

4-비닐시클로헥센을 이용한 방향족 니트로 화합물의 환원반응

김 흥 석 · 김 동 일 · 김 청 식 · 주 영 제*

경북대학교 공업화학과

*금호화학연구소

(1994년 6월 17일 접수, 1994년 7월 28일 채택)

Catalytic Hydrogen Transfer Reduction of Aromatic Nitro Compounds with 4-Vinylcyclohexene

Hong-Seok Kim, Dong Il Kim, Cheong-Sig Kim, and Young Je Joo*

Dept. of Industrial Chem., Kyungpook Nat'l Univ., Taegu 702-701, Korea

*Kumho Chemical Laboratories, Daejeon 305-600, Korea

(Received June 17, 1994, Accepted July 28, 1994)

요 약 : 부타디엔의 고분자반응 또는 운반 및 보관과정에서 이량화되어 생성되는 4-비닐시클로헥센(VCH)을 이용하여 방향족 니트로화합물을 Pd/C 촉매하에서 촉매 전달 수소화반응시켜 높은 수율의 아닐린유도체로 합성하였다. 니트로벤젠고리에 치환기가 치환된 오르토-니트로톨루엔, 오르토-니트로페놀, 오르토-니트로아니솔의 경우는 파라-니트로톨루엔, 파라-니트로페놀, 파라-니트로아니솔의 반응보다 반응 소요시간이 길었다. 4-비닐시클로헥센-에탄올-Pd/C계에서 오르토, 메타, 파라-클로로니트로벤젠, 파라-니트로벤즈알데히드, 파라-니트로벤질알코올, 파라-니트로벤질 아세테이트 등의 화합물에서는 환원반응뿐만 아니라 가수소 분해반응도 진행되어 파라-톨루이딘이 생성되었다.

Abstract: Most of the aromatic nitro compounds were reduced to amines in high yield by transfer of hydrogen from 4-vinyl cyclohexene to the substrate via palladium catalyst. The usefulness of the method is not affected by the presence of a variety of other functional groups such as -OH, -OCH₃, -CH₃, -CO₂H, and -Cl, except for halogen which is removed during hydrogenation. The reduction of ortho-substituted nitrobenzene such as o-nitrotoluene, o-nitrophenol, o-nitroanisole was slower than the para isomer. Typically, the nitro compound is refluxed in ethanol with a large excess of 4-vinylcyclohexene in the presence of Pd-C catalyst. Under the above conditions, p-nitrobenzaldehyde, p-nitrobenzyl alcohol, and p-nitrobenzyl acetate were reduced to p-toluidine.

1. 서 론

환원반응 중에서 수소화 환원반응은 공업적으로 중요한 뿐 아니라 유기합성화학에서 실험실에서도 많이 이용되고 있다[1, 2]. 수소화 환원반응은 수소공급원으로 수소기체를 이용하는 반응인 촉매 수소화반응

(catalytic hydrogenation)과 유기 및 무기분자를 이용하는 촉매전달 수소화반응(catalytic transfer hydrogenation, CTH) 반응으로 크게 구분할 수 있다.

촉매 존재하에서 수소공여체(hydrogen donor)로 유기분자를 이용하여 다중결합 화합물을 환원시키는 반응은 잘 알려져 있으며, 이 촉매전달 수소화반응은

한 분자내에서 수소의 자리옮김이 일어나는 수소 이동반응(hydrogen migration), 동일한 분자가 수소공여체와 수소수용체(hydrogen acceptor) 역할을 하는 수소 불균등화반응(hydrogen disproportionation), 서로 다른 분자간에 수소의 이동이 이루어지는 수소화-탈수소화반응(hydrogenation-dehydrogenation) 등의 세 가지로 분류된다[3, 4].

이상의 각 반응들은 열, 균일촉매, 불균일촉매, 광화학적 방법 또는 생물학적 방법에 의해 일어날 수 있으며, 이중 수소화-탈수소화반응이 주로 유기합성에 이용되고 있다[4, 5].

