

5-치환 2-Furaldehyde류의 염기도 상수

李鍾八* · 林貴澤 · 李容熹 · 丘寅鮮¹ · 柳俊夏¹

동아대학교 자연과학부 화학전공

¹경상대학교 사범대학 과학교육과 화학전공

¹동의대학교 자연과학대학 화학과

(2002. 6. 4 접수)

Basicity Constants(pK_{BH^+}) of 5-Substituted 2-Furaldehydes

Jong-Pal Lee*, Gui-Taek Lim, Yong-Hee Lee, In-Sun Koo[†], and Zoon-Ha Ryu[‡]

Department of Chemistry, Dong-A University, Pusan 604-714, Korea

[†]Department of Chemical Education, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea

[‡]Department of Chemistry, Dongeui University, Pusan 614-714, Korea

(Received June 4, 2002)

요약. 5-치환 2-furaldehyde류의 양성자화 반응을 25 °C. 황산 수용액 속에서 분광광도법으로 조사하여 각 반응 물질의 염기도 상수인 pK_{BH^+} 값을 과산도(excess acidity) 법으로 구하였다. 전자 주게 치환기를 가진 5-methyl-2-furaldehyde의 염기도 상수는 전자 받게 치환기를 가진 5-nitro-2-furaldehyde의 염기도 상수 보다 크게 나타났으며 pK 단위로 3.25 정도 차이가 나는 것을 알 수 있었다. 각 반응기질의 양성자화 반응으로부터 형성된 짝산의 용매화 정도를 나타내는 m^* 값은 본 반응계와 유사한 반응물질인 acetophenone과 비슷한 크기로 나타남을 알 수 있었다. 2-furaldehyde의 치환기 변화에 따른 염기도 상수의 변화 값인 $-\Delta pK_{BH^+}$ 과 m^* 의 상관관계가 좋은 직선성을 보였다.

주제어: 과산도법, 염기도 상수, 5-치환 2-furaldehyde, 분광광도법

ABSTRACT. The protonation equilibrium of 5-substituted 2-furaldehydes is investigated spectrophotometrically in aqueous sulfuric acid at 25 °C and the basicity constants(pK_{BH^+}) of the substrates is calculated by means of the excess acidity method. The basicity constant of 5-methyl-2-furaldehyde having electron donating group is larger than that of 5-nitro-2-furaldehyde having electron withdrawing group. Difference between the basicity constants(pK_{BH^+}) of these two compounds was about 3.25 pK unit. The m^* value which is the degree of solvation of the protonated substrate is similar to that of acetophenone having same protonation site. The dependence of pK_{BH^+} on m^* value shows good linear correlation.

Keywords: Excess Acidity Method, Basicity Constant, 5-Substituted-2-Furaldehyde

서 론

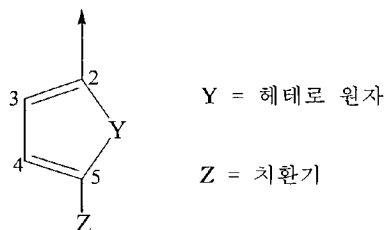
부기산 속에서 방향족고리 화합물의 산 해리상수 측정은 이들 화합물과 유사한 반응계열의 반응메카니즘에 대한 정보를 얻기 위해 많은 관심의 대상이 되어 왔다.¹ 1926년 Hammett는 25 °C 물 속에서 벤조산과 메타 및 파라 치환 벤조산의 해리상수로부터 얻은 자료로

부터 경험식²을 제안하여 구조와 반응성의 상관관계를 조사하는데 만족 할 만한 성과를 거두었다. 이에 인해, 헤테로고리 화합물에 대한 구조와 반응성의 상관 관계를 경험식으로 나타낸 자료는 거의 없다.

