

## Glucose와 Baker's Yeast에 의한 니트로와 니트로소 화합물의 환원반응

<sup>†</sup>김 경 순 · \*박 종 옥 · \*\*류 병 호 · \*\*\*최 희 숙  
명지대학교 화학과, \*경성대학교 화학과, \*\*경성대학교 식품공학과  
\*\*\*건국대학교 동물자원연구센터

### Reduction of Nitro and Nitroso Compounds by Glucose and Baker's Yeast

KyungSoon Kim<sup>†</sup>, Jong-Ok Park\*, Beung Ho Ryu\*\*, and Hee-Sook Choi\*\*\*

Dept. of Chemistry, Myong Ji University, Yongin, Kyonggi 449-728, Korea

\*Dept. of Chemistry, KyungSung University, Pusan 608-736, Korea

\*\*Dept. of Food Science and Biotechnology, KyungSung University, Pusan 608-736, Korea

\*\*\*ARRC, Konkuk University, Seoul 143-701, Korea

#### ABSTRACT

*m*-Bromonitrobenzene was reduced to *m*-bromoaniline with a 86~91% yield by either baker's yeast (Sigma type I) or glucose and baker's yeast in conjunction with glucose. Nitrosobenzene was reduced to aniline in good yields using baker's yeast(Sigma type I) only.

#### 서 론

*p*-Cresidine, *p*-cresidine sulphonic acid, 2,4,6-trichloroaniline, *o*-nitro aniline, *p*-chloro-*o*-nitro aniline, 1-aminoanthraquinone 등의 다양한 방향족 아미노 화합물들이 각종 염료 및 농약의 중간체로서 널리 사용되고 있다. 이러한 아미노 화합물들은 주로 hydrogen donor로서 cyclohexene과 금속 촉매를 사용하여 니트로기의 환원반응을 통하여 합성되어 왔으나, 반응시간이 길고 환원반응이 비특이적으로 일어나며, 촉매의 가격이 비싸고 aromatic ring 으로부터 halogen이 제거되는 등의 문제점이 지적되어 선택적인 환원제의 개발이 요구되어 왔다(1-5).

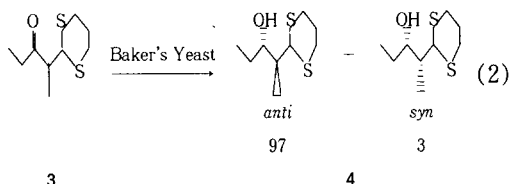
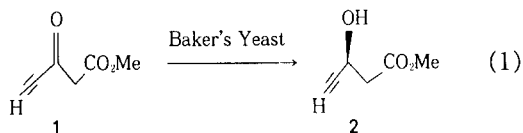
효소 촉매 반응에 의해 높은 regioselectivity와

stereoselectivity로 생성물이 얻어진다는 것이 알려진 이래로 유기합성에서 biocatalyst의 응용이 확장되어 왔다(6-8). 산업적 용도나 실험실 용도로 이용되는 효소의 주된 source인 박테리아나 곰팡이중, 가장 널리 이용되는 미생물 종의 하나는 baker's yeast이다. Baker's yeast는 ketone을 환원시켜 알코올을 생성시키기 위하여 사용되어 왔으며, 특히  $\beta$ -keto ester의  $\beta$ -hydroxy ester로의 환원에 널리 이용되고 있다(9, 10).

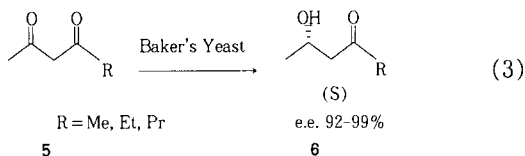
Ansari 등은 baker's yeast를 사용하여 methyl 3-oxo-4-pentynoate (1)로부터 높은 수율로(S) methyl 3-hydroxy-4-pentynonate(2)를 얻었다(11).

Kang 등은 2-(1,3-dithian-2-yl)-pentan-3-one (3)을 baker's yeast로 환원시켜 높은 diastereoselectivity와 높은 enantioselectivity로 2-(1,3-dithian-2-yl)-pentan-3-ol(4)을 생성하였다(12).

