

1, 3-Oxathiolane-3-oxide 로 부터 유도되는 술펜산

李和錫·林外淑*

한국과학기술원 유기화학연구소

*충북대학교 자연대학 화학과

(1987. 1. 5 접수)

Sulfenic Acid Derived from 1, 3-Oxathiolane-3-oxide

Wha Suk Lee and Oee Sook Park*

Organic Chemistry Research Laboratory, Korea Advanced Institute of
Science and Technology, Seoul 131, Korea

*Department of Chemistry, Chungbuk University, Cheongju 310, Korea

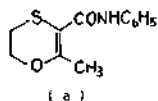
(Received January 1, 1987)

요 약. *cis* 및 *trans* 2-Methyl-N-phenyl-1, 3-oxathiolane-2-acetamide-3-oxides (b) 및 (c)의 sigmatropic rearrangement에 의하여 생성되는 각각의 sulfenic acid (d) 및 (f)는 deuterium exchange reaction에 의하여 확인되었다. *cis*와 *trans* sulfoxide (b)와 (c)의 이성질화가 중성조건하에서는 일어나지 않으나, 산성축매 존재하에서는 일어난다는 것이 발견되었다. 중성조건하에서 이성질화가 일어나지 않는 것은 sulfenic acid의 SOH 산소원자와 NH proton 사이의 수소결합이 관여하는 stereospecific recyclization에 기인하거나 reverse sigmatropic rearrangement에서 반응에 관여하는 결합과 원자의 기하학적 요구에 기인한다고 설명된다. 한편 *cis* sulfoxide (b)와 *trans* sulfoxide (c)의 혼합물을 주는 전구물질 1, 3-oxathiolane의 산화반응에서 benzene seleninic acid를 축매로 하는 H₂O₂ 산화에 의하여 *cis* sulfoxide (b)가 높은 수율로 선택적으로 얻어졌다.

ABSTRACT. Sigmatropic rearrangement of *cis* and *trans* 2-methyl-N-phenyl-1, 3-oxathiolane-2-acetamide (b) and (c) gave unisolable sulfenic acids (d) and (f), respectively. These sulfenic acids were confirmed by deuterium exchange reactions involving 2-methylene and 2-methyl groups. The reactions also showed that no isomerization between the *cis* and *trans* sulfoxides (b) and (c) occurred under neutral conditions. However, the isomerization took place in the presence of acid catalyst. Stereospecific recyclization of sulfenic acids to the sulfoxides is attributable to possible hydrogen bonding between sulfenyl oxygen and NH proton or it arises from the geometrical requirements of the reacting bond and atoms in the reverse sigmatropic rearrangement. In the oxidation of 1, 3-oxathiolane, *cis* sulfoxide (b) could be obtained selectively in high yield by using H₂O₂-benzene seleninic acid.

서 론

Dihydro-1, 4-oxathiin 유도체 (a)는 현저한 항진균작용을¹ 가지며 종자처리에 사용되는 제조직의 살균제(systemic fungicide)로서 잘 알려져 있다.



최근 Lee 등은 이 유용한 화합물의 기존합성방법을² 개량할 목적으로, 1, 3-oxathiolane-3-oxide (b 및 c)의 분자전위에 의하여 생성되는 중간체 sulfenic acid (d)와 thiolsulfinate (e)를 거쳐 (a)을 얻는 새로운 합성을 수행하였다³. (scheme 1). 이 개량된 합성방법은 제조와 저장의 불편 및 높은 생산가격 등으로 문제가 되었던 α -chloroacetanilide의 사용을 피할 수 있을 뿐만 아니라,

(a)의 수율도 월등히 상승 시켰다. 특히 이 연구의 결과 아직도 미개발상태에 있었던 1,3-oxathiolane-3-oxide 화학의 새로운 장이 전개되었다는 것은 주목할 만한 사실이다.