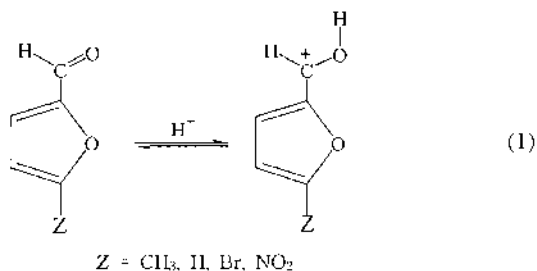
최근 Spinelli 등은 헤테로고리를 통해서 전달되는 치환기 효과에 대한 경험식을 조사하고자 몇 가지 치환 phenylthiophen-2-ylmethanone류의 양성자화반응(pro-

tonation)을 조사하여, 이들 화합물들의 짝산에 대한 이온화 상수의 대수값 즉 pK_{BH} -값을 분광광도법으로 과산도법(excess acidity method)에 의해 계산 한 바가 있다. 그러나 Spinelli의 치환 phenylthiophen-2-ylmethanone류에 대한 양성자화 반응은 카르보닐기의 양쪽 모두에 방향족고리와 방향족 헤테로고리 모두에 치환기를 변화시켰을 때의 치환기 효과에 대한 연구였다.

최근 Lee 등은 방향족 헤테로고리의 치환기 효과를 조사하기 위하여 아래에서 보는 바와 같이 5환 헤테로고리의 헤테로 원자를 Y-NH(pyrrole), Y-X(furan) Y-PII(phosphole) 그리고 Y-S(thiophene)으로 바꾸었을 때 2번과 5번 위치 탄소원자의 하전 및 에너지 Y-헤테로 원자 Z-치환기 변화가 어떻게 변화되는가를 이론적으로 조사한 바 있다.



본 연구는 실험적으로 아직 연구 보고된 바가 없는 방향족 5환 헤테로고리 화합물인 2-furaldehyde(1-a), 5-methyl-2-furaldehyde(1-b), 5-bromo-2-furaldehyde(1-c) 그리고 5-nitro-2-furaldehyde(1-d)의 양성자화 반응을 황산 수용액 속에서 분광광도법으로 조사하여 이들 화합물의 짝산의 해리상수의 대수값인 pK_{BH} 값을 Cox⁵에 유도된 과산도법(excess acidity method)에 의해 구하고 이를 바탕으로 각 치환기에 대한 치환기 상수 값을 구하고자 본 실험을 수행하였다.



실 험

시약 및 기기. 반응기질인 2-furaldehyde, 5-methyl-2-furaldehyde, 5-bromo-2-furaldehyde 그리고 5-nitro-

2-furaldehyde은 Aldrich제 특급시약을 그대로 사용하였다. 반응 용액 제조에 사용한 증류수는 3차 증류수에 녹아 있는 CO₂ gas를 제거하기 위해 N₂ gas를 bubbling시켜 사용하였으며, 황산 수용액의 제조에 사용한 표준 황산 용액의 표정은 Katayama제 0.1 N NaOH으로 정확한 농도를 결정하였다.

선택한 반응기질의 스펙트럼을 얻는데 사용한 기기는 Shimadzu 사의 T13-85형 항온조에 연결한 Hewlett Packard사의 8452A Diode Array Spectrophotometer를 사용하였다.

이온화 상수의 결정. 염기(B)의 짝산에 대한 이온화 상수의 대수값인 pK_{BH} 의 결정은 과산도함수(excess acidity function: EA) 법(식 2)을 이용하여 구하였다. 식 (2)에서

$$\log I - \log C_B - pK_{BH} - m^*X \quad (2)$$

I: 특정 산 농도에서 염기와 염기에 대한 짝산의 농도비

pK_{BH} : 염기 B의 짝산의 이온화 상수의 대수값

m^* : 짝산-염기 쌍(conjugate acid-base pair)의 상대적인 용매화 정도

X(과산도): 관측된 산도와 임의의 산성용액의 산도의 차이 나타낸다.

특히, I는 특정 산 농도에서 염기 B의 이온화 비

$$\text{즉 } I = \frac{C_{BH}}{C_B} \text{ 이다.}$$

여기에서 C_B 와 C_{BH} 는 염기 B와 짝산 BH의 농도가 된다. 특정 산 농도에서 이들 각각의 농도는 식 (3)에서 나타낸 바와 같이 염기 B와 짝산 BH의 대응되는 흡광도의 비로 결정 할 수 있다.

$$I = \frac{C_{BH}}{C_B} = \frac{D_{BH}}{D_B} \quad (3)$$

식 (3)에서

D: 특정 산 농도에서 기질을 가하지마자 측정된 흡광도

D_B : 염기의 흡광도

D_{BH} : 진한 황산 수용액에서의 염기의 흡광도 즉 염기의 짝산에 대한 흡광도를 나타낸다.

