

Dipyrrolylbenzene들의 합성에 관한 연구

정대일* · 변석인 · 송현애 · 이도훈 · 김윤영 · 이용균 · 박유미 · 최순규 · 한정태**

*동아대학교 화학과

**영동대학교

A Study on the Synthesis of Dipyrrolylbenzenes

Dai-Il Jung*, Suk-In Byun, Hyun-Ae Song, Do-Hoon Lee, Yun-Young Kim,
Yong-Gyun Lee, Yu-Mi Park, Soon-Kyu Choi and Jung-Tae Han**

*Department of Chemistry, College of Natural Sciences, Dong-A University, Busan 604-714, Korea

**Department of Chemistry, Young-Dong University, Chungbook 370-701, Korea

Abstract

1-(2-Aminophenyl)pyrrole **5** was synthesized by using 1,2-phenylenediamine with 2,5-dimethoxy-tetrahydrofuran in glacial acetic acid. 1-(3-Aminophenyl)pyrrole **7** and 1,3-dipyrrolylbenzene **8** were obtained by using 1,3-phenylenediamine with 2,5-dimethoxytetrahydrofuran in glacial acetic acid. 1,4-Dipyrrolylbenzene **10** was synthesized by using 1,4-phenylenediamine with 2,5-dimethoxy-tetrahydrofuran in glacial acetic acid. Aminophenylpyrroles **5**, **7** and dipyrrolylbenzenes **8**, **10** were respectively synthesized by treatment of 1,2-phenylenediamine, 1,3-phenylenediamine, 1,4-phenylene-diamine and 2,5-dimethoxytetrahydrofuran in (1) no solvent or (2) acrylic acid or (3) silica gel or (4) acrylic acid and silica gel or (5) silica gel and glacial acetic acid instead of glacial acetic acid. The best yield for dipyrrolylbenzene **10** was obtained when silica gel and glacial acetic acid was used. 9-Phenyl-carbazole **11** was synthesized by treatment of 1-phenylpyrrole with 2,5-dimethoxy-tetrahydrofuran in glacial acetic acid.

Key words – propeller-like structure, hexapeddled structure, dipyrrolylbenzenes, dicarbazolylbenzene

서 론

화학자들은 새로운 화합물의 합성과 생물활성에 가장 큰 관심을 가지지만 물질명이나 구조에 대한 영감을 얻기 위해 기하학적 형태, 동물, 도구, 기계적 장치, 악기, 춤추는 모양, 사람의 모습 등에도 지대한 관심을 갖는다.[1~12] 예를 들면 12개의 pentagon과 20개의 hexagon을 가진

polyhedrane $C_{60}H_{60}$ 은 축구공과 비슷하여 "footballane" 혹은 soccerance라 불리워 진다.[7,8] 이와 같이 화합물과 구조는 우리 주변과 밀접한 관계가 있다.

헤테로 고리 화합물은 의약품, 천연물, 염료, 농약 등 다양한 생물 활성을 지닌 화합물의 중요한 구성 성분으로서 최근 합성과 생물활성에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 헤테로 고리 화합물 중 질소 원자를 포함하는 화합물에는 pyrrole, indole 그리고 carbazole 등이 있다. 본 연구에서는 pyrrolyl, indolyl 그리고 carbazolyl기를 가진 propeller-like structure와 hexapeddled structure 연구에

*To whom all correspondence should be addressed

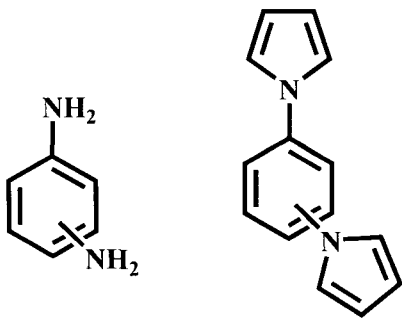
Tel : 82-51-200-7249, Fax : 82-51-200-7259

E-mail : djjung@daunet.donga.ac.kr

큰 관심을 가지고 있다.

우리는 glacial acetic acid하에 aromatic amine과 2,5-dimethoxytetrahydrofuran을 반응시켜 dipyrrolyl-benzene 2, diindolylbenzene 3, 그리고 dicarbazolyl-benzene 4 등을 합성하고 합성시 존재하는 화합물을 밝히고자 한다.