1952년 Bradude와 Linstead 등은 에틸렌 화합물이 팔라듐 촉매, 65°C에서 시클로헥센의 환류 교반에 의해 높은 수율과 순도로 환원이 되는 것을 발표하였다[6]. 그후 여러 연구자들에 의해 유기분자들 중에서 쉽게 얻을 수 있는 cyclohexene[6, 7, 8], limonene[9], tetralin[10], 1,3-cyclohexadiene[8], pinene[11] 등이 수소공여체로 이용될 수 있음이 알려졌다. 아울러 Pd[12], Raney Ni[13], Ru[14], Ir[15] 등이 불균일 촉매 또는 균일 촉매로 사용된 예들이 보고되었다.

또한 시클로헥센을 수소공여체로 사용하여 니트로벤젠을 아닐린으로 환원시키는 반응이 여러 가지 촉매, 용매, 반응온도에서 연구되었으며, Pd 촉매를 사용한 방법이 많이 알려져 있다[6, 7, 8].

합성고무의 생산에 사용되는 부타디엔은 고분자 반응, 운반 및 보관 과정에서 이량화되어 4-비닐시클로헥센(VCH)을 생성한다. 현재 C₄에서 부타디엔을 추출하는 과정에서 부산물로 생성되는 VCH는 약 1% 가량되며 전량 태워지고 있으나 부타디엔의 수요가 증가함에 따라 매년 그 생산량이 증가되고 있어 이를 공업적으로 이용하는 방법이 새로운 연구의 한 분야로 대두되고 있다.

본 연구에서는 Pd촉매하에서 VCH를 수소공여체로 사용하여 방향족 니트로 화합물을 정밀화학공업의 원료물질로 사용되고 있는 아닐린유도체로 환원시키는 반응에 대해서 연구하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

¹H-NMR스펙트럼은 T.M.S.를 기준으로 하여 화학적 이동을 δ 로 나타내었으며, Varian EM-360(60MHz)

및 Bruker AM-300(300MHz) spectrometer로 측정하였다. IR스펙트럼은 Shimadzu IR-470 spectrometer를 사용하여 KBr pellet 또는 liquid film을 만들어 측정하였다. GC-Mass 스펙트럼은 Shimadzu QP-1000을 사용하여 EI mode로 분석하였다. Gas chromatography는 OV-17(0.25mm×25m)capillary column이 내장된 Shimadzu GC-14A를 이용하였다. 분석용 TLC plate는 Merck사의 Kieselgel 60 F₂₅₄를 사용하였다. Column chromatography에 사용한 실리카겔은 Merck사의 Silicagel 60(70-230mesh)를 사용하였다.

반응에 사용한 시약 중 p-nitrobenzyl alcohol은 Aldrich사의 4-nitrobenzaldehyde를 NaBH₄와 반응시켜 얻었으며, 4-nitrobenzyl acetate는 Kanto사의 acetic anhydride와 반응시켜 합성하였고, 기타 니트로 화합물, 4-비닐시클로헥센, 5% palladium 촉매는 Aldrich사에서 구입하여 그대로 사용하였다. 반응에 사용한 용매는 일반적인 정제법을 이용하여 정제한 후 사용하였다[16].

2.2. 니트로 화합물의 환원반응

4-Nitrophenol(0.14g, 1mmol), 5% Pd/C(200mg), 4-비닐시클로헥센 1.3ml(10mmol)을 에탄올 10ml(99.9%)에 혼합시켜 p-nitrophenol이 모두 반응될때까지 환류 교반시킨다. 반응혼합물을 상온으로 냉각시키고, 짧은 실리카겔 크로마토그래피관을 통과시켜 촉매를 제거한다. 여액을 감압하여 용매를 제거한 후 남은 잔사를 CH₂Cl₂를 전개용매로 사용한 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 4-aminophenol 78mg(0.72mmol)을 얻었다(72%).

2.3. 4-Nitrobenzyl Alcohol의 합성

4-Nitrobenzaldehyde(2g, 13.2mmol)를 에탄올 30ml(95.0%)에 용해시키고 NaBH₄(500mg, 13.2mmol)을 넣어 상온, 질소하에서 12시간 동안 교반하였다. 미반응 NaBH₄를 제거하기 위하여 반응혼합물에 아세톤을 소량 가하여 10분 더 교반한 뒤 과량의 증류수로 희석시키고 에틸아세테이트로 추출하였다. 유기층을 10% 염산수용액, 포화 NaHCO₃수용액, 증류수의 순서로 세척하고 무수 Na₂SO₄로 건조시킨 후 감압하에서 용매를 제거하여 4-nitrobenzyl alcohol 1.9g(93%)을 얻었다. IR(KBr) 3495(OH), 1595, 1502, 1332, 1052, 735cm⁻¹, ¹H NMR(CDCl₃) δ 4.8

(s, 2H, CH₂-OH), 7.7(d, J=7Hz, 2H, aromatic H), 8.4(d, J=7Hz, 2H, aromatic H).