EA법에 의한 5-bromo-2-furaldehyde pK_{BH} 의 결정 방법을 예를 들면 우선특정농도의 황산 수용액에서 5-bromo-2-furaldehyde에 양성자화된 정도인 이온화비 I-

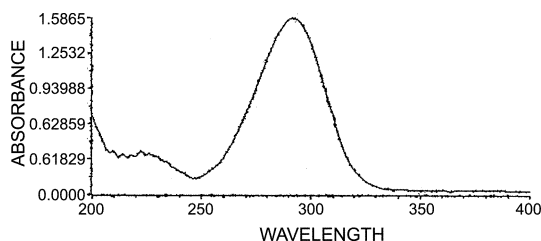


Fig. 1. UV spectrum of 5-bromo-2-furaldehyde in water.

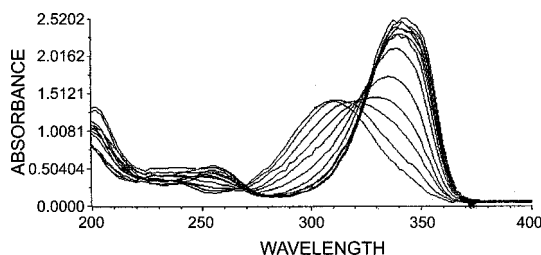


Fig. 2. Absorption spectra for protonation of 5-bromo-2-furaldehyde in the range of 70.0 w/w%-94.0 w/w% aqueous sulfuric acid solution.

C_{FH}/C_B 를 결정하기 위하여 우선 염기인 5-bromo-2-furaldehyde(B)와 염기의 산성형인 양성자화된 5-bromo-2-furaldehyde(BH⁺)의 최대 흡수 파장을 25 °C에서 측정한다. 이때 사용한 용매는 각각 몰과 88.0 w/w% 황산 수용액(측정 가능한 진한 황산 수용액) 속에서 측정하였다. 측정된 최대 흡수 파장은 Fig. 1, Fig. 2에서 보는 바와 같이 관측된 스펙트럼으로부터 물 속에서 292 nm, 황산 수용액 속에서 340 nm로 정하였다. 이와 같은 방법으로 각 반응기질에 대한 염기성형과 산성형에 대한

Table 1. Maximum absorption wavelength for base B and the corresponding protonated form BH⁺ of 5-substituted-2-furaldehydes(5-X-FA)

X	5-X-FA	
	B	BH ⁺
	λ_{max}	λ_{max}
CH ₃	294	326
H	278	308
Br	292	340
NO ₂	310	320

최대 흡수 파장을 Table 1에 나타내었다.

5-bromo-2-furaldehyde(1-c)의 pK_{BH^+} 의 값을 결정하기 위하여 황산 수용액의 농도를 52.5 w/w%에서 74.0 w/w%로 변화시켰을 때 얻은 흡광도로부터 excess acidity function에 대응되는 각 항의 값을 결정하여 Table 2에 수록하였다. 이 자료를 이용하여 excess acidity X에 대응되는 $\log I - \log C_{FH}$ 값을 plot하여 원점까지 외연장한 $\log I$ 절편으로부터 5-bromo-2-furaldehyde(1-c)의 pK_{BH^+} 값을 구하였다. 양성자화 반응이 가능한 excess acidity 영역에서 $\log I - \log C_{FH}$ 값을 plot하여 Fig. 3에 나타내었다. 원점까지 외연장한 절편값, 즉 (1-c)의 pK_{BH^+} 값이 -3.15가 됨을 알 수 있었다. 마찬가지로 2-furaldehyde(1-a), 5-methyl-2-furaldehyde(1-b) 그리고, 5-nitro-2-furaldehyde(1-d)에 대한 pK_{BH^+} 값의 결정도(1-c)의 pK_{BH^+} 값의 결정 방법과 동일하게 excess acidity function의 절편으로부터 구하였다. 각 반응기질(1-a), (1-b) 그리고 (1-d)의 분광학적 자료와 이를 근거한 자료 분석으로부터 얻은 그림표를 Table 3-5, 그리고 Fig. 4(6)에 나타내었다.