이러한 목적하에 본 연구는 우선 반응조건을 달리하여 1,2-phenylenediamine, 1,3-phenylenediamine 그리고 1,4-phenylenediamine을 사용하여 dipyrrolyl-benzene 유도체 2를 합성한 결과를 발표하고자 한다.

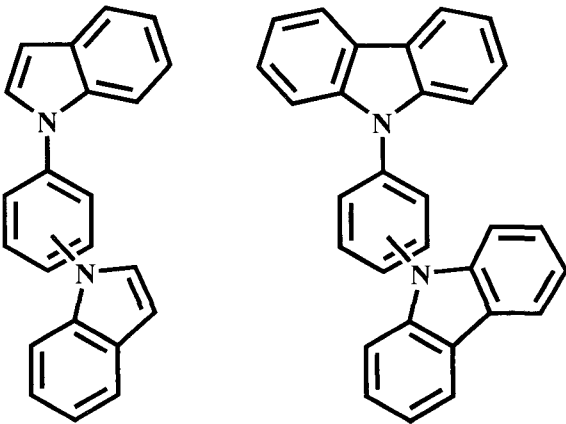


1

2

Phenylenediamines

Dipyrrolylbenzenes



3

4

Diindolylbenzenes

Dicarbazolylbenzenes

재료 및 방법

시약 및 기기

본 연구에서 사용한 시약은 모두 특급시약을 사용하였

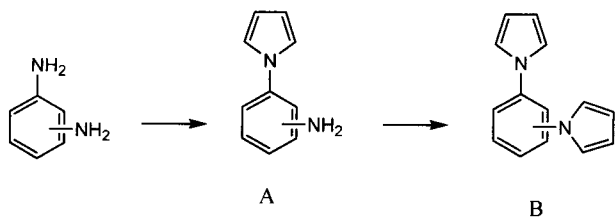
고 각 용매와 반응물질은 반드시 문헌의 방법[13~15]에 따라 정제하여 사용하였다. 모든 반응은 KOH, CaCl₂, 분자체(molecular sieves 3Å) 그리고 silica-gel blue를 통과하여 얻은 건조 질소 하에서 수행하였다. 녹는점 측정은 Büchi 510 melting point apparatus와 DSC (910 Differential Scanning Calorimeter: Du Pont Instruments)를 사용하였으며, IR spectra는 Perkin-Elmer 683 spectrophotometer를 사용하여 얻었다. ¹H-NMR spectra는 Me₄Si를 내부표준 물질로 사용하고, CDCl₃를 용매로 하였으며 Varian XL-300 (300 MHz) 또는 Bruker AC 200 (200 MHz) FT-NMR spectrometer를 사용하여 ppm 단위로 측정하였다. 질량분석 spectra는 JOEL JMS DX303 또는 HP (Hewlett-Packard) 5972 GC/Mass [Column ; HP ultra 2 (SE-54, 5% phenylmethylsilicon, 50m× 0.2mm×0.3μm), 70eV, EI]를 사용하여 얻었다. 얇은 막 크로마토그래피(TLC)는 E. Merck사 (60F-254, 0.25mm×20cm×20cm)의 precoated silica gel의 plate를 사용하였고, 전개된 spot은 UV lamp, I₂ chamber 그리고 visualizing agent (CH₃COOH : EtOH : H₂SO₄ : Anisaldehyde = 3 : 337 : 12 : 9, v/v 또는 H₂SO₄ : Molybdic acid : Ceric sulfate = 10 : 15 : 1, v/v)로 발색시켜 확인하였고, column chromatography는 silica gel 9385 (230~410 mesh, E. Merck사)를 사용하였다.

합성

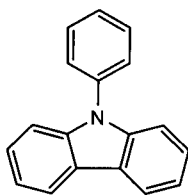
1. 1,2-Dipyrrolylbenzene, 1,3-dipyrrolylbenzene 그리고 1,4-dipyrrolylbenzene을 합성하기 위해 반응조건을 달리하여 합성하였다.

2. 반응 조건에 따른 양상을 확인하기 위하여 1,2-Phenylenediamine, 1,3-phenylenediamine 그리고 1,4-phenylenediamine과 2,5-dimethoxytetrahydrofuran을 반응시켰다. 반응조건은 (가) 빙초산, (나) 용매없이, (다) acrylic acid, (라) silica gel, (마) acrylic acid와 silica gel, (바) silica gel과 acetic acid 등의 6가지이다.

