

## 단 신

# 유기금속 화합물을 촉매로 이용한 2,2'-Bipyridyl-methane 유도체 및 Pyridyl pyrazine 유도체의 생성

嚴在國

계명대학교 자연과학부 화학전공  
(2002. 3. 18 접수)

## Synthesis of 2,2'-Bipyridyl methane- and Pyridyl pyrazine- Derivatives by the Catalyst of Organometallic Compounds

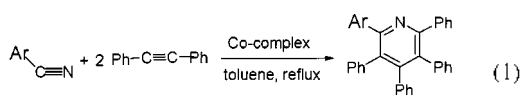
Jae-Kook Uhm

Department of Chemistry, College of Natural Science, Keimyung University, Daegu 704-701 Korea  
(Received March 18, 2002)

주제어: 2,2'-Bipyridyl-methane, Pyridyl Pyrazine 유도체

Keywords: 2,2'-Bipyridyl-methane, Pyridyl Pyrazine Derivatives

Pyridine 유도체인 3,4,5,6-tetraphenyl-2,2'-bipyridine과 2,3,4,5,6-pentaphenyl-pyridine은 각각 합성되었으며,<sup>1,2</sup> 유기금속 화합물을 이용하여 보다 간편하고 높은 수율로 얻는 방법도 연구되었다.<sup>3</sup> 고리화첨가반응(cyclo-addition-reaction)은 Vollhardt,<sup>4</sup> Jonas,<sup>5</sup> Trost<sup>6</sup> 등이 알카인류를 출발물질로, 유기금속화합물을 촉매로 이용하므로 알카인의 (2+2-) 등의 반응을 통하여 이루어졌다. 특히 Boememann 등은 nitrile류와 alkyne의 고리화 반응에 의해서 pyridine 유도체를 생성하였다.<sup>7</sup> 본 연구실에서는 코발트 및 팔라듐 착화합물<sup>8,9</sup>을 촉매로 활용하여, 다음 식 (1)과 같이 aromatic nitrile을 출발물질로 디페닐아세틸렌을 반응시켜서 pyridine 유도체를 생성하였다.<sup>3</sup>



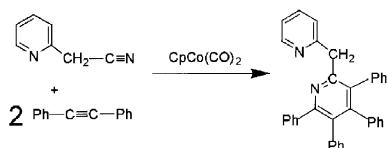
본 연구는 식 (1)과 유사한 방법으로 2-pyridyl acetonitrile과 pyrazinecarbonitrile 유도체와 디페닐아세틸렌을 각각 반응시켜 탄소-질소고리화반응에 의한 pyridine 또는 pyrazine 유도체를 생성하는데 목적을 두었다. 2-pyridyl acetonitrile과 같이 methylene 기를 사

이에 두고 nitrile이 결합되었을 때와 pyrazine의 치환체 작용에 의한 고리화반응도 비교하고자 하였다.

## 실 험

본 실험에 사용된 시약류는: aromatic nitrile류, diphenyl acetylene, CpCo(CO)<sub>2</sub>, Pd(OAc)<sub>2</sub>, THF, ether, petroleum ether, toluene 등은 Aldrich, Strem, Fluka, Junsei 사 제품이었다. CpCo(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>와 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> · PdCl)<sub>2</sub>는 본 연구실에서 직접 합성하여 사용하였다. 건조제(drierite 미국 W.A. Hammond사 제품)와 탈산제(BTS<sup>10</sup>, 독일 BASF사 제품) 또 분리용 silica gel은 Merck사 제품, Kiesel gel 60 G를 사용하였다.

생성물을 확인하기 위하여 사용된 기기는 Bruker AM 300 MHz 및 Bruker Digital NMR Avance DRX 400 MHz spectrometer를 이용하여 <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR spectra를 얻었고, mass spectra는 Kratos MS 25 RFA spectrometer를 이용하였다. 그리고 원소 분석은 Carlo Erba Elemental Analyzer CHNS-O EA1108을 이용하였다. 용점측정은 영국제 Jencons 9200으로 하였다. 또 모든 반응은 이중다기능(double manifold) 감압 장치로 된 Schlenk technique 하에서 이루어졌다.