Table 2. Values of excess acidity function and ionization ratio of 5-bromo-2-furaldehyde in 52.5 w/w%-74.0 w/w% aqueous sulfuric acid at 25 °C.

w/w% acid	$\log C_{FH}^{III}$	X ^{III}	D_{FH}	$\log I$	$\log I/C_{FH}$
52.5	0.970	2.548	0.221	-1.074	-2.044
55.0	0.992	2.763	0.246	-1.000	-1.992
57.5	1.014	2.992	0.376	-0.724	-1.737
60.0	1.033	3.238	0.376	-0.724	-1.757
62.5	1.052	3.505	0.497	-0.544	-1.596
65.0	1.069	3.795	0.608	-0.409	-1.478
67.5	1.084	4.112	0.673	-0.339	-1.423
70.0	1.097	4.459	0.852	-0.162	-1.259
72.0	1.108	4.759	1.059	0.028	-1.080
74.0	1.118	5.080	1.296	0.251	-0.867

$$D_{max}=1.983, D_0=0.0724, \lambda_{obs}=340 \text{ nm}$$

^{III}taken from reference 5.

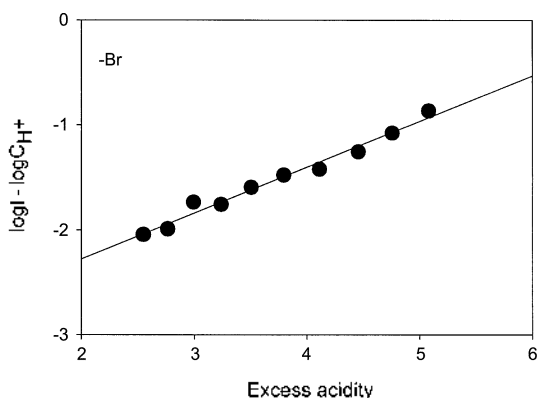


Fig. 3. Plot of $(\log I - \log C_{11})$ vs. excess acidity, X for 5-bromo-2-furaldehyde in aqueous sulfuric acid at 25 °C.

결과 및 고찰

반응물질 (1-a), (1-b), (1-c) 그리고 (1-d)의 양성자화 반응에서 평형상수의 대수값의 역수인 pK_{a1} 값과 m^*

값을 Table 6에 나타내었다. m^* 값은 염기의 특성을 말할 수 있을 뿐만 아니라 짝산-짝염기쌍 (conjugate acid-base pair)의 상대적인 용매화 정도에 대한 정보를 제공해 준다.¹⁴ 본 실험에서 계산된 m^* 값은 Table 6에서 보는 바와 같이 0.39에서 0.66의 값을 가짐을 알 수 있다. m^* 값이 비슷하면 용매와 용질의 상호작용이 비슷하게 일어남을 의미하므로 용질인 2-furaldehyde류와 용매인 황산과의 용매화능: 선택한 반응기질의 치환기가 변해도 크게 차이가 나지 않음을 시사해 주고 있다.

한편 치환기가 변함에 따라 염기도 상수(pK_{a1})의 변화가 m^* 값과 어떠한 상관 관계를 보이는가를 조사하기 위하여 Fig. 7과 같이 $-\Delta pK_{a1}$ 에 대한 각 반응기질의 m^* 값을 도시하였다. “음”의 기울기를 갖는 좋은 직선 관계가 나타남을 보아 excess acidity 법으로 구한 각 반응기질의 염기도 상수(pK_{a1})는 상당히 타당성이 있는 값으로 사료된다.

m^* 값을 몇 가지 화합물에서 얻어진 값과 비교해 보면 Spinelli가 연구 보고한 phenylthiophen-2-ylmethanone류의

Table 3. Values of excess acidity function and ionization ratio of 2-furaldehyde in 52.5 w/w%-72.0 w/w% aqueous sulfuric acid at 25 °C

w/w% acid	$\log C_{11}$	X	D_{11}	logI	$\log I / C_{11}$
52.5	0.970	2.548	0.419	-0.873	-1.844
55.0	0.992	2.763	0.501	-0.741	-1.733
57.5	1.014	2.992	0.563	-0.657	-1.671
60.0	1.033	3.238	0.689	-0.512	-1.545
62.5	1.052	3.505	0.758	-0.443	-1.495
65.0	1.069	3.795	0.942	-0.279	-1.348
67.5	1.084	4.112	1.009	-0.224	-1.308
70.0	1.097	4.459	1.364	0.049	-1.048
72.0	1.108	4.759	1.544	0.187	-0.921