본 연구에서는 상술한 1,3-oxathiolane-3-oxide에 관한 계속적인 연구로서, sulfoxide (b)와 (c)의 혼합물의 분자전위에서 sulfenic acid intermediate (d)와 (e)의 존재를 deuterium exchange reaction을 통하여 확인하고 앞서 연구에서 미해결로 남아있는 *cis* sulfoxide (b)와 *trans* sulfoxide (c) 사이의 isomerization 여부를 밝히고자 한다. 아울러 *cis*와 *trans* sulfoxide의 혼합물을 주는 전구물질 1,3-oxathiolane의 산화에서 *cis* 또는 *trans* 이성질체가 보다 선택적으로 생성되는 합성방법도 검토하려고 한다.

실 험

모든 화합물의 용점측정은 Electrochemical Melting Point Apparatus로 했으며, 온도보정은 하지 않았다. NMR 스펙트라는 Varian EM-360 또는 Varian FT-80으로 측정하였으며, 화학적 이동은 TMS를 기준으로 δ 로 나타내었다. 질량 스펙트라는 Varian MAT-212 또는 Hewlett-Packard 5985B를 사용하여 측정하였다. 새로운 화합물의 원소분석은 따로 지적하지 않는 한 이론치의 0.4% 범위안에 들었다. TLC는 kiesel Gel GF 254를 사용했다.

모든 용제는 갓 증류하여 질소 기류하에서 보관한다. 벤젠은 진한 황산을 넣어 티오펜이 없어질 때까지 충분히 교반하여 Na-wire 상에서 미리 건조시킨후 다시 Na-wire에서 건조시켜 상압에서 증류했다. DMF는 MgSO₄ 상에서 미리 건조시킨후 감압에서 증류하여 4Å 분자체위에 보관했다. 클로로포름은 에탄올을 제거하기 위하여 물을 넣어 교반후 CaCl₂로 건조한 다음 증류했다. 염화 메틸렌은 진한 황산으로 여러번 씻은 후 물, 5% 중탄산나트륨수용액, 다시 물로 세척한 후 CaCl₂로 건조한 다음 증류했다.

1. 2-Methyl-N-phenyl-1,3-oxathiolane-2-acetamide-3-oxide (b와 c)의 합성. 방법 A. 1,3-oxathiolane(7.12 g, 0.03 mol)을 HAc 30ml

에 녹인 용액을 얼음중탕을 사용하여 15~20°C로 냉각했다. 이 용액을 교반하면서 30분에 걸쳐, 35% H₂O₂ 수용액(6 ml, \approx 0.06 mol)을 방울씩 가한다음, 같은 온도에서 1시간 45분동안 더 교반했다. 6N 수산화나트륨을 가하여 이 혼합물의 pH가 7이 되도록 했다. 생성물을 CH₂Cl₂로 추출하고 추출액을 물로 세척후 무수황산나트륨으로 건조했다. 용매를 상온에서 감압하에 증발시켜, 흰거품상의 고체를 얻었다. (7.09 g, 93.3%) 이 거품상의 고체는 NMR spectrum(C₆D₆)에 의하면, 70:30의 *cis*와 *trans* sulfoxide 혼합물이었다. 이들 이성질체를 preparative TLC로 분리하였다. 이 혼합물 1.0 g을 CHCl₃:MeOH (95:5)를 전개 용제로 하여 silica gel(GF 254) TLC로 분리하여 *cis* 이성질체 (b) 0.4968 g과 *trans* 이성질체 (c) 0.2368 g을 얻었다. 이들을 다시 아세트산에틸-석유에테르로 재결정하였다.

Cis 이성질체 (b): mp 97~103°C; ¹H NMR (80 MHz) (CDCl₃) δ 1.54(s, 3, 2-CH₃), 2.88 and 3.12 (AB pattern, 2, J=14.4 Hz, 2-CH₂), 2.80~3.38 (m, 2, 4-CH₂), 4.00~4.67 (m, 2, 5-CH₂), 6.90~7.58(m, 5, ArH), 8.87 (s, 1, NH); ¹H NMR (80 MHz) (C₆D₆) δ 1.23 (s, 3, 2-CH₃), 2.81 and 3.04(AB pattern, 2, J=14.4 Hz, 2-CH₂), 2.05~2.27(m, 2, 4-CH₂), 3.22~4.08 (m, 2, 5-CH₂), 6.73~7.85 (m, 5, ArH), 9.10 (s, 1, NH); IR (KBr) 1680(C=O), 1035(S→O) cm⁻¹; Anal. (C₁₂H₁₅NO₃S) C, H, N, S.