### 2-Pyridylacetonitrile의 $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ 촉매 하에서 2,2'-(3,4,5,6-tetraphenyl)bipyridyl-methane의 합성

아르곤 가스로 치환시킨 25 mL Schlenk tube에 2-pyridylacetonitrile 0.354 g(3 mmol)을 넣고 여기에 1.069 g(6 mmol)의 디페닐아세틸렌과 반응시키고, 촉매로 0.011 g(0.06 mmol)  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ 를 가하고 용매로 톨루엔 10 mL를 사용하였다. 용매를 환류시키면서 2주간 반응시켰다. TLC결과 반응이 진행되었음을 확인한 후 silica gel판 크로마토그래피로 생성물을 분리하였다. 수율은 0.471 g(0.99 mmol, 33%)이었고, 생성물의 m.p는 170.3 °C였다. NMR, mass-spectrum 및 원소분석에 의해서 생성물을 확인하였다.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$ : 8.57(m, 1H), 7.70(m, 1H), 7.49(m, 5H), 7.39(m, 1H), 7.31(m, 5H), 7.23(m, 1H), 7.12(m, 5H), 6.86(m, 5H), 4.37(s, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$ : 151.2, 150.50, 149.44, 139.05, 137.90, 136.43, 131.93, 130.85, 130.74, 128.16, 128.00, 127.93, 127.78, 127.42, 127.22, 127.09, 126.74, 126.65, 124.31, 123.53, 122.78, 121.42, 117.51, 111.25, 46.15.

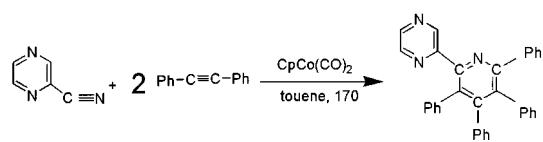
Mass-spect(EI): 475 $[\text{M}^+, 11.3\%]$ , 398 $[(\text{M-Ph})^+, 3.5\%]$ , 397 $[(\text{M-Py})^+, 9.4\%]$ , 383 $[(\text{M-Py-CH}_2)^+, 6.7\%]$ , 306 $[(\text{M-Ph-Py-CH}_2)^+, 3.4\%]$ , 229 $[(\text{M-2Ph-Py-CH}_2)^+, 2.5\%]$ , 77 $[\text{Ph}^+, 4.5\%]$

Anal. Calcd. for  $\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{N}_3$ (475.6117): C, 88.39; H, 6.08; N, 5.72.

Found: C, 88.15; H, 6.01; N, 5.84.

이와 동일한 방법으로 3-pyridylacetonitrile도 반응시켰으며, 2주 후에 TLC로 반응이 진행되었으나 반응이 진행되지 않았다. 동일한 반응물에 촉매로 0.0108 g(0.06 mmol)  $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 를 가하고 용매는 톨루엔 10 mL를 사용하였다. 반응물을 70 °C 온도에서 2주간 반응시켰다. TLC결과 반응이 진행되지 않았음을 확인하였고, silica gel판 크로마토그래피로 대부분의 출발물질들을 회수하였다.

### Pyrazinecarbonitrile의 $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ 촉매작용에 의한 2-(3,4,5,6-tetraphenyl)pyridyl pyrazine의 합성



아르곤 가스로 치환시킨 10 mL pressure tube에 pyrazinecarbonitrile 0.315 g(3 mmol)과 디페닐아세틸렌 1.069 g(6 mmol)을 넣고, 촉매로  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$  0.011 g(0.06 mmol)을 직용시키고 용매로 toluene 5 mL를 채우고 170 °C로 가열하면서 40시간 이상 반응시켰다. 냉각시킨후 TLC로 반응을 확인하였고 silica gel 판 크로마토그래피에 의해서 생성물을 분리하였다. 수율은 0.43 g(0.93 mmol, 31%)이었고, m.p: 155 °C였다.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$ : 8.70(m, 1H), 8.38(m, 1H), 8.35(m, 1H), 7.38(m, 5H), 7.15(m, 5H), 7.00(m, 5H), 6.92(m, 5H).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$ : 157.83, 151.41, 147.98, 146.72, 143.93, 138.66, 138.17, 132.59, 131.86, 131.72, 131.36, 131.02, 130.82, 128.46, 128.26, 128.22, 128.14, 128.08, 127.76, 127.25, 127.19, 127.14.