$$D_{max} = 2.452, D_0 = 0.147, \lambda_{c,ex} = 308 \text{ nm}$$

Table 4. Values of excess acidity function and ionization ratio of 5-methyl-2-furaldehyde in 15.0 w/w%-55.0 w/w% aqueous sulfuric acid at 25 °C

w/w% acid	$\log C_{11}$	X	D_{11}	logI	$\log I / C_{11}$
15.0	0.315	0.387	0.155	-2.030	-2.348
20.0	0.461	0.573	0.174	-1.771	-2.229
30.0	0.674	1.038	0.227	-1.405	-2.078
35.0	0.757	1.317	0.255	-1.286	-2.043
40.0	0.828	1.628	0.318	-1.095	-1.923
45.0	0.891	1.969	0.432	-0.866	-1.757
50.0	0.945	2.345	0.586	-0.654	-1.599
52.5	0.970	2.548	0.717	-0.516	-1.486
55.0	0.992	2.763	0.831	-0.412	-1.404

$$D_{max} = 2.634, D_0 = 0.132, \lambda_{c,ex} = 326 \text{ nm}$$

Table 5. Values of excess acidity function and ionization ratio of 5-nitro-2-furaldehyde in 82.0w w⁰-92.0w w⁰ aqueous sulfuric acid at 25 °C

w/w ⁰ acid	logC _{H-}	X	D ₂₀	logI	logI C _{H-}
82.0	1.143	6.528	1.181	-0.334	-1.477
86.0	1.109	7.277	1.475	0.181	-0.929
88.0	1.066	7.637	1.571	0.336	-0.730
90.0	0.996	7.985	1.686	0.573	-0.423
92.0	0.894	8.340	1.714	0.576	-0.318

D_{max} = 1.840, D_B = 0.876, max = 320nm

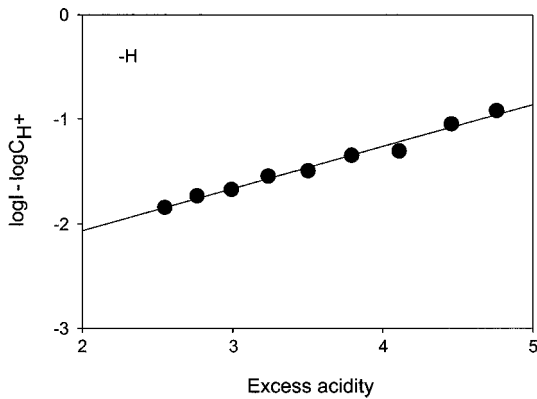


Fig. 4. Plot of (logI-logC_{H+}) vs. excess acidity, X for 2-furaldehyde in aqueous sulfuric acid at 25 °C.

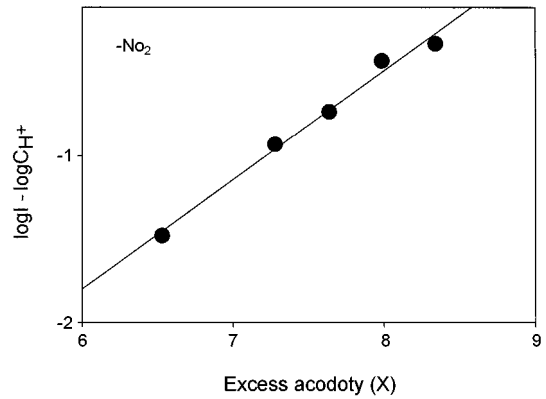


Fig. 6. Plot of (logI-logC_{H+}) vs. excess acidity, X for 5-nitro-2-furaldehyde in aqueous sulfuric acid at 25 °C.

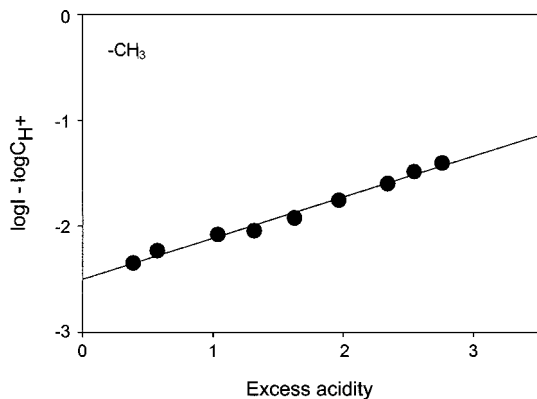


Fig. 5. Plot of (logI-logC_{H+}) vs. excess acidity, X for 5-methyl-2-furaldehyde in aqueous sulfuric acid at 25 °C.