Trans 이성질체 (c): mp 121~125°C (dec); ¹H NMR (80 MHz) (CDCl₃) δ 1.54 (s, 3, 2-CH₃), 2.94 (s, 2, 2-CH₂), 2.70~3.39 (m, 2, 4-CH₂), 4.27~4.40(m, 2, 5-CH₂), 7.01~7.50 (m, 5, ArH), 8.27 (s, 1, NH); ¹H NMR (80 MHz) (C₆D₆) δ 1.39(s, 3, 2-CH₃), 2.20 (s, 2, 2-CH₃), 2.10~2.80(m, 2, 2-CH₂), 2.10~2.80 (m, 2, 4-CH₂), 3.54~4.10 (m, 2, 5-CH₂), 6.80~7.45 (m, 6, ArH, NH); IR (KBr) 1680(C=O), 1025 (S→O) cm⁻¹. Anal. (C₁₂H₁₅NO₃S) C, H, N, S.

방법 B. 1,3-oxathiolane(8.00 g, 33.7 mmol)을 클로로포름 200ml에 녹인 다음 얼-얼음중탕

으로 0~5 °C로 냉각시킨 후, 교반하면서 200ml의 클로로포름 용액에 녹인 85% MCPBA(6.84g, 33.7 mmol)을 1시간에 걸쳐 방울씩 가한후, 계속하여 3시간 더 교반했다. 반응혼합물을 찬포화 중탄산나트륨 수용액과 물로 세척한후 무수 황산나트륨으로 건조시켰다. 용제를 감압하에 상온에서 증발시켜, 기름상의 잔류물을 얻었다. 이 잔류물을 염화메틸렌에 녹인 다음, 감압하에 염화메틸렌을 증발시켜 흰 거품상의 고체잔류물을 얻었다. (8.5g, 99.5%). NMR ($_6D_6$)에 의하면 이 잔류물은 85 : 15의 *cis*와 *trans* sulfoxide 혼합물임이 밝혀졌다.

방법 C. 1,3-oxathiolane (71.79g, 300 mmol)을 염화메틸렌 450ml에 녹인 다음 염-염음중탕으로 0~5 °C로 냉각시킨 후 benzene seleninic acid 0.936g(3 mmol)을 가하였다. 계속하여 30% H_2O_2 수용액 15.3 ml(450 mmol)을 30분간 걸쳐 방울씩 가한다음, 같은 온도에서 30분간 더 교반했다. 반응혼합물을 포화 중탄산나트륨 용액과 찬물로 씻은후 무수 황산나트륨으로 건조하고, 용매를 감압하에 증발시켜 흰 거품상의 고체를 얻었다 (75g, 99%). 이 거품상의 고체는 NMR spectrum (C_6D_6)에 의하면 93 : 7의 *cis*와 *trans* sulfoxide 혼합물이었다. 이것을 염화메틸렌과 석유에테르에서 재결정하여 무색 침상의 결정 60g (*cis* sulfoxide)을 얻었다.

2. 50 °C, C_6H_6 -DMF에서 (b)와 D_2O 의 반응. *Cis* sulfoxide (b) (200 mg, 0.79 mmol)을 1 : 1 C_6H_6 -DMF (4ml-4ml)에 녹인 용액에 D_2O (0.42 ml, 21 mmol)을 가했다. 반응 혼합물을 50 °C의 물중탕에서 5시간 동안 교반했다. 용제를 감압하에 50 °C에서 증발시켜 무색의 기름상의 잔유물을 얻었다. 이것을 50 ml의 클로로포름에 용해시킨 다음, 찬물로 6번 씻고, 무수 황산나트륨으로 건조시켰다. 용매를 감압하에 제거하여 무색의 기름 잔유물 169 mg을 얻었다. 이것은 중수소가 결합된 (b)와 (e)의 9 : 1 혼합물이었다. NMR spectrum에 의하면, *cis* sulfoxide (b)의 카르보닐기의 α -메틸렌기의 80%가 중수소로 치환되었다.