2. 4. 4-Nitrobenzyl Acetate의 합성

4-Nitrobenzyl alcohol(900mg, 5.9mmol)을 피리딘 10ml에 용해시키고 acetic anhydride(3ml)를 넣어 상온 질소 기류하에서 1시간 동안 교반하였다. 미반응의 acetic anhydride를 제거하기 위하여 반응 혼합물에 메탄올을 소량 가하여 10분 더 교반한 뒤 에틸 아세테이트로 추출하였다. 유기층을 10% 염산수용액, 포화 NaHCO₃ 수용액, 증류수의 순서로 세척하고 무수 Na₂SO₄로 건조시킨 후 감압하에서 용매를 제거하여 4-nitrobenzyl acetate 1.05g(92%)을 얻었다. IR(KBr)1728(C=O), 1594, 1507, 1439, 1369, 1250, 739cm⁻¹; ¹H NMR(CDCl₃) δ 2.24(s, 3H, COCH₃), 3.29(s, 2H, CH₂-O), 6.60(d, J=6.3Hz, 2H, aromatic H), 6.97(d, J=6.3Hz, 2H, aromatic H).

2. 5. 4-Toluidine의 합성

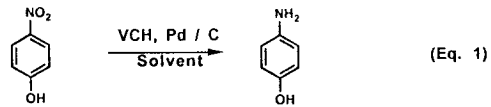
4-nitrobenzyl acetate(195mg, 1mmol)을 에탄올 10ml에 용해시키고 VCH(1.3ml, 10mmol)과 5% Pd/C(200mg)을 넣고 5시간 동안 환류 교반시켰다. 실험 2-2의 방법으로 처리하여 4-toluidine 92mg(86%)을 얻었다. mp42-44°C; IR(KBr) 3385(N-H), 1614, 1505, 1265, 811cm⁻¹; ¹H NMR(CDCl₃) δ 2.24(s, 3H, CH₃), 3.39(bs, 2H, NH₂), 6.60(d, J=8.4Hz, 2H, aromatic H), 6.95(d, J=8.4Hz, 2H, aromatic H)

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 부타디엔의 고분자반응, 저장, 운반 과정에서 부산물로 생성되는 부타디엔의 이량체인 4-비닐시클로헥센(VCH)을 catalytic transfer hydrogenation(CTH)반응의 수소공여체(hydrogen donor)로 사용하여 5% Pd/C 촉매하에서 방향족 니트로 화합물의 환원반응에 대하여 실험하였다.

VCH와 니트로벤젠을 5% Pd/C 촉매 존재하에서 상온 또는 환류 교반시켜 보았으나 반응이 전혀 진행되지 않았다. VCH와 여러 종류의 용매를 혼합시켜 반응시켰을 때 에탄올을 용매로 사용한 경우에 원하는 아닐린 화합물이 생성되는 것을 확인할 수 있었다.

반응의 최적 조건을 찾기 위하여 분리 및 확인이 용이한 파라-니트로페놀 화합물을 이용하여 5% Pd/C



Equation 1

C 촉매하에서 VCH와 반응시켰다.

Table 1에서와 같이 VCH와 에탄올을 각각 용매로 사용하였을 때 반응이 전혀 진행되지 않았으며, (실험 1, 2)VCH와 비극성 용매인 벤젠의 혼합액을 수소공여체로 사용하였을 때도 반응이 전혀 진행되지 않았다 (실험 3). VCH와 여러 종류의 알코올을 혼합한 용매를 반응시켜 본 결과 에탄올과 메탄올을 VCH와 혼합하여 사용하는 경우에는 각각 72%, 70%의 수율로 파라-아미노페놀을 분리할 수 있었다(실험 4, 5). 그러나 이소프로판올을 사용하는 경우에는 반응이 전혀 진행되지 않았다. 그 이유로는 알코올은 Scheme 1에서 보는 바와 같이 hydrogen donor로 작용하여 C-H insertion(Path I) 또는 O-H insertion(Path II)을 통하여 팔라듐을 활성화시킨다고 알려져 있다[3, 4, 17]. 일급 알코올인 메탄올이나 에탄올은 O-H insertion만이 유일하게 일어나 Pd-alkoxy hydride 착물이 생성되고 이착물이 VCH와 결합하여 팔라듐 π 알릴 착물이 형성되어 수소 전이반응이 잘 일어날 수 있으나, 이소프로판올의 경우는 분자내에 secondary hydrogen이 존재하여 O-H insertion(Path II)외에도 C-H insertion(Path I)이 경쟁적으로 일어나서 Pd-alkyl hydride 착물을 거쳐 궁극적으로 비활성화 착물인 케톤-팔라듐 착물이 생성됨으로써 수소 전이반응을 크게 저하시킨다고 믿어진다.