Mass-spect(EI): 461 $[\text{M}^+, 32\%]$ , 460 $[(\text{M-H})^+, 100\%]$ , 382 $[(\text{M-Py})^+, 2.4\%]$ , 305 $[(\text{M-Py-Ph})^+, 2.8\%]$ , 77 $[\text{Ph}^+, 3.6\%]$ .

Anal. Calcd for  $\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{N}_3$ (461.5648): C, 85.87; H, 9.10; N, 5.02.

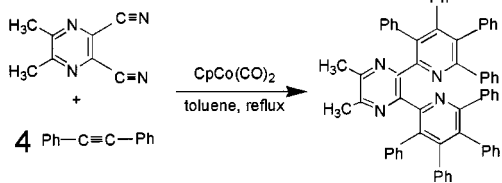
Found: C, 85.69; H, 9.34; N, 4.97.

같은 방법으로 반응물질들을 작용시키고 촉매로  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  0.0134 g(0.06 mmol), PPh<sub>3</sub> 0.039 g(0.15 mmol), Et<sub>3</sub>N 0.11 g(1 mmol)을 가하였다. 170 °C로 가열하면서 72시간 반응시키고 TLC로 확인하였더니 전혀 반응이 이뤄지지 않았다.

같은 반응물질에 촉매로  $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  0.0108 g(0.06 mmol)을 작용시키고 용매로 톨루엔 5 mL를 채우고 70 °C로 가열하면서 60시간 이상 반응시켰다. TLC로 반응을 확인하였더니 전혀 반응이 이루어지지 않았다. silica gel 판 크로마토그래피에 의해서 출발물질들을 회수하였다.

### 5,6-Dimethyl-2,3-pyrazinedicarbonitrile의 $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ 촉매하에 5,6-dimethyl-2,3-bis[2,2'-(3,4,5,6-tetraphenyl)pyridyl]pyrazine의 합성

아르곤 가스로 치환시킨 pressure tube에 5,6-dimethyl-2,3-pyrazinedicarbonitrile 0.2373 g(1.5 mmol)과 디페닐



이세틸렌 1.069 g(6 mmol)을 반응시키고, 촉매로 CpCo(CO)<sub>2</sub> 0.011 g(0.06 mmol)을 넣고 용매는 톨루엔 5 mL를 가하고 170 °C를 유지하면서 72시간 반응을 시켰다. TLC 결과 반응이 일어났음을 확인하고 silica gel판 크로마토그래피에 의해서 생성물을 분리하였다. 수율은 0.681 g(0.782 mmol, 52%)이었고 m.p는 320 °C였다. NMR, mass-spectrum, 원소분석에 의해서 생성물을 확인하였다.

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, δ): 7.11(m, 10H), 6.95(m, 10H), 6.83(m, 10H), 6.58(m, 10H), 2.13(s, 6H).

<sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, δ): 155.6, 155.76, 151.28, 150.76, 149.0, 141.92, 139.13, 138.79, 138.69, 135.90, 134.64, 132.02, 131.16, 130.70, 127.94, 127.89, 127.61, 127.40, 127.30, 126.80, 126.65, 126.41, 21.83.

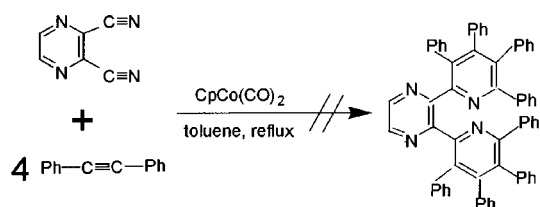
Mass-spect(EI): 870[M<sup>+</sup>, 100%].

Anal. Calcd for C<sub>66</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>(871.0942): C, 88.25; H, 6.43; N, 5.32.

Found: C, 88.08, H, 6.46; N, 5.46.

같은 반응물에 촉매로 CpCo(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 0.0108 g(0.06 mmol)을 넣고 용매는 톨루엔 5 mL를 가하고 70 °C를 유지하면서 72시간 이상 반응시켰다. TLC 결과 반응이 진행되지 않았으며, silica gel판 크로마토그래피에 의해서 출발물질을 회수하였다.