3. 50 °C, C_6H_6 -DMF에서 (c)와 D_2O 의 반

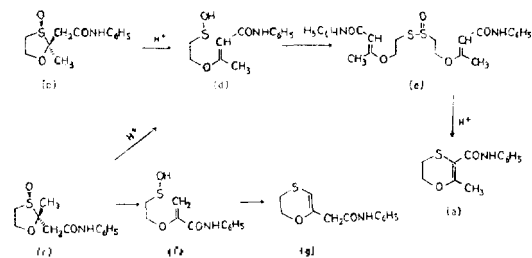
응. 앞에서와 같은 방법으로, *trans* sulfoxide (c) (200 mg, 0.79 mmol)을 1 : 1 C_6H_6 -DMF (4 ml-4 ml)에 녹인 용액에 D_2O (0.42 ml, 21 mmol)을 가했다. 반응 혼합물을 50 °C의 물중탕에서 24시간 동안 교반했다. 용제를 감압하에 50 °C에서 증발시켜 무색의 기름상의 잔유물을 얻었다. 이것을 50 ml의 클로로포름에 용해시킨 다음, 찬물로 6번 씻고, 무수 황산나트륨으로 건조시켰다. 용매를 감압하에 제거하여 무색의 기름 잔유물 148 mg(74%)를 얻었다. NMR spectrum에 의하면, 이것은 *trans* sulfoxide (c)의 2-메틸기가 10% 중수소로 치환되었다.

4. 100 °C, DMF에서 (c)와 D_2O 의 반응. *Trans* sulfoxide (c) (200 mg, 0.79 mmol)을 DMF 5 ml에 녹인 용액에 D_2O (0.42 ml, 21 mmol)을 가했다. 반응 혼합물을 100 °C의 기름 중탕에서 5시간 동안 교반했다. 용제를 감압하에 50 °C에서 증발시켜 무색의 기름상의 잔유물을 얻었다. 이것을 50 ml의 클로로포름에 용해시킨 다음, 찬물로 6번 씻고, 무수 황산나트륨으로 건조시켰다. 용제를 감압하에 상온에서 증발시켜 무색의 기름 잔유물 (110 mg, 54%)을 얻었다. NMR spectrum에 의하면 이것은 *trans* sulfoxide (c)의 2-메틸기가 95% 중수소로 치환되었다.

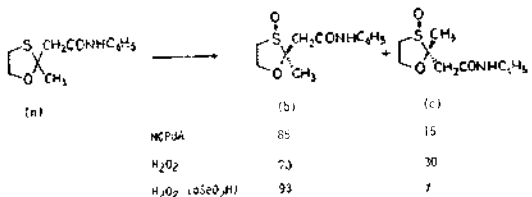
5. Deuterated *cis* sulfoxide (b)와 산의 반응. Deuterated *cis* sulfoxide (1.0 g, 3.90 mmol)을 C_6H_6 : DMF (1 : 1) 40 ml에 녹이고 파라 톨루엔술폰산(75.35 mg, 0.39 mmol)을 가한다음, 50 °C의 물중탕에서 1시간 15분 동안 교반시킨 후 찬물 50 ml을 가한다. 반응 혼합물을 염화메틸렌으로 추출하고, 무수 황산나트륨으로 건조한 다음, 용매를 감압하에서 증발시켜 갈색의 기름상의 액체 (0.794 g)을 얻었다. NMR spectrum에 의하면 이것은 deuterated *trans* sulfoxide와 deuterated *cis* sulfoxide 그리고 acetoacetanilide, dihydro-1,4-oxathiin (a), isomeric dihydro-1,4-oxathiin (g)의 혼합물이 1 : 1 : 1.5의 비율로 되어 있었다. 이 혼합물을 메탄올-클로로포름 (5 : 95 v/v)을 용리액으로 하는 preparative TLC로 분리했다. 첫번째 흡수띠 ($R_f=0.18$)과 두번째 흡수띠 ($R_f=0.26$)을 메탄올-클로로포름 (1 : 1