pK_{BH-}값의 측정에서 계산된 m*값은 평균값으로 0.97±0.03이 된다고 하였다. 이와 같은 결과는 phenylthiophen-2-ylmethanone류와 용매의 상호작용이 2-furaldehyde류와 용매의 상호작용보다 크게 일어남으로서 phenylthiophen-2-ylmethanone류의 짝산의 용매화가 반응기 질을 안정화시키는 효과가 2-furaldehyde류 보다는 크다는 사실을 시사해 주고 있다. Table 7에서 보는 바와

Table 6. Acid dissociation constants, pK_{BH-}, and m* values for 5-X-2-furaldehyde(5-X-FA) in aqueous sulfuric acid at 25 °C

X	5-X-FA		
	pK _{BH-}	m*	ΔpK _{BH+}
CH ₃	-2.50	0.39	-0.37
H	-2.87	0.40	0.00
Br	-3.15	0.44	0.28
NO ₂	-5.75	0.66	2.88

$$\Delta pK_{BH+} = (pK_{BH-})_H - (pK_{BH-})_X$$

같이 2-furaldehyde류와 비슷한 m*값을 갖는 물질들은 acetophenone류⁶와 benzamide류⁹임을 알 수 있고, benzoate류¹⁰에서는 m*값이 약간 크게 나타남을 알 수 있다.

한편 각 반응물질들의 pK_{BH+} 값은 Table 6에서 보는 바와 같이 2-furaldehydes의 5번 위치에 있는 치환기가 전자 주게 치환기에서 전자 받게 치환기로 변할 때 3.25 pK 정도 작아짐을 볼 수 있다. 이와 같은 경향성은 2-furaldehyde의 5번 위치에 전자 주게 치환기를 가진 경우, 전자 받게 치환기를 가진 경우 보다 카르보닐 탄소에 양성자화가 훨씬 쉽게 일어날 것이므로 염기도 상수

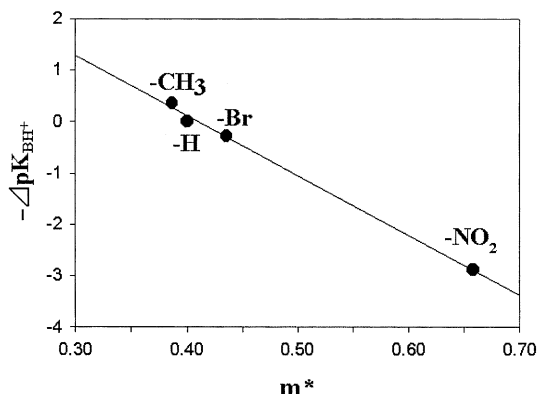


Fig. 7. Basicity dependence on m^* for 5-substituted-2-furaldehydes.

Table 7. Comparison of m^* value for furaldehydes with those of typical aromatic acyl derivatives

Compounds	m^*
2-Furaldehydes	0.39-0.66
Acetophenones	0.50-0.60 ^{*)}
Benzamides	0.54 [†]
Methylbenzoate	0.81 [†]
Eethylbenzoate	0.73 [†]

*) taken from ref. 11)

인 pK_{BH^+} 가 전자 받개 치환기를 가진 경우 보다 큰 값을 가질 것이다. 본 실험에서 얻은 결과는 이러한 예측과 일치하는 결과임으로 보아 타당성이 있다고 사료된다.

몇몇 헤테로고리 화합물의 반응성 연구에 대해 에너지 직선 관계를 적용한 연구 보고가 있다.¹¹ 이들에 의하면 한 개의 헤테로 원자를 가지는 5환 헤테로고리 화합물에서 5번 위치에 치환기는 벤젠고리에 치환기가 가지는 화합물과 비교했을 때 para 위치로 간주할 수 있으므로 이러한 화합물의 구조와 반응성의 상관관계를 Hammett형식 방정식으로 관련시킬 수 있다고 하였다.¹²

본 연구에서 선택한 반응기질이 5-치환-2-furaldehyde 류이므로 구한 pK_{BH^+} 값으로부터 Hammett 방정식에서 치환기 상수인 σ 값을 다음 식 (4)으로부터 구할 수 있을 것이다.

$$-\Delta pK_{BH^+} = (pK_{BH^+})_{SX} - (pK_{BH^+})_{S-H} \quad (4)$$

식 (4)으로부터 계산된 $-\Delta pK_{BH^+}$ 값은 Table 6에서 Hammett가 계산한 치환기 상수값과 유사한 경향인 전자 주개 치환기인 경우는 “-” 값을, 전자 받개 치환기인 경우 “+” 값을 나타내고 있음을 주목할 결과라고 생각한다.