**2,3-Pyrazinedicarbonitrile과 유기금속 화합물 촉매 하에 2,3-bis[2,2'-(3,4,5,6-tetraphenyl)]pyridyl pyrazine의 생성시도**



아르곤 가스로 치환시킨 pressure tube에 2,3-pyraz-

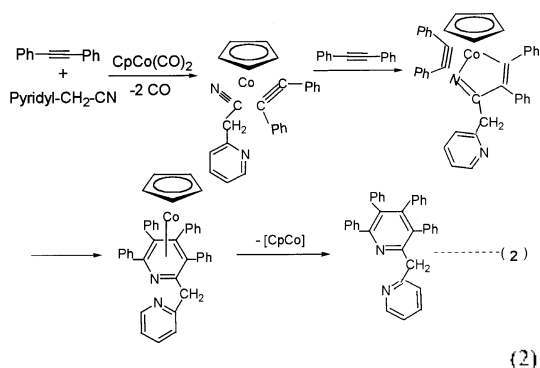
inedicarbonitrile 0.13 g(1 mmol)과 디페닐아세틸렌 0.72 g(4 mmol)을 반응시키고, 촉매로 CpCo(CO)<sub>2</sub> 0.01 g(0.056 mmol)을 넣고 용매는 톨루엔 5 mL를 가하고 170 °C를 유지하면서 120시간 반응을 시켰다. TLC 결과 반응이 진행되지 않았으며, silica gel판 크로마토그래피에 의해서 출발물질을 회수하였다

같은 반응물에 촉매로 CpCo(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 0.01 g(0.056 mmol)을 넣고 용매는 톨루엔 5 mL를 가하고 70 °C를 유지하면서 120시간 반응을 시켰다. TLC 결과 반응이 진행되지 않았으며, silica gel판 크로마토그래피에 의해서 출발물질을 회수하였다.

**결과 및 고찰**

**2,2'-(3,4,5,6-Tetraphenyl)bipyridyl-methane의 생성과 반응메카니즘**

피리딘 유도체는 약리작용으로 용도가 크므로 합성을 위한 연구가 활발히 수행되고 있다. 본 연구실에서는 많은 종류의 샌드위치형 유기금속화합물을 합성하였고, 이들을 이용한 새로운 유기합성법 개발을 시도하였다.<sup>11</sup> 이미 니트릴과 알카인과의 (2+2) 고리화첨가반응을 수행하였다.<sup>3</sup> 이러한 연구과정에서 페닐고리 또는 피리딘고리에 직접 결합된 니트릴은 상당한 입체작용으로 그 수율이 좋지 않고 반응시간도 많이 소요되거나 복잡한 반응조건을 필요로 한다. 실제로 CpCo(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>를 촉매로 사용하고 톨루엔용매에 환류시키면서 72시간 반응시켰을 때, 고리화 반응에 의한 피리딘 유도체가 63%의 수율로 얻어졌다.<sup>3</sup> 2-pyridylacetonitrile의 경우에 피리딘고리와 니트릴 작용기 사이에 methylene이 존재하여 입체장애가 적을 것으로 예상하여 비슷한 반응조건으로 높은 수율의 생성물이 얻어질 것으로 추측하였으나, 동일한 촉매로는 반응이 일어나지 않았다. 이 반응은 CpCo(CO)<sub>2</sub>의 촉매작용에 의해서 33% 수율로 생성물이 얻어졌다. 촉매중 CpCo(CO)<sub>2</sub>의 CO가 이탈하면서 알카인과 서서히 치환되면서 중간체 착물을 생성하는 것으로 생각되었다. CpCo(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>는 CpCo(CO)<sub>2</sub>보다 불안정하여 알카인과 치환반응이 되지 않을 수도 있다. 이와 같은 작용은 출발물질, 또는 반응조건에 따라서 다르므로 확실하게 단언할 수는 없지만 pyridyl 고리의 효과도 고려하여야 한다. 이 반응의 예상되는 메카니즘은 다음 식 (2)와 같을 것이다.



이 반응의 특징은 사용한 촉매종  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ 에서 반 탄소-질소 고리화반응이 일어났다. 3-Cyano pyridine과 같이 3-pyridyl acetonitrile에 있어서도 탄소-질소 고리화반응이 일어나지 않았는데, 그 이유는 인-용분현과 같이 설명이 가능할 것이다. 한편 생성물의 nmr 피크의 확인은 피리딘 고리에 결합된 6위치의 수소가 8.57, 4위치가 7.70, 3위치는 7.39 그리고 5위치의 수소는 7.23 ppm에 각각 나타났다. 메틸기로 치환된 피리딘은 6위치에 7.49, 4위치에 7.31, 2위치에 7.21 그리고 5위치에 6.86 ppm에서 각각의 메틸기가 나타났다. 특히 methylene 피크가 4.37 ppm에서 적분치까지 잘 일치하였다. 이 화합물의 mass-spectrum에 의한 mol. 피크는 475에서 나타났다. 원소분석 결과도 비교적 정확히 나타나 예상되는 화합물임을 확인할 수 있었다.