v/v)로서 추출하였다. 각각의 생성물을 아세트산 에틸과 석유 에테르에서 재결정하여 흰색 침상 결정인 deuterated *cis* sulfoxide 0.1348 g(13.5%)과 deuterated *trans* sulfoxide 0.1124 g(11.3%)을 얻었다. deuterated *cis* sulfoxide mp 97~103°C deuterated *trans* sulfoxide mp 121~125°C.

6. Deuterated *trans* sulfoxide (c)와 산의 반응. Deuterated *trans* sulfoxide (1.0 g, 3.90 mmol)을 C₆H₆ : DMF (1 : 1) 40 ml에 녹이고, 파라톨루엔술폰산(75.35 mg, 0.39 mmol)을 가한 다음, 50°C의 물중탕에서 교반하였더니 1시간 후에 이성질화가 일어나는 것이 TLC에 의해 확인되었다. 이성질화가 일어난 후 즉각 acetoacetanilide, dihydro-1,4-oxathiin (a)와 isomeric dihydro-1,4-oxathiin (g)이 생성되어 분리하지 못했다.



Scheme 1.



Scheme 2.

결과 및 고찰

1. 1,3-oxathiolane-3-oxides. 앞서 보고된 바와 같이³ 1,3-oxathiolane-3-oxide의 제조에 있어서 *m*-chloroperbenzoic acid (MCPBA)에 의한 1,3-oxathiolane (h)의 산화는 85 : 15의 *cis* 및 *trans* sulfoxide의 혼합물을 생성하며, H₂O₂

에 의한 산화는 상응하는 비율 70 : 30의 혼합물을 생성한다.

Cis sulfoxide (b)는 dihydrooxathiin (a)으로 쉽게 전환될 수 있으며, *trans* sulfoxide (c)는 반응 조건에 따라 (a) 또는 그의 이성질체인 dihydro-1,4-oxathiin (g)로 전환된다.

합성의 목적으로나 반응기전의 연구를 위해서나 이들 두 이성질체를 각각 선택적으로 높은 수율로 얻는다는 것이 바람직하다. 최근 알려진 benzene seleninic acid를 촉매로 사용하는 산화방법을⁴ 적용하였더니, sulfoxide가 높은 수율로 얻어졌으며, 이 경우 *cis* 및 *trans*의 비율은 93 : 7이었다(scheme 2). 한편 *trans* sulfoxide (c)를 주생성물로 얻기 위하여 iodobenzene dichloride을⁵ 사용하는 산화반응을 수행했으나, 생성물은 거의 acetoacetanilide였다. 이것은 중간체 sulfonium salt의 가수분해로 인한 것이다. 이 이외에도, *trans* sulfoxide (c)를 주생성물로 하는 산화방법이 문헌에 알려져있다⁶.

전술한 H₂O₂를 사용하는 산화방법으로 얻어진 70 : 30의 *cis-trans* 혼합물을 preparative TLC보다는 더 간편한 분별결정법에 의해 쉽게 분리해낼 수가 있었다.

먼저 보고에서³ 밝힌 것과 같이 *cis* 및 *trans* sulfoxide의 구조 결정은 aromatic solvent induced shifts (ASIS)와 두 이성질체의 상이한 화학적성질(반응성의 차이)에 의거하였다.

두 이성질체를 구별하는 또 하나의 방법으로 본 연구에서는 S→O oxygen과 NH proton 사이의 가능한 수소결합의 효과를 고려하였다 (Fig. 1).

