반응에 의한 **12**의 생성보다 우세하지만, 동일한 위치에 carboxanilide가 치환된 경우에는 인접기 참여에 의하여 vinylogous Pummerer 반응에 의한 sulfonium ion **15**의 생성이 더 우세한 결과이다. 그러나 이들 반응에서 생성 가능한 additive Pummerer 반응¹⁰ 생성물 **17**은 전혀 발견할 수 없었다. Pummerer 반응 생성물들의 구조는 ¹H NMR로 확인할 수 있었다. 화합물 **10a**의 C-5 및 C-6의 3개의 protons는 각각 geminal 및 vicinal coupling에 의하여 이중선의 이중선으로 나타났다.

Scheme 2에 나타낸 것처럼 α -acetoxy dihydro-1,4-thiazine **10a**를 산촉매(*p*-toluenesulfonic acid) 존재하에서 톨루엔 용액 중에서의 가열환류하여 1,4-thiazine **21a**를 얻었다(87%). 이때 반응혼합물 중에 물이 포함되어 있으면 부반응이 일어나 미지의 혼합물이 생성되므로 무수 조건하에서 반응을 수행하는 것이 좋았다. 생성된 **21a**를 가성수다 수용액 중에서 가수분해하여 생성된 카복실산 **22**를 thionyl chloride와 aniline으로 차례로 처리하여 원하는 1,4-thiazine carboxanilide **6**을 얻었다. 원하는 화합물 1,4-thiazine **6**의 ¹H NMR에서 C-6의 vinyl proton은 이중선(*J*-5.1 Hz)를 나타냈으나 C-5의 vinyl proton은 broad singlet을 나타냈는데 이것은 아마도 질소원자의 quadrupole moment에 의한 broadening에¹¹ 기인한 것으로 생각된다.

유사한 방법에 의하여 dihydro-1,4-thiazine 유도체로부터 각각 상응하는 1,4-thiazine 유도체를 합성하였다. 다음 Table 1은 본 연구에서 합성한 1,4-thiazin 유도체 **21**들의 녹는점과 수율을 나타낸 것이다.

실 험

¹H NMR(300 MHz) 및 ¹³C NMR(78.5 MHz)은 Varian Gemini 300을 사용하였으며 tetramethylsilane을 표준물질로 사용하여 별도의 표기가 없으면 CCl₄를 용매로 사용하였고 짝지음 상수(*J*)는 Hz로 표기하였다. 적외선

Table 1. A list of 1,4-thiazine derivatives prepared, and their melting points and yields

Compounds	R ₁	R ₂	mp (°C)	yields(%)
6	CH ₃	CONHC ₆ H ₅	104-105	87
21a	CH ₃	CO ₂ CH ₃	106-107	51
21b	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	oil	94
21c	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	92-94	45
21d	C ₆ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	118-120	56
22	CH ₃	CO ₂ H	172-173	61

흡수스펙트럼(IR)은 Perkin Elmer 16F-PC FT-IR spectrophotometer를 사용하여 얻었다. 질량분석 스펙트럼은 Hewlett Packard 5890 series II GC/MSD를 사용하였다.

Methyl 6-acetoxy-4-acetyl-3-methyl-5,6-dihydro-1,4-thiazine-2-carboxylate(10a)일반적인 방법)

Dihydro-1,4-thiazine methyl ester **11**(10.06 g, 46.8 mmol)의 염화메틸렌(50 mL) 용액에 benzeneseleninic acid (0.265 g)을 가하고 일음 중탕으로 0-5 °C로 유지하면서 30% 과산화수소(5.3 mL, 50 mmol)를 10분간 걸쳐서 적가하였다. 같은 온도에서 30분간 세계 교반한 다음 포화 중탄산소다수와 찬물로 차례로 씻고 건조(MgSO₄)하여 인갈색 기름상의 액체(9.32 g)를 얻었다. 이것은 아세트산 에틸에서 결정화하여 인갈색 고체 **7**(8.1 g, 75%)을 얻었다. Dihydro-1,4-thiazine sulfoxide **7**(4 g, 17.29 mmol)의 톨루엔(60 mL) 용액에 부수아세트산(4.08 mL)과 초산(2.08 mL)을 가하고 3시간 동안 가열 환류한 다음 감압 증발하여 갈색 기름상의 액체를 얻었다. 이것을 클로로포름(50 mL)에 용해한 다음 물로 씻고 건조(MgSO₄)하여 갈색 기름상의 액체(4.7 g)를 얻었다. 이것을 아세트산 에틸과 *n*-헥산에서 결정화하여 인고란색의 침상결정인 2-아세톡시-4-아세틸-1,4-티아진 **10a** (3.0 g, 63.5%)을 얻었다. 모액을 아세트산 에틸과 *n*-헥산(1:1)을 사용하여 flash 크로마토그래피로 분리하여 **13**을 얻었다.