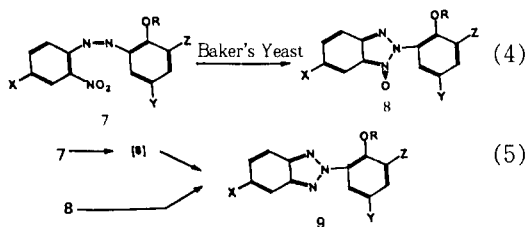
<sup>†</sup> Corresponding Author



Baker's yeast에 의한 acyclic 1,3-diketone의 환원에서 2,4-alkane dione(5)이 환원되어 (S)- $\beta$ -hydroxy ketone(6)이 생성되었다.

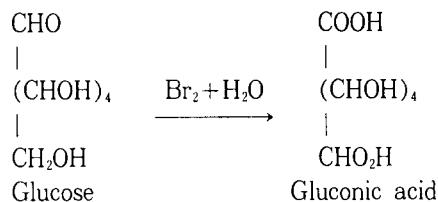


Baker's yeast는  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehyde의 환원,  $\alpha,\beta$ -dioxothioacetal의 환원 등에도 사용되고 있으며 니트로기 환원에의 이용도 시도되고 있다(13-15). Baik 등은 o-nitrophenylazo dye(7)를 Baker's Yeast에 의해 reductive cyclization시켜 benzotriazole 1-oxide(8)를 얻었고 이 benzotriazole 1-oxide를 baker's yeast에 의해 다시 환원시켜 benzotriazole(9)을 생성하였다(15).



또한 glucose는 환원당으로서 유리된 알데히드가 분자내에 존재하므로 gluconic acid로 산화될 수 있으므로 환원제로 이용될 수 있다.

Glucose는 자연계에 가장 풍부하게 존재하는 단당류로서 가격이 저렴하고 식용이 가능하므로 glucose를 사용하여 니트로기를 환원시켜 의약품의 중



간체로 사용되는 아미노 화합물을 제조하는 것이 가능하다면 정제를 위한 시약 첨가를 배제할 수 있으므로 상당히 효율적이라고 사료되어 이의 니트로기 환원제로서의 개발 가능성을 시도해 보았다.

본 연구에서는 효율적인 니트로기 환원제 개발 및 그 반응메카니즘 연구를 목적으로 baker's yeast와 glucose를 사용하여 nitroarene을 환원시켰으며 그 결과를 요약하여 보고하고자 한다.

## 실 험

### 기기 및 시약

합성물질의 확인을 위하여 IR과 NMR을 사용하였으며, 반응진행과정은 GC를 사용하여 조사하였다. NMR spectrum은 Bruker 300MHz를 사용하였으며 용매로는 tetramethylsilane(TMS)이 0.08% 포함된  $CDCl_3$ 를 사용하였다. Chemical shift는 내부기준물질인 TMS로부터의 down field로서 ppm단위로 표시하였다. IR spectrum은 FT-IR spectrophotometer(Perkin-Elmer, System 2000)를 사용하여 NaCl pellet으로 측정하였다. Thin layer chromatography는 Merck사 제품인 pre-coated silica gel sheet(silica gel 60 F254, 두께 0.25mm)를 사용하였으며 UV lamp를 이용하거나  $I_2$  chamber를 사용하여 분리된 물질을 확인하였다. 반응진행과정의 추적을 위하여 GC(Hewlett Packard 5890 series II)를 사용하였으며 HP I column과 TCD detector를 이용하여  $100^\circ C \sim 250^\circ C$ ,  $15^\circ C/min$ 로 temp. programing하여 측정하였다. 이때 injector의 온도는  $250^\circ C$ , detector 온도는  $280^\circ C$ , gas flow rate는  $20 \sim 30 mL/min$ 로 하였다.

D-glucose와 baker's yeast(type I)는 Sigma 제품을 사용하였고 3-bromonitrobenzene과 nitrosobenzene은 TCI제품을 사용하였으며 기타 시약은 특급 내지 일급 시약을 사용하였다.