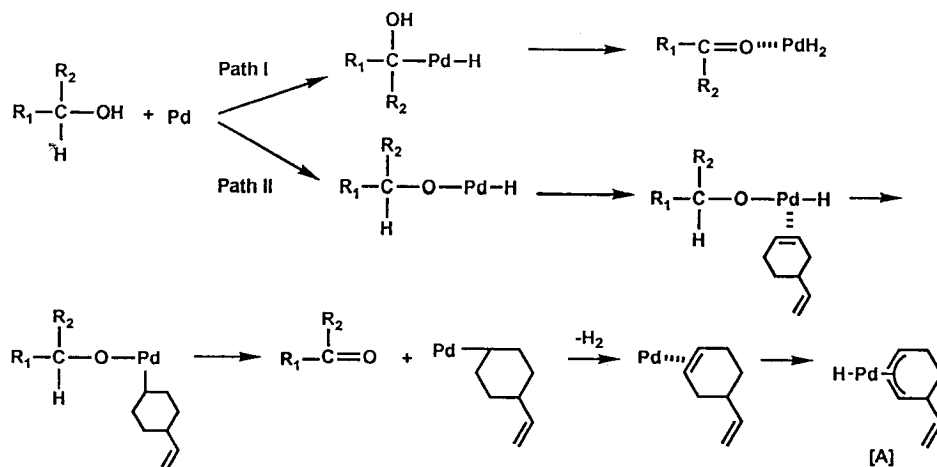
반응의 최적조건을 찾기 위하여 반응물 대 VCH의

Table 1. Solvent Effect on Transfer Hydrogenation of p-Nitrophenol with Pd/C^a

Exp. #	Solvent	Time(h)	Yield(%) ^b
1	VCH	24	0
2	EtOH	24	0
3	VCH : Benzene	24	0
4	VCH : EtOH	1	72
5	VCH : MeOH	1	70
6	VCH : i-PrOH	24	0

^a Substrate/VCH/Solvent = 1mmol/10mmol/10ml

^b Isolated yield



비를 1:1에서 1:10 사이에서 바꾸어 가며 조사한 결과 적어도 몰비가 1:4 이상되어야 반응이 진행되며 반응물:VCH:에탄올의 비가 1mmol:10mmol:10ml일 때 니트로 화합물이 완전히 환원되었다. 5% Pd/C와 10% Pd/C를 촉매로 사용한 경우 각각 200mg, 100mg의 Pd/C를 사용하였을 때 높은 수율로 환원 반응이 일어남을 알았다. 이상의 실험결과 CTH반응에서 VCH와 에탄올의 혼합액이 수소공여체로서 촉매의 역할을 하고 있음을 알 수 있었다.

니트로벤젠 유도체에서 치환기의 영향을 살펴 보기 위하여 오르토와 파라에 치환기가 도입된 화합물들의 반응성을 조사하였다. Table 2에서와 같이 파라-니트로페놀과 오르토-니트로페놀의 경우에 파라-니트로페놀은 1시간만에 반응이 모두 진행되었다. 그러나 오르토-니트로페놀을 반응시켰을 때는 반응이 4시간 지난 후에야 완결되었다. 비슷한 결과를 파라-니트로톨루엔과 오르토-니트로톨루엔의 경우에도 얻을 수 있었다. 파라-니트로톨루엔의 경우에는 반응이 5시간 소요된 반면 오르토-니트로톨루엔은 24시간이 경과 되어야만 반응이 종료되었다. 이와 같은 결과는 오르토 위치의 치환기에 의한 입체장애(steric hindrance) 때문이라 생각할 수 있다.