### 2-Pyridyl pyrazine 유도체의 생성

Pyrazine은 대칭형 고리이므로 nitrile기가 결합될 때는 결합위치에 영향을 받지 않는다. 이 화합물의 nitrile기가 알카인과 고리화 첨가반응이 일어날 때는 pyridine nitrile의 경우와 같은 반응조건에서 비슷한 메카니즘을 예상할 수 있다.<sup>3</sup> 이 경우에도  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ 를 촉매로 사용했을 때만 생성물이 얻어졌다. 생성물 2-(3,4,5,6-tetraphenyl)pyridyl pyrazine은 nmr로 확인하였다. 8.70 ppm의 나중피크는 피라진 고리 6위치의 수소피크이고, 8.38과 8.35 ppm의 각각 나중피크는 3과 5에 위치하는 두 수소에 의한 것임을 알 수 있었다. 한편 피리딘 유도체에 결합된 메틸 고리는 7.38 ppm에 6위치, 7.15에는 4위치, 7.0은 3위치, 그리고 6.92 ppm에는 5위치의 메틸기가 각각 나타내는 피크임을 확인하였다. 이 화합물의 분자피크는 mass-spectrum에 의해 461이었다. 또 이 화합물의 원소분석결과를 계산치와 실험치가 근접하며, 이상의 분석결과로서 본 실험에 의한 생성물은

예상되는 화합물임을 알 수 있었다.

치환체를 포함하는 5,6-dimethyl-2,3-pyrazinedicarbonitrile은 pyrazine 고리의 5,6위치에 결합된 methyl기의 작용으로 2,3위치에 결합된 nitrile기의 알카인과 고리화 첨가반응이 더욱 유리할 것으로 추측된다. 상기 실험에서 2,3-pyrazine-dicarbonitrile을 출발물질로 하고 같은 조건으로 반응시켰을 때, 반응이 일어나지 않은 것은 5,6-위치에 결합된 두 methyl기의 작용이 없기 때문이라고 생각된다. 이 반응에서 출발물질은 대칭형이고 많은 치환체가 결합되었으나 고리화반응이 일어나는 때는 입체장애의 큰 영향을 받지 않은 것으로 볼 수 있다. 생성물, 5,6-dimethyl-2,3-bis[2,2'-(3,4,5,6-tetraphenyl)pyridyl]pyrazine의 nmr 피크 확인은 피리딘 치환체의 6위치의 메틸기는 7.11 ppm에, 3위치는 6.83, 4위치는 6.95에, 그리고 6.58 ppm에 5위치의 메틸기의 피크가 각각 나타났다. 한편 2.13 ppm에 단일로 나타난 피크는 두 methyl기의 작용이다. 그리고 두 pyridine 유도체에 결합된 8개의 메틸기는 각각의 결합모습에 의한 고리 전류(ring-current) 때문에 대부분 고자기장(high field)에서 나타났다. 이 생성물의 mol. 피크는 mass-spectrum에 의해 870에서 나타났으며, 원소분석결과도 계산치와 실험치가 상당히 일치하므로 예상되는 화합물임을 알 수 있었다. 이 반응이 일어난 메카니즘은 예상 식 (2)와 같은 것으로 추측된다. 이들 반응에서 촉매로 Jonas 시약을 사용하였으나 반응이 이루어지지 않았던 것은, Jonas 시약이 불안정하여 70 °C의 온도에서 반응을 시켜야 하는데 이 온도에서는 반응물들이 활성화되지 않는 것으로 생각된다. 이들 각각의 반응에서 생성물의 수율을 높이기 위해서는 앞으로 더욱 많은 연구가 있어야 할 것이다.