결론

황산 수용액에서 5-치환-2-furaldehyde류의 양성화 반응에 대한 적산의 해리상수(pK_{BH^+})를 구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 2-furaldehyde의 염기도 상수: 5번 위치의 치환기가 전자 주개 치환기 일수록 크게 나타났으며 m^* 값은 작게 나타난다. 이는 전자 주개 치환기 일수록 짝산(BH^+)을 쉽게 만들어 용매화가 잘 일어남을 알 수 있었다.

2. 본 실험에서 구한 m^* 값은 0.39-0.66 사이의 값을 보였다. 이는 본 반응기질과 유사한 acetophenone류의 m^* 값(0.50-0.60)과 비슷하게 관측되는 것을 보아 용매화 정도가 비슷하게 일어남을 알 수 있었다.

3. Hammett 방정식의 치환기 상수 값에 해당하는 $-\Delta pK_{BH^+}$ 값은 Hammett의 치환기 상수 값과 비슷한 경향이 있음을 알 수 있었다.

4. m^* 값에 대한 $-\Delta pK_{BH^+}$ 의 의존도는 아주 좋은 직선 관계가 성립됨을 알 수 있었다.

이 논문은 2001학년도 동아대학교 학술연구비(국외 단기연구과제) 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

인용문헌

- Kresge, A. J.; Chen, H. L.; Chiang, Y.; Murrill, E.; Payne, M. A.; Sagatys, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 413.
- Hammett, L. P. *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 2nd Ed. 1970.
- Noto, R.; Grubadauria, M.; Rosselli, S.; Spinelli, D. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1996**, p. 829.
- Lee, I.; Rhee, S. K.; Kim, C. K.; Chung, D. S.; Kim, C. K. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2000**, 21(9), 882.
- Cox, R. A.; Yates, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3862.
- Chimichi, S.; Dell'Erba, C.; Gruttadanria, M.; Noto, R.; Novi, M.; Petillo, G.; Sancassan, F.; Spinelli, D. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1995**, 2, 1021.
- Cox, R. A.; Yates, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3861.
- Bagno, R.; Scorrano, G.; More O'Ferrall, R. A. *Rev. Chem. Intermed.*, **1987**, 7, 313.
- Yates, K.; Wai, H.; Welch, G.; McClelland, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 9, 418.

10. R. A. Cox, R. A.; Yates, K. *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 2944-2951.
11. (a) Cox, R. A.; Smith, C. R.; Yates, K. *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 2952; Cox, R. A.; Yates, K. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3619; (b) Levi, A.; Modena, G.; Scorrano, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6585; (c) Azzaro, M.; Gal, J. F.; Geribaldi, S.; Groc-Luciano, A.; Catteri, C. *J. Chem. Res. (sp)* **1979**, 134; (d) Stewart, R.; Yates, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 6355; (e) Dahm, H.; Pechy, P.; Toan, V. V. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1990**, *29*, 647; (f) Brownlee, R. T. C.; Sadek, M.; Craik, D. J. *Org. Magn. Reson.*, **1983**, *21*, 616; (g) Gilbert, T. J.; Johnson, C. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 5846; (h) Dell'Erba, C.; Mele, A.; Novi, M.; Petrillo, G.; Sancassan, F.; Spinelli, D.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1990**, 2055; (i) Dell'Erba, C.; Sancassan, F.; Novi, M.; Petrillo, G.; Mugnoli, A.; Spinelli, D.; Consiglio, G.; Gatti, P. *J. Org. Chem.*, **1988**, *53*, 3564.
12. Jaffe, H. H.; Jones, H. I. *Advance in Heterocyclic Chemistry*, Academic Press, New York, **1964**, *3*, 209; Tomasik, P.; Johnson, C. D. *Ibid.* **1976**, *20*, 1.
-