3. 1,2-Dipyrrolylbenzene, 1,3-dipyrrolylbenzene 그리고 1,4-dipyrrolylbenzene의 일반적인 합성법은 다음과 같다. 잘 건조된 50mL two necked round-bottomed flask에 1,2-phenylenediamine 0.54g (5mmol)을 넣고, 10mL의 빙초산에 완전히 녹였다. 질소 하에서 dropping funnel을 이용하여 2,5-dimethoxytetrahydrofuran 1.32g (10mmol)을



	A	B
ortho	5	6
meta	7	8
para	9	10



11

1,2-Dipyrrolylbenzene 6의 합성

천천히 적가한 후 가열 교반하였다. 35분 후 반응의 진행 정도와 완결을 TLC로 확인한 다음 실온에서 냉각시키고, 250mL의 포화 NaHCO₃ 수용액으로 중화하였고, 중화된 혼합용액을 dichloromethane으로 추출하였다 (200mL×3). 분리한 유기층을 무수 MgSO₄로 건조시키고, 감압 농축하여 flash column chromatography (eluent : *n*-Hexane : EtOAc = 8 : 1, v/v)하여 흰색 고체인 1-(2-amino-phenyl)pyrrole 5 0.56g을 얻었다.

1-(2-aminophenyl)pyrrole 5

yield : 73%

mp : 102~103°C

R_f : 0.44 (TLC eluent ; *n*-Hexane : EtOAc = 20 : 1, v/v)

¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz) : δ 3.68(s, 2H), 6.31~6.35(s, 2H), 6.72~6.78(m, 2H), 6.79~6.82(s, 4H), 7.10~7.15(m, 2H)

Mass (70eV), m/z : 158

1,3-Dipyrrolylbenzene 8의 합성

잘 건조된 50mL two necked round-bottomed flask에 1,3-phenylenediamine 0.54g (5mmol)을 넣고, 10mL의 빙초산에 완전히 녹였다. 질소 하에서 dropping funnel을 이

용하여 2,5-dimethoxytetra-hydrofuran 1.32g (10mmol)을 천천히 적가한 후 가열 교반하였다. 50분 후 반응의 진행 정도와 완결을 TLC로 확인한 다음 실온에서 냉각시키고, 250mL의 포화 NaHCO₃ 수용액으로 중화하였고, 중화된 혼합용액을 dichloromethane으로 추출하였다 (200mL×3). 분리한 유기층을 무수 MgSO₄로 건조시키고, 감압 농축하여 flash column chromatography (eluent : *n*-Hexane : EtOAc = 8 : 1, v/v)하여 흰색고체인 1-(3-amino-phenyl)pyrrole 7 0.10g과 1,3-dipyrrolylbenzene 8 0.27g을 얻었다.

1-(3-Aminophenyl)pyrrole 7

yield : 13%

mp : 120~122°C

R_f : 0.44 (TLC eluent ; *n*-Hexane : EtOAc = 20 : 1, v/v)

¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz) : δ 2.20(s, 2H), 6.20(s, 2H),

7.10(m, 2H), 7.30(s, 2H), 7.70(m, 2H)

Mass (70eV), m/z : 158

1,3-Dipyrrolylbenzene 8

yield : 19%

mp : 107~108°C

R_f : 0.675 (TLC eluent ; *n*-Hexane : EtOAc = 5 : 1, v/v)

¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz) : δ 6.36~6.38(t, 4H), 7.10~7.12(t, 4H), 7.25~7.29(m, 3H), 7.41~7.60(m, 1H)

Mass (70eV), m/z : 208

1,4-Dipyrrolylbenzene 10의 합성

잘 건조된 50mL two necked round-bottomed flask에 1,4-phenylenediamine 0.54g (5mmol)을 넣고, 10mL의 빙초산에 완전히 녹였다. 질소 하에서 dropping funnel을 이용하여 2,5-dimethoxytetra-hydrofuran 1.32g (10mmol)을 천천히 적가한 후 가열 교반하였다. 60분 후 반응의 진행 정도와 완결을 TLC로 확인한 다음 실온에서 냉각시키고, 250mL의 포화 NaHCO₃ 수용액으로 중화하였고, 중화된 혼합용액을 dichloromethane으로 추출하였다 (200mL×3). 추출한 dichloromethane을 hexane으로 재결정하여 흰색고체인 1,4-dipyrrolylbenzene 10 0.50g을 얻었다.