R: 0.51(EtOAc: *n*-hexane=1:1), mp 87-90 °C; ¹H NMR δ 2.06(s, 3H, 4-Ac), 2.26(s, 3H, 2-OAc), 2.49(s, 3H, 5-CH₃), 3.23(dd, *J*=2.1, *J*=14.0, 1H, 5-CH), 3.79(s, 3H, CO₂CH₃), 4.61(dd, *J*=3.4, *J*=14.0, 1H, 5-CH), 6.23 (dd, *J*=2.1, *J*=3.4, 1H, 6-CH); ¹³C NMR δ 20.31, 23.8, 45.58, 52.21, 73.84, 74.16, 114.46, 145.51, 164.35, 169.68, 170.60; IR(KBr) 3190, 1760(C-O), 1726, 1550(C-C), 1374, 1228(strong), 1182, 1034 cm⁻¹; MS M⁺ 273.

Methyl 3-acetoxymethyl-5,6-dihydro-1,4-thiazine-2-carboxylate(13)

R: 0.4; mp 61-62 °C. ¹H NMR δ 2.05(s, 3H, 4-Ac), 2.16(s, 3H, 5-OAc), 3.01-3.20(m, 2H, 6-CH₂), 3.63-3.80(m, 2H, 5-CH₂), 3.73(s, 3H, OCH₃), 5.16(s, 2H, 3-CH₂); IR(KBr) 1726(C-O), 1658(C-C), 1400, 1248, 1218 cm⁻¹; MS(70 eV) m/z 273(M⁺).

유사한 방법에 의하여 α-acetoxy dihydro-1,4-thiazine 유도체 **10**을 합성하였고 그 수율 및 분리적 데이터는 다음과 같다.

Ethyl 6-acetoxy-4-acetyl-3-methyl-5,6-dihydro-1,4-thiazine-2-carboxylate(10b)

yield 94%; mp 79-80 °C; ¹H NMR δ 1.24(t, *J*=7.1, 3H, ethyl CH₃), 1.98(s, 3H, 4-Ac), 2.18(s, 3H, 2-OAc), 2.43 (s, 3H, 3-CH₃), 3.12 (dd, *J*=1.8, *J*=14.0, 1H, 5-CH), 4.17 (q, *J*=7.1, 1H, ethyl CH₂), 4.56 (dd, *J*=3.2, *J*=14.0, 1H, 5-CH), 6.15 (m, *J*=1.8, *J*=14.0, 1H, 6-CH).

Methyl 2-acetoxy-4-acetyl-5,6-dihydro-3-ethyl-1,4-thiazine-2-carboxylate(10c)

yield 45%; *R*_f: 0.42; oil; ¹H NMR δ 1.12(t, *J*=7.2, 3H, ethyl CH₃), 2.07(s, 3H, 4-Ac), 2.25(s, 3H, 2-OAc), 3.80 (s, 3H, OCH₃), 2.76-2.88 and 3.03-3.16(m, 2H, ethyl CH₂), 3.27(d, *J*=13.7, 1H, 5-CH), 4.48(d, *J*=13.7, 1H, 5-CH), 6.22 (dd, *J*=2.6, *J*=3.3, 1H, 6-CH); IR(NaCl) 2834, 1748(C-O), 1714, 1668, 1582, 1438, 1384, 1244(strong), 1024, 760 cm⁻¹.

Ethyl 2-acetoxy-4-acetyl-5,6-dihydro-3-phenyl-1,4-thiazine-2-carboxylate(10d)

yield 56%; mp 90-92 °C(crystallized form ethyl acetate and *n*-hexane); ¹H NMR δ 1.00(t, *J*=7.0, 3H, ethyl CH₃), 1.63(s, 3H, 4-Ac), 2.08(s, 3H, 2-OAc), 3.28(dd, *J*=2.0, *J*=14.0, 1H, 5-CH), 4.05(q, *J*=7.0, 2H, ethyl CH₂), 5.13(dd, *J*=4.0, *J*=14.0, 1H, 5-CH), 6.40(dd, *J*=2.0, *J*=4.0, 1H, 6-CH), 7.40(br s, 5H, ArH); IR(KBr) 1752 (C-O), 1704(C-O), 1676, 1508, 1370, 1258(strong), 1210, 1028 cm⁻¹.