Glucose에 의한 3-bromonitrobenzene의 환원반응 등근바닥 삼구 플라스크(500mL)에 냉각기, oil

bath, stirrer를 장치한 후 증류수(100mL)를 넣고 glucose(0.45g)를 첨가하여 저어준 다음, methanol(40mL)에 3-bromonitrobenzene(0.5g)을 녹인 용액과 증류수(10mL)에 NaOH(4g)을 녹인 용액을 혼합하여, 이 혼합 용액을 위의 glucose용액에 첨가한다. 반응액을 계속 저어주면서 반응시킨다. GC로서 반응의 진행정도를 확인하고, 반응이 완결되면 분액깔대기로 반응물을 옮기고 반응물 부피 만큼의 brine solution을 넣어주고 충분히 식힌 후  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (50mL)를 가하여 층을 분리시켜 분리한 유기층을 celite pad를 통하여 걸러주고 무수의  $\text{MgSO}_4$ 를 사용하여 수분을 제거하고 rotary evaporator로 농축시킨다. 농축된 물질은 silica gel column chromatography에 의하여 정제하고 정제된 물질을 확인한 후 GC로 TCI 제품 3-bromoaniline과 co-injection하여 확인하였다.

Baker's Yeast에 의한 nitrosobenzene의 환원반응  
 둥근바닥 삼구 플라스크(500mL)에 냉각기, oil bath, stirrer를 장치한 후 증류수(100mL)를 넣고 Baker's Yeast(30g)를 천천히 넣어주면서 계속 교반한다. 이 baker's yeast suspension에 nitrosobenzene(0.5g)을 methanol(40mL)에 녹인 용액을 넣어준 후 계속 저어주면서 80°C에서 반응시킨다. GC로 반응정도를 확인하였으며 반응이 끝난 후 dichloromethane(50mL)으로 추출 후 물로 2~3번 수세하고 magnesium sulphate로 건조시킨다. 이를 rotary evaporator로 감압하에 증발하여 생성물을 얻는다. 생성물은 authentic sample과 비교하여 확인한다.

Glucose와 Baker's Yeast에 의한 3-bromonitrobenzene의 환원반응

둥근바닥 삼구 플라스크(500mL)에 냉각기, oil bath, stirrer를 장치한 후, 증류수(100mL)를 넣고 baker's yeast(20g)를 서서히 첨가하여 저어주면서 baker's yeast를 충분히 풀어준 다음 glucose(0.45g)를 첨가하여 계속 저어준다. methanol(40mL)에 3-bromonitrobenzene(0.5g)을 녹인 용액과 증류수(10mL)에 NaOH(4g)을 녹인 용액을 혼합하여, 이 혼합 용액을 위의 glucose와 baker's yeast suspension에 첨가한다. 반응액을 계속 저어주면서 반응시킨다. GC로서 반응의 진행정도를 확인하고, 반응이 완결되면 유기층을 분리하여 건조시킨 후 농축시킨다. 생성물은 authentic sample과 비교하여 확인한다.

Table 1. Reduction of 3-bromonitrobenzene by Baker's Yeast.

Baker's yeast (g)	NaOH (g)	Temperature (°C)	Time (hr)	Yield <sup>a</sup> (%)
30	0	80	2	0
30	2	80	2	11
30	4	80	2	83
30	4	80	17	91
20	4	80	2	35
0	4	80	2	0
30	5	80	2	63
30	5	80	17	88
30	4	60	2	39
30	4	60	3	49
30	4	60	5	50
30	0	40	2	0
30	4	40	2	4
30	4	40	3	4
30	4	40	5	4
30	0	30	2	0

Suspension of baker's yeast in water(100mL) was heated for 5 min with stirring, and a mixture of 3-bromonitrobenzene(0.5g) in methanol(40mL) and NaOH in H<sub>2</sub>O (10mL) was added. The resulting reaction mixture was stirred for 2-17 hours.

3-bromoaniline as the product was obtained.

<sup>a</sup>GC yields.

## 결과 및 고찰

Baker's Yeast에 의한 환원반응

Baker's yeast에 의한 니트로 화합물의 환원반응에 미치는 반응온도, 시간, NaOH 첨가량의 영향을 3-bromonitrobenzene의 환원반응에 대하여 조사하였다. Table 1에서 보는 바와 같이 NaOH를 첨가하지 않으면 온도를 변화시키더라도 전혀 환원반응이 일어나지 않고 반응물이 그대로 남아 있었으나, NaOH를 첨가했을 경우에는 반응온도가 높을수록 수율이 높아져서 3-bromonitrobenzene 0.5g에 baker's yeast 30g, NaOH 4g을 가하여 80°C에서 2시간 반응시키면 83%, 17시간 반응시키면 91%의 높은 수율로 3-bromoaniline이 얻어졌으며(Table 1) 이때 다른 생성물의 peak는 나타나지 않았다(Fig. 1).