또한 치환체가 같은 파라 위치에 존재할지라도 카르복실산, 에스테르기와 같은 전자 끄는기(electron withdrawing group)가 치환된 니트로화합물을 같은 조건으로 반응시켰을 때 반응소요시간(12~15시간)이 히드록시 또는 메틸기와 같은 전자 주는 기(elec-

tron donating group)가 치환된 니트로 화합물보다 반응에 소요되는 시간(1~5시간)이 긴 것을 관찰할 수 있었다. 이는 전자 끄는 기가 벤젠고리의 전자밀도를 감소시켜 결과적으로 니트로기의 N=O 결합과 팔라듐 알릴 착물간의 coordination이 방해받지 않아 반응시간이 길어진 것이다.

오르토, 메타, 파라에 클로로기가 치환된 클로로니-

Table 2. Reduction of Nitro Compounds with VCH Catalyzed by Pd in EtOH^a

Entry	Reactant X	Product X	Reaction Time(hr)	Yield(%) ^b
1	H	H	1	66
2	o-OH	o-OH	4	82
3	p-OH	p-OH	1	72
4	o-OCH ₃	o-OCH ₃	29	95
5	o-CH ₃	o-CH ₃	24	97
6	p-CH ₃	p-CH ₃	5	88
7	p-COOH	p-COOH	12	94
8	p-COOCH ₃	p-COOCH ₃	15	87
9	o-Cl	H	29	72
10	m-Cl	H	5	87
11	p-Cl	H	5	90
12	p-CHO	p-CH ₃	20	62
13	p-CH ₂ OH	p-CH ₃	20	67
14	p-CH ₂ OAc	p-CH ₃	2	86

^a Reactions were carried out in ethanol under reflux. Substrate/VH/EtOH=1mmol/10mmol/10ml

^b Isolated yields

트로벤젠을 CTH조건에서 반응시킨 결과 모두 아닐린 생성되는 것을 확인하였다. 이는 반응조건에서 니트로기가 아미노기로 환원되었을 뿐만 아니라 클로로기가 가수분해된 결과이다[18]. 또한 파라-클로로니트로벤젠의 반응시간이 오르토-클로로니트로벤젠보다 짧은 것으로 보아 입체장애를 적게 받았다고 볼 수 있다. 같은 반응조건에서 파라위치에 알데히드(-CHO), 히드록시메틸(CH₂OH), 히드록시메틸 아세테이트(CH₂OAc)기가 치환된 니트로벤젠의 경우도 이들이 가수분해되어 파라-톨루이딘이 생성되는 것이 확인되었다.

파라-니트로벤조알데히드의 경우에는 니트로기와 알데히드가 먼저 환원된 후 히드록시메틸기의 히드록시기가 가수분해되었다고 추정할 수 있다.

파라-니트로벤질 아세테이트를 반응시켜 얻은 파라-톨루이딘의 적외선스펙트럼을 보면 3385cm⁻¹에서 아민의 특징적인 흡수피크가 나타나며 반응물에서 나타나던 아세테이트의 카르보닐 흡수피크인 1725cm⁻¹가 없어진 것을 확인할 수 있었다. ¹H NMR 스펙트럼에서는 단일선으로 2.25ppm에서 메틸기의 피크가 3.39ppm에서 아민의 수소피크가 나타났으며, 6.60, 6.95ppm에서 이중선으로 파라 위치에 치환된 벤젠고리의 수소피크가 나타났다.

수소 공여체로 사용된 VCH의 변환 형태를 조사하기 위하여 반응 혼합물을 반응 시작 전과 반응 후 GC-Mass로 조사한 결과를 아래 그림에 반응 후의 혼합물 각각의 질량분석 데이터를 나타내었다. 반응 초기에는 VCH의 질량(108)이 나타나지만, 반응 2시간 후 질량 104, 110, 112인 물질이 확인되었다. 이는 수소 공여체인 VCH가 팔라듐과 착물을 이룬 후 1몰의 수소가 탈수소화(dehydrogenation)되어 비닐시클로헥사디엔으로 변환되고 연속적으로 수소가 탈수소화되어 스티렌(분자량 104)으로 변환되거나, VCH가 수소불균등화 반응(hydrogen disproportionation)되면서 스티렌과 4-에틸시클로헥센(분자량 110), 4-에틸시클로헥산(분자량 112)으로 변환되는 것으로 추정된다(Scheme 2).