Methyl 4-acetyl-3-methyl-1,4-thiazine-2-carboxylate(21a)일반적인 방법)

α-Acetoxy dihydro-1,4-thiazine **10a**(2.73 g, 10 mmol)의 톨루엔(50 mL)용액에 *p*-toluenesulfonic acid monohydrate(95 mg)을 가하고 17시간 동안 가열 환류한 다음 감압 증발로 용매 및 아세트산을 제거하여 진한 갈색 기름상의 액체를 얻었다. 반응혼합물을 클로로포름(50 mL)에 녹이고 포화중탄산소다수와 물로 각각 한번씩 씻은 후 건조(MgSO₄)하였다. 감압증발하여 생성된 인갈색 기름상의 액체를 아세트산 에틸과 *n*-헥산(1:4)의 혼합 용매로 하는 flash 크로마토그래피에 의해 분리하여 기름상의 액체인 **21a**(1.09 g, 51%)를 얻었다.

mp 106-107 °C(crystallized from ethyl acetate and *n*-hexane); ¹H NMR δ 2.18(s, 3H, 4-Ac), 2.48(s, 3H, 3-CH₃), 3.82(s, 3H, OCH₃), 6.23(d, *J*=5.5, 1H, 6-CH), 6.58 (d, *J*=5.5, 1H, 5-CH); ¹³C NMR δ 20.86, 23.12, 52.34.

116.20, 119.37, 126.06, 147.02, 163.65, 168.11; IR(KBr) 1730, 1666, 1380, 1328, 1244, 742 cm^{-1} ; MS (70 eV) m/z 213 (M^+).

유사한 방법에 의하여 합성한 1,4-thiazine 유도체 21의 물리적인 성질은 다음과 같다.

Ethyl 4-acetyl-3-methyl-1,4-thiazine-2-carboxylate (21b)

yield 94%; light yellow oil; ^1H NMR δ 1.33(t, $J=7.1$, 3H, ethyl CH_3), 2.20(s, 3H, 4-Ac), 2.48(s, 3H, 3- CH_3), 4.26(q, $J=7.1$, 2H, ethyl CH_2), 6.18(d, $J=5.7$, 1H, 6-CH), 6.52(d, $J=5.7$, 1H, 5-CH); IR (KBr): 1716, 1684, 1374, 1320, 1282, 1234(strong), 1074, 720 cm^{-1} .

Methyl 4-acetyl-5-ethyl-1,4-thiazine-6-carboxylate (21c)

yield 45%; mp 92-94 $^\circ\text{C}$ (crystallized from ethyl acetate and *n*-hexane); ^1H NMR 1.02(t, $J=7.5$, 3H, ethyl CH_3), 2.21(s, 3H, 4-Ac), 3.11(q, $J=7.5$, 2H, ethyl CH_2), 3.81(s, 3H, 2-O CH_3), 6.27(d, $J=5.4$, 1H, 6-CH), 6.55(d, $J=5.4$, 1H, 5-CH); IR(KBr) 1722, 1672, 1370, 1324, 1242, 730 cm^{-1} .

Ethyl 4-acetyl-3-phenyl-1,4-thiazine-2-carboxylate (21d)

yield 56%; mp 118-120 $^\circ\text{C}$ (crystallized from ethyl acetate and *n*-hexane); ^1H NMR δ 1.07(t, $J=7.4$, 3H, ethyl CH_3), 1.75(s, 3H, 4-Ac), 4.07(q, $J=7.4$, 2H, ethyl CH_2), 6.10(d, $J=6.2$, 1H, 6-CH), 7.08(d, $J=6.2$, 1H, 5-CH), 7.40(br s, 5H, ArH); IR(KBr) 1714, 1676, 1370, 1302, 1250, 1056, 700 cm^{-1} .

4-Acetyl-3-methyl-1,4-thiazine-2-carboxylic acid(22)

1,4-thiazine methyl ester 21a(3.27 g, 15.4 mmol)에 물(30 mL)과 수산화나트륨(0.737 g, 18.4 mmol)을 가하고 2시간 동안 가열 환류하였다. 상온으로 냉각한 다음 반응혼합물의 pH가 2-3이 될 때까지 진한 염산을 가하고 생성된 침전물(1.54 g)을 여과하여 흰색의 고체인 22(1.55 g)를 얻었다. 고액의 수용액을 염화나트륨으로 포화시킨 다음 염화메틸렌으로 추출하여 얻은 연갈색 고체인 22(0.31 g)을 얻었다(수율 61%).

mp 172-173 $^\circ\text{C}$ (crystallized from ethyl alcohol); ^1H NMR(CDCl_3 , $\text{DMSO}-d_6$) δ 2.21(s, 3H, 4-Ac), 2.48(s, 3H, 3- CH_3), 6.21(d, $J=6.0$, 1H, 6-CH), 6.55(d, $J=6.0$, 1H, 5-CH), 10.26(br s, 1H, 2-COOH); IR(KBr) 1725 (C-O), 1678, 1376, 1312, 1250, 733 cm^{-1} ; MS(70 eV) m/z (relative intensity) 199(M^+ , 60).