Cis sulfoxide (b)의 NH proton (δ 8.87)이 *trans* 성질체 (c)의 그것 (δ 8.27) 보다 낮은 장에서 공명하고 있는 것은, 입체구조에서 보는 바와 같이 관여하는 두원자가 *cis* 이성질체 (b)에 있어서, 더 접근하여 비교적 강한 수소결합을 나타내기 때문이라고 본다. *trans* 이성질체 (c)에서도 어느 정도의 수소결합이 있다는 것은 선구물질 1,3-oxathiolane (h)의 NH proton의 화학적 이동이 *trans* 이성질체 (c)의 그것보다도 낮은 장에서 나타나는 것에서도 알 수 있다. 따라서 두 이성질체중 NH proton의 signal이 낮은

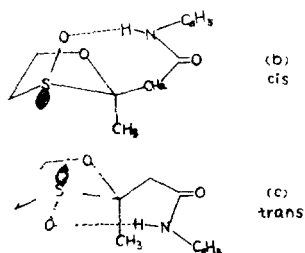


Fig. 1. Perspective view of the *cis* and *trans* sulfoxides (b and c) showing hydrogen bonding between S→O oxygen and NH proton.

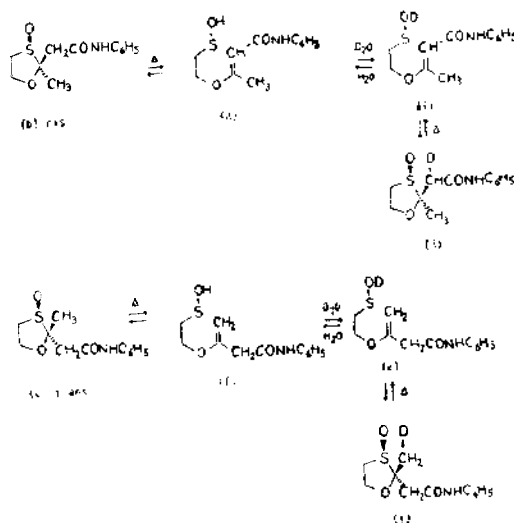
장에 나타나는 것은 *cis*-sulfoxide (b), 높은 장에 나타나는 것은 *trans* sulfoxide (c)로 구조 배정을 할 수 있었다.

이 구조배정은 *cis/trans* 생성 비율과도 일치된다. 즉 MCPBA 또는 과산화수소에 의한 산화에서 *cis* 이성질체 (c)가 주생성물로 생성되는 것은 peracid가 amide NH와 수소결합을 하기 위하여 축쇄와 같은 쪽으로 더 쉽게 진입하게 되어 *cis*-sulfoxide (b)가 더 잘 생성되기 때문이다.

2. Sulfenic acids

2.1. Deuterium Incorporation: Sulfenic acid를 분리한 경우는 현재까지 거의 없는 실정이다⁸. Sulfoxide (b) 또는 (c)로부터 sulfenic acid (d) 또는 (f)를 분리하려는 우리들의 지속적인 시도는 실패로 끝났다. 그러나 앞에서 지적한 sulfenic acid가 중간체임을 확인하기 위하여 sulfoxide, deuterium incorporation experiment를 실시했다. (scheme 3)

과량의 D₂O 존재하에서, *cis* sulfoxide (b)를 ϕ -H : DMF에서 5시간동안 50°C로 가열했을 때, NMR 스펙트럼에 의하면, 카르보닐기의 α 에 있는 메틸기가 80% 수율로 중수소화하였다. 같은 반응조건하에서 *trans* 이성질체 (c)는 24시간 동안 2-메틸기에 10% 수율로 중수소가 혼입되었다. (deuterium incorporation). 반면에 트랜스 이성질체 (c)는 100°C DMF에서 5시간 동안 2-메틸기에 95% 수율로 중수소가 혼입되었다. 이 결과는 sulfoxide-sulfenic acid가 평형 상태에⁹ 있으며 두 이성체간에 이성질화가^{9,10} 일어나지 않는다는 사실을 시사해 준다.



Scheme 3.

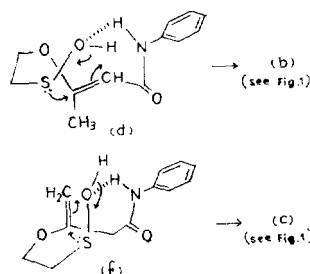


Fig. 2. Stereospecific recyclization of sulfenic acids (d) and (f) to sulfoxides (b) and (c), respectively.