Glucose에 의한 환원반응

Glucose는 환원당으로서 유리된 알데히드기가 분

Table 2. Reduction of 3-bromonitrobenzene by Glucose.

Glucose (g)	NaOH (g)	Temperature (°C)	Time (hr)	Yield <sup>a</sup> (%)		
				3-Bromophenyl-diazene oxide	3-Bromophenyldiazene	3-Bromoaniline
0.3	4	80	1	74	16	10
0.3	4	80	2	66	15	19
0.45	4	80	1	34	48	18
0.45	4	80	2	31	35	34
0.9	4	80	1	0	14	86

Reduction conditions are described in the text.

<sup>a</sup>GC yields.

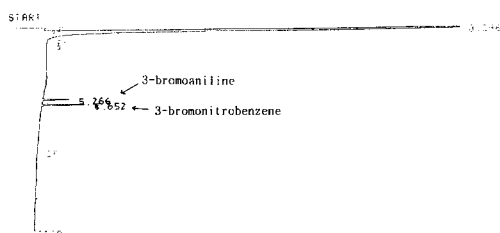


Fig. 1. GC chromatogram of the crude mixture of 3-bromonitrobenzene and baker's yeast. The reaction mixture of 3-bromonitrobenzene(0.5g) in methanol(40mL) and baker's yeast(30g) and NaOH(4g) in H<sub>2</sub>O (110mL) was stirred at 80°C for 0.5 hours.

자 내에 존재하므로 환원제로 작용할 수 있다. 이때 glucose의 알데히드기는 카르복시산으로 산화되어 monocarboxylic acid인 gluconic acid가 생성된다. D-glucose를 환원제로 사용하여 니트로기를 환원시킨 결과는 Table 2와 같다. Table 2와 Fig. 2에서 보는 바와 같이 3-bromonitrobenzene 0.5g에 glucose 0.3g, NaOH 4g을 가하여 80°C에서 1시간 반응시키면 3-bromophenyldiazene oxide 74%, 3-bromophenyldiazene 16%, 3-bromoaniline 10%가 얻어졌다. 같은 반응액을 80°C에서 2시간 동안 반응시키면 3-bromophenyldiazene oxide 66%, 3-bromophenyldiazene 15%, 3-bromoaniline 19%가 얻어졌다. 또, 같은 반응에서, glucose의 양을 0.45g으로 증가시킬 경우 80°C에서 1시간 반응시킨 결과 3-bromophenyldiazene oxide, 3-bromophenyldiazene, 3-bromoaniline이 각각 34%, 48%, 18%가 얻어졌으며 80°C에서 2시간 반응시키면 각각 31%, 35%, 34%가 얻어져 최종환원 물질인 3-bromoaniline의 수율이 증가하였다(glucose 양이

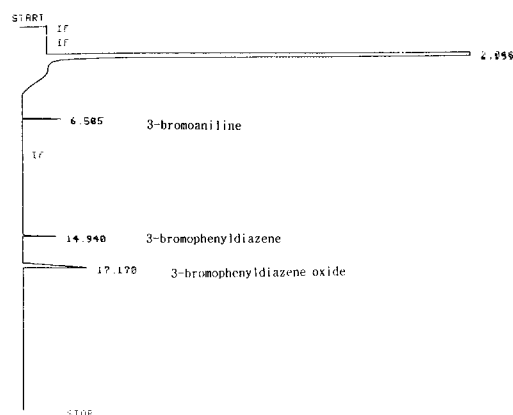


Fig. 2. GC chromatogram of the crude mixture of 3-bromonitrobenzene and glucose. The reaction mixture of 3-bromonitrobenzene (0.5g) in methanol(40mL) and D-glucose (0.3g) and NaOH(4g) in H<sub>2</sub>O(110mL) was stirred at 80°C for 1 hour.