니트로기가 Pd촉매하에서 VCH로부터 수소를 받아 환원되는 메커니즘을 추정해 보면 다음 Scheme 3에 나타난 바와 같다[3].

먼저 Scheme 1에서 설명한 것과 같이 알코올과 팔라듐이 결합하여 Pd-alkoxy hydride 착물이 생성되고 이착물이 VCH와 반응하여 [A]와 같은 팔라듐 π

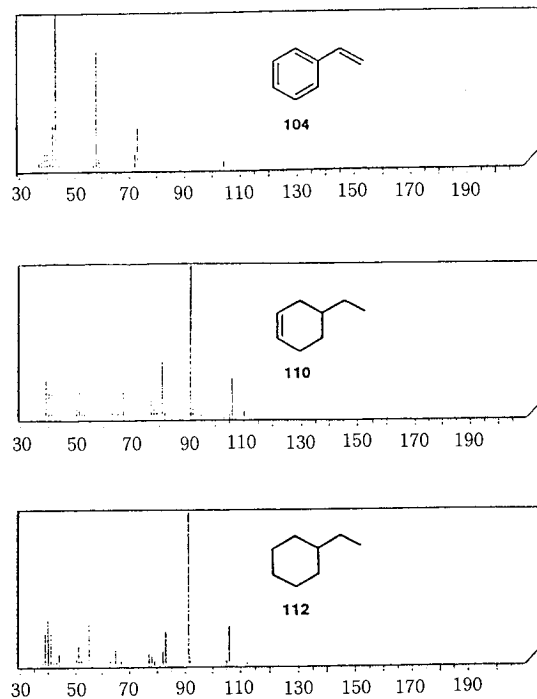
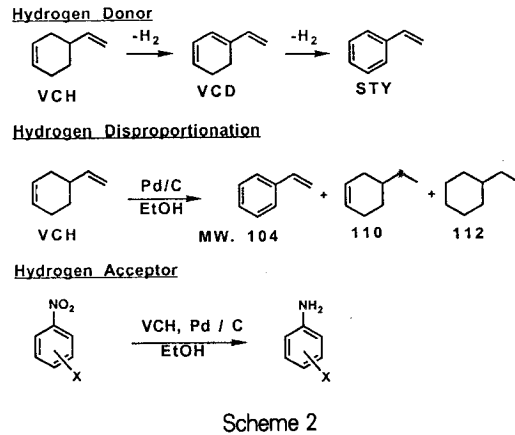
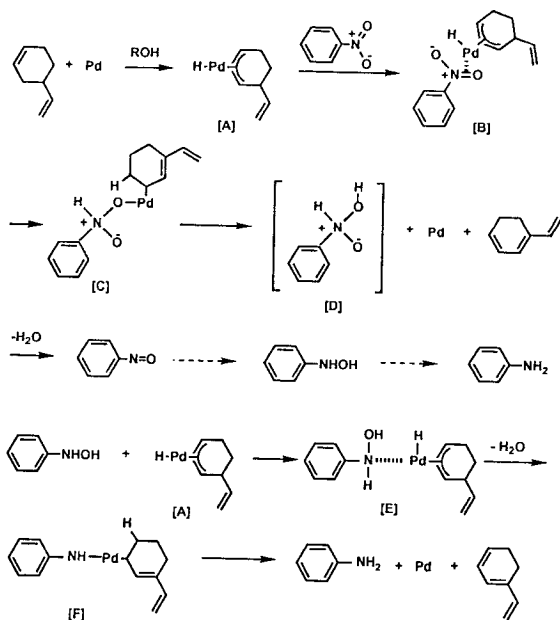


Fig. 1. Mass spectrum of styrene, 4-ethyl cyclohexene and 4-ethyl cyclohexane from the reaction mixture.

착물을 형성한다. 이것이 [B]와 같이 니트로기의 N=O에 배위되면서 수소원자가 질소원자로 전이된 [C]를 거쳐 [D]의 중간체와 비닐시클로헥사디엔을 생성하게 된다. 다음은 [D]의 중간체에서 한 분자의 물이 빠지면서 니트로소벤젠이 생성된다. 니트로소벤



Scheme 3

젠이 히드록실아민으로 환원되는 것은 [A]-[B]-[C]-[D]가 되는 경로와 유사하게 수소가 전이되는 것으로 생각된다.