2.2. Stereospecific recyclization: 중수소 반응에서 관찰된 바와 같이 *trans* sulfoxide (c)로부터 중성조건에서 생성된 sulfenic acid (f)도 또한 입체특이적으로 (c)로 고리화 한다. 이것은 sulfenyl기의 산소와 NH가 수소결합을 유지하기 위하여, (d)와 (f)의 S원자가 α, β -불포화 카르보닐기의 β -탄소에 가능한한 가깝게 접근하는 분자의 기하학적 배열상태로 설명되어진다¹¹. (Fig. 2). 아마 이 수소결합 때문에 (d)의 재고리화 반응은, CH₂CONH ϕ 기가 그 분자의 β -면에 오며 sulfenic acid가 양성자를 β -면에 내놓아서 *cis* 이성질체 (b)가 얻어진다¹⁰. 마찬가지로 (f)의 재고리화 반응에서는, S→O 결합이 이중결합과 평행한 것이 유리하여, *trans* 이성질체인

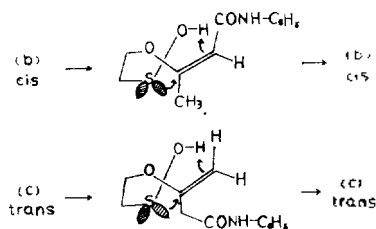


Fig. 3. Stereospecific recyclization of sulfenic acids (d) and (f) to sulfoxides (b) and (c), respectively) by reverse sigmatropic rearrangement.

(c)가 얻어진다.

Penicillin sulfoxide에서 유도되는 sulfenic acid의 폐환 (ring closure)에 있어서는 NH proton과 sulfenic acid의 oxygen은 6-membered hydrogen bonding을 쉽게 형성하겠지만¹², 구조 (d) 및 (f)에 있어서의 10-membered hydrogen bonding은 그리 잘 일어날것 같지는 않다. 만일 상술한 수소결합의 효과를 무시한다면, 재고리화 과정을 단지 reverse sigmatropic rearrangement로 생각하여 폐환에 관여하는 이중결합과 원자들이 특정한 기하학적 배열을 만족함으로써 stereospecific recyclization을 하게되어 결국 cis-trans 이성질화가 일어나지 않는다고 생각된다 (Fig. 3).

그러나 산촉매하에서는 위와 같은 기하학적 배열이 불가능하게 되어 stereospecific recyclization을 못하게 되어 cis 및 trans sulfoxide의 혼합물이 얻어진다고 생각된다. (실험부분 참조)

인용문헌

1. R. W. Marsh, Ed. *Systemic Fungicides*, 2nd ed.; Longman: New York, p.51~60, 1977.
2. M. Kulka, D. H. Thiara, W. S. Harrison, U. S. patent 3393202, 1968.
3. W. S. Lee, H. G. Hahn, and K. D. Nam, *J. Org. Chem.* **51**, 2789 (1986).
4. J. Hans Reich Chow Flora, and L. Steven Peake; *Synthesis*, 299 (1978).
5. D. H. R. Barton, and E. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 370 (1950).
6. N_2O_4 를 사용하는 방법²으로 trans sulfoxide (c)이 주생성물로 얻어질 것이라고 기대되었으나, 시약의 구입이 어려워 시행해 보지 못했다.
7. Uyeo Shoichiro; Tsutomu Aoki and Wataru Nagata; *Heterocycles*, **11**, 305 (1978).
8. T. S. Chou, J. R. Burgdorf; A. L. Ellis; S. R. Lammert, S. Kukulja; *J. Amr. Chem. Soc.* **96**, 1609~1610 (1974).
9. R. D. G. Cooper, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 5010~5011 (1970).
10. D. H. R. Barton, F. Comer, D. G. T. Greig, G. Lucente, and P. G. Sammer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1059~1060 (1970).
11. The Dreiding models showed that these conformations (d) and (f) in figure 2 were favorable ones without any strain.