0.3g일 경우에 비교하여). 이와 같은 결과로 미루어 볼 때 glucose에 의한 니트로기 환원은 phenyldiazene oxide와 phenyldiazene을 거쳐서 일어나는 것으로 사료되며, 이와는 대조적으로 baker's yeast에 의한 환원반응에서는 phenyldiazene oxide와 phenyldiazene의 peak가 나타나지 않았다(Fig. 1). 또한 glucose의 양, 반응시간, 온도 등의 조건을 변화시킴으로써 glucose가 nitroarene으로부터 phenyldiazene oxide 또는 phenyldiazene의 생성에 응용될 수 있을 것이라고 사료된다.

#### Glucose와 Baker's Yeast에 의한 환원반응

Baik 등은 *o*-nitrophenylazo dye(7)를 baker's yeast로 처리하면 benzotriazole 1-oxide(8)를 생성하며 이때 baker's yeast의 양과 반응시간을 증가시

**Table 3. Reduction of 3-bromonitrobenzene to 3-bromoaniline by Glucose and Baker's Yeast.**

Glucose (g)	Baker's yeast (g)	NaOH (g)	Temperature (°C)	Time (hr)	Yield <sup>a</sup> (%) 3-Bromoaniline
0.45	20	4	80	1	67
0.45	20	4	80	2	68
0.45	20	4	80	3	75
0.45	20	4	80	5	84
0.45	20	4	80	7	86

Reaction condition are described in the text.

<sup>a</sup>GC yields.

키면 benzotriazole(9)이 얻어지는데 이때 N-oxide (8) 중간체를 거쳐 benzotriazole로의 환원이 진행 된다고 보고하였다(15). 따라서 glucose에 의한 nitro 기 환원과정에서 생성되는 phenyldiazene oxide도 baker's yeast에 의해 환원이 상승적으로 진행될 수 있으리라고 사료되어 glucose와 baker's yeast를 동시에 사용하여 환원반응을 진행시켜 보았다.

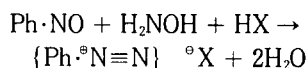
Glucose와 baker's yeast를 동시에 첨가하여 반응시킨 결과는 Table 3에 나타나 있으며, 이때의 반응 생성물에서는 phenyldiazene oxide와 phenyldiazene은 검출되지 않았고 출발물질인 3-bromonitrobenzene과 생성물인 3-bromoaniline peak만 나타났다. 3-bromonitrobenzene 0.5g에 glucose 0.45g 또는 baker's yeast 20g만을 각각 첨가하여 80°C에서 2시간 동안 반응시켰을 경우의 수율이 각각 34%, 35%였던 것과 비교하여 볼 때(Table 1, 2) glucose 0.45g과 baker's yeast 20g을 동시에 첨가하여 80°C에서 2시간 동안 반응시켰을 경우의 수율을 68%로서 예상한 바와 같이 glucose와 baker's yeast를 동시에 첨가하면 각각을 단독으로 사용하였을 경우에 비하여 수율이 증가함을 확인하였다. 앞으로 사용되는 glucose와 baker's yeast의 양 및 반응시간 등의 반응조건을 적절히 조절함으로써 nitro 기 환원에 소요되는 baker's yeast의 양을 더욱 감소시킬 수 있으리라고 사료된다.

3-Bromonitrobenzene 0.5g에 D-glucose 0.45g과 NaOH 4g을 가하고 80°C에서 1시간 동안 반응시키면 출발물질은 거의 남아 있지 않고 3-bromophenyldiazene oxide 34%, 3-bromophenyldiazene 48%, 3-bromoaniline 18%가 나타났다(Table 2). 이 반응액에 baker's yeast 20g을 추가하여 80°C