4-Acetyl-3-methyl-N-phenyl-1,4-thiazine-2-carboxamide(6)

1,4-Thiazine carboxylic acid 22(0.1 g, 0.5 mmol)의 벤젠(5 mL) 용액을 얼음물 중탕에서 (0-5 $^\circ\text{C}$)로 유지하면서 triethylamine(0.07 mL, 0.5 mmol)과 염화메틸렌(2 mL)에 녹인 thionyl chloride(0.044 mL, 0.6 mmol)을 순서대로 적가하였다. 얼음물 중탕을 제거하고 반응 혼합물을 1시간동안 상온에서 교반한 다음 aniline(0.05 mL, 0.6 mmol)을 가하고 상온에서 1시간동안 교반한 다음 1N 염산과 포화중탄산소다수로 차례로 씻고 염화메틸렌으로 2회 추출하였다. 감압증발하여 생성된 노란색의 기름상의 액체를 아세트산 에틸과 *n*-헥산에서 결정화하여 6(0.12 g, 87%)을 얻었다.

mp 104-105 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR δ 2.25(s, 3H, 4-Ac), 2.46(s, 3H, 3- CH_3), 6.19(d, $J=5.1$, 1H, 6-CH), 6.65(br s, 1H, 5-CH), 7.15-7.58(m, 5H, ArH), 8.21(br s, 1H, NH); IR (KBr) 1664(C-O), 1598, 1540, 1442, 1380, 1314, 756 cm^{-1} ; MS(70 eV) m/z (relative intensity) 274(M^+ , 48).

5-Acetoxyethyl-4-acetyl-2,3-dihydro-N-phenyl-1,4-thiazine-6-carboxamide(18)의 합성

Dihydro-1,4-thiazine-6-carboxamide, S-oxide 14(0.88 g, 3 mmol)를 톨루엔(10 mL)에 녹이고 부수아세트산(0.71 mL)과 초산(0.34 mL)을 가하고 24시간 동안 가열 환류한 다음 감압 증발하여 진한 갈색 기름상의 액체(0.99 g)를 얻었다. 이것을 클로로포름과 메탄올(95:5, v/v)의 혼합용매를 전개용매로 사용하는 flash 크로마토그래피에 의해 분리하여 갈색 기름상의 액체인 18(0.65 g, 65%)을 얻었다.

^1H NMR δ 2.04(s, 3H, 4-Ac), 2.17(s, 3H, OAc), 3.17(t, $J=6.1$, 2H, 6- CH_2), 3.72(t, $J=6.1$, 2H, 5- CH_2), 5.21(s, 2H, 3- CH_2), 7.11-7.61(m, 5H, ArH), 8.88(br s, 1H, NH); IR(KBr) 1728, 1652, 1410, 1250 cm^{-1} .

인 용 문 헌

- Schmeling, B. V.; Kulka, M.; Thiara, D. S.; Harrison, W. A. *U. S. Patent* 1966, 3,249,499; *Chem. Abstr.* 1966, 65, 7190.
- (a) Wollram Köller Ed. *Target Sites of Fungicide Action*, CRC Press: London, UK, 2000, pp. 1-29. (b) David Hutson and Junshi Miyamoto Ed. *Fungicidal Activity*, John Wiley & Sons: Toronto, 1998, pp. 44-45.
- (a) Matholesy, G.; Nadasy, M.; Andriska, V. *Pesticide Chemistry*, Elsevier Science Publishing Co. Inc.: New York, 1988; pp. 369-373 and references cited therein.

- (b) White, G. A.; Thom, G. C. *Pestic. Biochem. Physiol.* **1975**, *5*, 380.
4. Tomlin, C. D. S. Ed. *The Pesticide Manual* 12th, 2000. British Crop Protection Council: Surrey, UK.
5. Hahn, H. G.; Nam, K. D.; Chang, K. H. *J. Korean Chem. Soc.* **1995**, *39*, 127.
6. Reich, H. J.; Peuke, S. L. *Synthesis*, **1978**, 299.
7. Lee, W. S.; Mah, H. D.; Nam, K. D.; Kang, S. B. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1992**, *13*, 83.
8. For review: Padwa, A.; Gunn, D. E.; Osterhout, M. H. *Synthesis*, **1997**, 1353.
9. Lucchi, O. D. *Organic Reaction* Vol 40, Paquette, L. A., Ed. John Wiley & Sons: New York, 1991, pp. 157-406.
10. Lucchi, O. D. *Organic Reaction* Vol 40, Paquette, L. A., Ed. John Wiley & Sons: New York, 1991, pp. 179-180.
11. Pavia, D.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S. *Introduction to Spectroscopy* 2nd Ed. Saunders College Publishing: New York, 1979, pp. 214-215.
-