### 결 론

2-Pyridylacetonitrile을  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$  촉매하에서 diphenylacetylene과 (2+2)고리화첨가반응에 의하여 2,2'-(3,4,5,6-tetraphenyl)bipyridyl methane을 생성하였다. 이 반응의 메카니즘은 Bockmann 방법과 유사하며, CO가 이탈하면서 중간체착물을 생성시켰다가  $\text{CpCo}$ 가 이탈하면서 고리화 반응이 이루어진다. Pyrazine carbonitrile 및 5,6-dimethyl-2,3-pyrazine dicarbonitrile도  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ 의 촉매작용으로 diphenylacetylene과 각각 반응하여 2-(3,4,5,6-tetraphenyl)pyridyl pyrazine과

5,6-dimethyl-2,3-bis[2,2'-(3,4,5,6-tetraphenyl)]pyridyl pyrazine을 생성하였다. 출발물질로 2,3-pyrazine dicarbonitrile을 사용하여 같은 조건에서 반응을 시켰으나 반응이 이루어지지 않은 것은 치환체인 두 methyl 기의 작용이 없기 때문이라고 생각된다. 또 이들 반응에 Jonas 시약을 촉매로 사용하였으나 반응이 되지 않았다. 출발물질로 3-pyridylacetonitrile을 사용하여 상기와 같은 방법으로 생성을 시도하였으나 반응이 이루어지지 않았다.

### 인용문헌

- (a) Jaworski, T. *Roczniki Chem.* **1960**, *34*, 899; (b) **1961**, *35*, 1309; (c) Jaworski, T. *Wiad. Chem.* **1961**, *15*, 62.
- Nehl, H. *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2535.
- Uhm, J.-k.; An, H. W. *J. Kor. Chem. Soc.* **2001**, *45*, 268.
- (a) Vollhardt, K. P. C.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 539. (b) Funk, R. L.; Vollhardt, K. P. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5483. (c) Funk, R. L.; Vollhardt, K. P. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 215. (d) Funk, R. L.; Vollhardt, K. P. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5253.
- (a) Jonas, K.; Kruger, C. *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 513. (b) Jonas, K.; Dellense, E.; Haberman, D. *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 729. (c) Koelle, U.; Fuss, B. *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 116. (d) Gleiter, R.; Kratz, D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 276. (e) Vollhardt, K. P. C. *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 525.
- (a) Trost, B. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1. (b) Trost, B. M.; Chan, D. M. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2315. (c) Trost, B. M.; Chan, D. M. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2326. (d) Trost, B. M.; Lynch, J.; Renaut, P.; Steinman, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2843. (e) Trost, B. M.; Mignani, S. G. *Tetrahedron. Lett.* **1986**, *27*, 4137. (f) Trost, B. M.; Sudhakar, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3792.
- (a) Boennemann, H. *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 517; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 505. (b) Boennemann, H. *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 264; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 248. (c) Boennemann, H.; Brijoux, W. *Adv. Heterocycl. Chem.* **1990**, *49*, 177.
- (a) Fischer, E. O.; Jira, R. *Z. Naturforsch.* **1955**, *10B*, 355. (b) King, R. B.; Stone, F. G. A. *Inorg. Synth.* **1963**, *7*, 112. (c) Piper, T. S.; Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1955**, *1*, 165. (d) Rausch, M. D.; Genetti, R. A. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 3888.
- (a) Schmidt, J.; Helner, W. *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 284. (b) Dent, W. T.; Long, R.; Wilkinson, J. *J. Chem. Soc.* **1964**, 1585. (c) Trost, B. M.; Strega, P. E.; Weber, L.; Fullerton, T. J.; Dietsche, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3407.
- Schuetze, M. *Angew. Chem.*, **1958**, *70*, 697.
- (a) Uhm, J.-k.; Park, Y. B.; Byun, S. I.; Lee, H.; Kwak, Y. W.; Kim, T. J. *J. Kor. Chem. Soc.* **1991**, *35*, 410. (b) Lee, W. S.; Lee, H.; Byun, S. I.; Park, Y. B.; Lee, K.; Uhm, J.-k.; Kwak, Y. W.; Kim, T. J. *J. Kor. Chem. Soc.* **1992**, *36*, 305. (c) Uhm, J.-k.; Kim, S. B.; Lee, W. S.; Cha, J. S.; Lee, H. S.; Lee, D. H.; Kim, H. S.; Sim, S. C. *J. Kor. Chem. Soc.* **1993**, *37*, 832. (d) Uhm, J.-k.; An, H. W.; Chung, C. K.; Kim, H. R. *Bull. Kor. Chem. Soc.* **1994**, *15*, 1124.