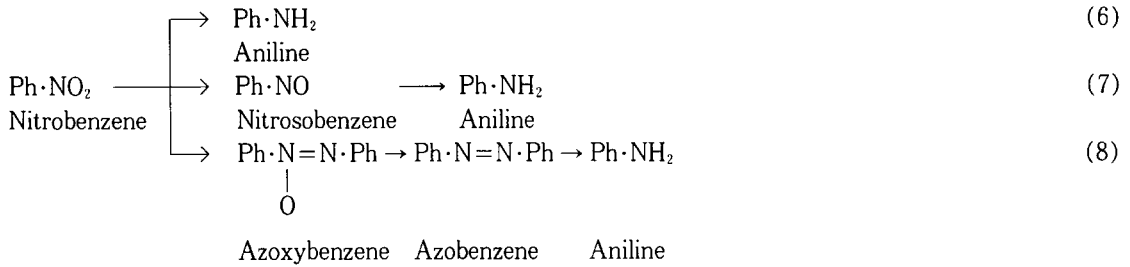
에서 30분 동안 계속 반응시키면 3-bromophenyldiazene oxide 13%, 3-bromophenyldiazene 29%, 3-bromoaniline 58%가 되었으며, 1시간 반응시키면 3-bromophenyldiazene oxide가 1.4%, 3-bromophenyldiazene 4.4%, 3-bromoaniline이 94.3% 검출되었다. 또한, 2시간 더 반응시키면 3-bromophenyldiazene oxide peak는 사라지고 3-bromophenyldiazene 1.5%, 3-bromoaniline이 98.5% 생성되었으며, glucose와 baker's yeast를 동시에 첨가하는 것보다 glucose와 먼저 반응시킨 후 baker's yeast를 추가하는 것이 아닐린 생성에 더 효과적이라는 사실을 알 수 있었다.

이러한 결과를 종합하여 볼 때, glucose에 의한 니트로기 환원은 phenyldiazene oxide와 phenyldiazene을 거쳐서 일어나는 것으로 사료되며 (Scheme 1, eq 8) baker's yeast에 의한 니트로기 환원은 baker's yeast의 양과 반응시간을 감소시켜도 phenyldiazene oxide와 phenyldiazene의 peak는 나타나지 않고 3-bromonitrobenzene과 3-bromoaniline peak만 나타나는 것으로 보아 니트로소 중간체를 거쳐서 아미노기로 환원이 진행되거나 직접 아미노기로 환원이 진행될 것이라고 사료되었다(scheme 1, eq 6, 7). 따라서 니트로소기가 중간체로 작용할 가능성을 검토하기 위하여 baker's yeast에 의한 니트로소기 환원을 시행하였다.

Aromatic nitro-compound들의 환원반응은 아래의 3가지 경로(eq 6-8)로 진행될 수 있다. Eq (7)에 의해 환원이 진행될 경우 초기 생성물인 nitrosobenzene은 너무 쉽게 환원이 계속되므로 reduction medium에서 분리되지 않는다(16). 그러나 nitrosobenzene이 용액내에서 hydroxylamine과 반응하여 benzenediazonium salt를 생성하고 이것이 1-naphthylamine과 coupling하여 aniline으로의 환원진행이 억제되므로 nitrosobenzene의 존재를 확인할 수 있다(16).



Nitrobenzene 0.5g에 baker's yeast 30g, NaOH 4g을 가하고 NH<sub>2</sub>OH·HCl 0.2g, 1-naphthylamine 0.4g을 첨가하면 80°C에서 5시간까지 반응시켜도 3.3%의 aniline이 생성되었을 뿐 88.2%가 nitrosobenzene 상태로 남아 있었다. 반면에 nitrosobenzene 0.5g에 baker's yeast 30g, NaOH 4g, NH<sub>2</sub>OH·



Scheme 1. Reduction of aromatic nitro compounds.

Table 4. Reduction of Nitrosobenzene by Baker's Yeast.

Nitrosobenzene (g)	Baker's yeast (g)	Temperature (°C)	Time (hr)	Yield <sup>a</sup> (%)		
				Nitrosobenzene	Phenyldiazene oxide	Aniline
0.5	30	80	1	0	10.9	89.1
0.5	30	80	2	0	8.1	91.9
0.5	30	80	4	0	5.2	94.8
0.5	30	80	5	0	6.5	93.5

Reaction conditions are described in the text.

<sup>a</sup>GC yields.

HCl 0.2g, 1-naphthylamine 0.4g을 가하여 80°C에서 2시간 동안 반응시킨 결과 aniline이 69.8% 얻어졌으며 같은 반응조건에서 nitrosobenzene은 nitrosobenzene보다 NH<sub>2</sub>OH·HCl, 1-naphthylamine에 의해 aniline으로의 환원반응 진행이 훨씬 더 크게 방해받았다.