히드록실아민이 아민으로 환원되는 경로는 [E]와 같은 착물에서 물이 빠져나가면서 [F]와 같은 중간체를 거쳐 아민이 생성된다고 추정할 수 있다.

4. 결 론

방향족 니트로화합물을 4-비닐시클로헥센-에탄올-5% Pd/C계에서 catalytic transfer hydrogenation (CTH)시켜 아닐린 유도체를 높은 수율과 순도로 합성하였다. 이 반응으로부터 4-비닐시클로헥센이 CTH 반응의 좋은 수소공여체로 사용될 수 있음을 확인하였다.

니트로벤젠을 위의 환원 조건으로 반응시켰을 때 치환기의 영향을 보면 니트로톨루엔, 니트로페놀, 클로로니트로벤젠의 경우에 오르토 이성질체가 파라 이성질체보다 반응에 소요되는 시간이 긴 것을 알 수 있었으며, 이는 오르토 치환기의 입체장애 때문이라고 생각된다.

또한 치환체가 파라위치에 치환된 파라-니트로톨루엔, 니트로페놀의 환원반응은 니트로벤조산, 니트

로벤조산메틸에스테르, 니트로벤즈알데히드의 반응보다 반응시간이 짧았다. 이는 카복실산, 에스테르, 알데히드와 같은 전자 끄는 기(electron withdrawing group)가 벤젠고리에서 전자를 끌어당겨 반응이 저해되기 때문이라고 볼 수 있다.

클로로니트로벤젠, 니트로벤즈알데히드, 니트로벤질 알코올, 니트로벤질 아세테이트는 4-비닐시클로헥센-에탄올-5% Pd/C계에서 니트로기가 아미노기로 환원되는 반응뿐만 아니라 클로로, 알데히드, 히드록시메틸의 히드록시, 에스테르기가 가수소화 분해반응이 일어남을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 CBM(생리분자과학연구소)의 일부 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. R. C. Larock, "Comprehensive Organic Transformation", 6, VCH, New York(1989).
2. H. O. House, "Modern Synthetic Reactions", 1-34, Benjamin, Menlo Park(1972).
3. R. A. W. Johnstone and A. H. Wilby, *Chem. Rev.*, **85**, 129(1985).
4. G. Brieger and T. J. Nestrick, *Chem. Rev.*, **74**, 567(1974).
5. I. D. Entwistle, R. A. W. Johnstone, and T. J. Poval, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 1300(1975).
6. E. A. Braude, R. P. Linstead, and K. R. H. Wooldridge, *J. Chem. Soc.*, 3585(1954).
7. R. T. Coutts and J. B. Edwards, *Can. J. Chem.*, **44**, 2009(1966).
8. E. A. Braude, R. P. Linstead, L. M. Jackman, P. W. D. Mitchell, and K. R. H. Wooldridge, *Nature*, **169**, 100(1952).
9. H. E. Eschinazi and E. D. Bergmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5651(1950).
10. E. A. Braude, R. P. Linstead, K. R. H. Wooldridge, and P. W. D. Mitchell, *J. Chem. Soc.*, 3595(1954).
11. K. Kinder and K. Luhrs, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **685**, 36(1965).

12. E. A. Braude, R. P. Linstead, and P. W. D. Mitchell, *J. Chem. Soc.*, 3578(1954).
13. E. C. Kleiderer and E. C. Kornfeld, *J. Org. Chem.*, **13**, 455(1948).
14. Y. Sasson and J. Blum, *Tetrahedron Lett.*, 2617 (1971).
15. M. E. Volpin, V. P. Kukolev, V. O. Chernyshev, and I. S. Kolomnikov, *Tetrahedron Lett.*, 4435 (1971).
16. D. D. Perrin and W. L. F. Armarego, "Purification of Laboratory Chemicals" 3rd Ed., Pergamon Press, New York(1988).
17. R. H. Crabtree, *Chem. Rev.*, **85**, 245(1985).
18. I. D. Entwistle, A. E. Jackson, R. A. W. Johnstane, and R. P. Telford, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 443(1977).