Nitrosobenzene 0.5g에 baker's yeast 30g을 가하여 80°C에서 2시간 동안 반응시켰을 때 91.9%의 높은 수율로 아닐린이 얻어졌으며 (Table 4), baker's yeast를 첨가하지 않고 nitrosobenzene만 80°C로 가열하여도 phenyldiazene oxide가 10% 이상 생성되는 것으로 보아 80°C에서 nitrosobenzene의 baker's yeast 환원은 아닐린 생성으로 직접 진행된다고 사료된다. Baker's yeast에 의한 니트로기의 환원에서는 NaOH 또는 baker's yeast중 어느 하나라도 첨가하지 않으면 환원반응이 전혀 진행되지 않았으나 (Table 1) 니트로소기는 NaOH를 첨가하지 않고 baker's yeast만에 의해 신속히 환원되어 aniline을 생성하였으며 생성물은 FT-IR과 NMR을 사용하여 확인하였다. nitrosobenzene이 nitrosobenzene보다 NH<sub>2</sub>OH·HCl, 1-naphthylamine에 의해 aniline으로의 환원반응 진행이 훨씬 더 크게 방해받았다는 사실과 nitrosobenzene이 다른 첨가물 없이 baker's yeast만에 의해 직접 aniline으로 환원반응

이 진행된다는 사실은 nitrosobenzene이 nitrosobenzene의 baker's yeast 환원에서 환원 중간체로 작용할 가능성을 시사해준다고 사료된다.

Glucose에 의한 니트로기 환원은 phenyldiazene oxide와 phenyldiazene을 거쳐서 진행되는 것으로 사료되는 반면에, 니트로기의 baker's yeast 환원은 니트로소 중간체를 거쳐서 아미노기로 진행될 가능성이 크다고 사료되며, 이러한 반응 메커니즘의 정확한 규명을 위하여 니트로소기 환원 효소에 관한 연구가 진행되어야 할 것이다.

## 요 약

*m*-Bromonitrosobenzene은 baker's yeast (Sigma type I), glucose, baker's yeast와 glucose에 의해 86~91%의 높은 수율로 환원되어 *m*-bromoaniline을 생성하였다. 또한 Nitrosobenzene은 baker's yeast (Sigma type I)에 의해 신속히 높은 수율로 환원되어 aniline을 생성하였다.

## 감 사

본 연구는 명지대학교 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. B. H. Han and D. G. Jang(1990), *Tetrahedron Lett.*, **31**, 1181.
2. B. H. Han, D. H. Shin, and S. Y. Cho(1985), *Tetrahedron Lett.*, **26**, 6233.
3. B. H. Han, D. H. Shin, H. R. Lee, and B. H. Ro(1989), *Bull. Korean Chem. Soc.*, **10**, 315.
4. D. G. Jang and B. H. Han(1991), *J. Kor. Chem. Soc.*, **35**, 179.
5. B. H. Han, D. H. Shin, H. R. Lee, and D. G. Jang(1989), *J. Kor. Chem. Soc.*, **33**, 436.
6. B. Morgan, A. C. Oehlschlager, and T. M. Stokes(1992), *J. Org. Chem.*, **57**, 3231.
7. H. Hemmerle and H. J. Gais(1987), *Tetrahedron Lett.*, **28**, 3471.
8. G. M. R. Tombo, H. P. Schar, F. I. Busquits, and O. Ghisalba(1986), *Tetrahedron Lett.*, **27**, 5707.
9. K. Nakamura, Y. Kawai, and A. Ohno(1991), *Tetrahedron Lett.*, **32**, 2927.
10. K. Ishihara, T. Sakai, S. Tsuboi, and M. Utaka(1994), *Tetrahedron Lett.*, **35**, 4569.
11. M. H. Ansari, T. Kusumoto, and T. Hiyama(1993), *Tetrahedron Lett.*, **34**, 8271.
12. S. W. Kang, W. T. Oh, and J. H. Kim(1993), *Bull. Korean. Chem. Soc.*, **14**, 299.
13. W. Baik, J. U. Rhee, S. H. Lee, N. H. Lee, B. H. Kim, and K. Kim(1995), *Tetrahedron Lett.*, **36**, 2793.
14. W. Baik, J. L. Han, K. C. Lee, N. H. Lee, B. H. Kim, and J.-T. Hahn(1994), *Tetrahedron Lett.*, **35**, 3965.
15. W. Baik, T. H. Park, B. H. Kim, and Y. M. Jun(1995), *J. Org. Chem.*, **60**, 5683.
16. Vogel(1989), *Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5th ed., John Wiley & Sons Inc., New York.