1,4-Dipyrrolylbenzene 10

yield : 48%

mp : 213~214°C

R_f : 0.44 (TLC eluent ; *n*-Hexane : EtOAc = 10 : 1, v/v)

¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz) : δ 6.17~6.22(t, 4H), 6.89~6.96(m, 4H), 7.16(m, 2H), 7.36(m, 2H)

Mass (70eV), m/z : 208

9-Phenylcarbazole 11의 합성

잘 건조된 50mL two necked round-bottomed flask에 1-phenylpyrrole 0.715g (5mmol)을 넣고, 15mL의 빙초산에 완전히 녹였다. 질소 하에서 dropping funnel을 이용하여 2,5-dimethoxytetra-hydrofuran 1.32g (10mmol)을 천천히 적가한 후 가열 교반하였다. 19시간 후 반응의 진행 정도와 완결을 TLC로 확인한 다음 실온에서 냉각시키고, 250mL의 포화 NaHCO₃ 수용액으로 중화하여 감압여과하였다. 남은 고체를 여과하여 증류수로 여러번 씻어주고, 여액은 dichloromethane으로 추출하였다(200mL×3). 분리한 유기층에 앞서 얻어진 고체를 녹여 무수 MgSO₄로 건조시키고, 감압 농축하여 얻어진 잔사를 flash column chromatography (eluent : *n*-Hexane : EtOAc = 8 : 1, v/v)와 prep. LC (eluent ; *n*-Hexane : EtOAc = 10 : 1, v/v)하여 9-phenylcarbazole 11 0.79g을 얻었다.

9-Phenylcarbazole 11

yield : 55%

mp : 94~96°C

R_f : 0.55 (TLC eluent ; *n*-Hexane : CHCl₃ = 10 : 1, v/v)

IR (KBr) : 3050×2950w (aromatic C-H), 1590s (aromatic C=C), 1240s (C-N), 760×700s (=CH aromatic OOP) cm⁻¹

¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz) : δ 7.25~7.31(q, 3H), 7.33~7.55(dq, 4H), 7.55~7.66(dq, 4H), 8.13~8.18(dd, 2H)

¹³C NMR (CDCl₃, 50.32MHz) : δ 129.89, 127.45, 125.45, 125.91, 120.30, 119.89

Mass (70eV), m/z (rel. Int, %) : 244(M⁺+1, 23), 243(M⁺, 100), 166((M-ph)⁺, 10), 140((M-ph, C²H²)⁺, 18), 77((M-C²H⁸N)⁺, 20)

결과 및 고찰

Dipyrrolylbenzenes 6, 8, 10을 합성하기 위해 2,5-dimeth-

oxytetrahydrofuran과 1,2-phenylenediamine, 1,3-phenylenediamine, 1,4-phenylenediamine을 각각 빙초산 속에서 1~6시간 가열 교반하였다. TLC와 GC로서 반응의 진행 정도와 반응의 완결을 확인한 후 문헌의 방법[16~20]에 의해 포화 NaHCO₃ 수용액으로 중화한 다음 flash column chromatography하여 dipyrrolylbenzene 8, 10과 aminophenylpyrroles 5, 7을 얻었다.

1,2-Phenylenediamine과 1,3-phenylenediamine의 경우에는 aminophenylpyrroles 5, 7이 합성되었다. Aminophenylpyrroles 5, 7의 확인은 IR, ¹H-NMR, GC-Mass등으로 확인하였다. 즉, IR spectrum에서는 3500~3300cm⁻¹부근의 1차 아민의 전형적인 2개의 강한 stretching band가 사라지지 않을뿐만 아니라 ¹H-NMR spectrum에서는 δ 2.2에서의 아민 수소 peak와 pyrrole의 수소 peak들이 δ 6.2~7.7에 나타났으며 GC-Mass로도 분자량이 158로 aminophenylpyrrole 5, 7임을 알 수 있었다. 1,4-phenylenediamine의 경우는 48%의 높은 수율로 1,4-dipyrrolylbenzene 10만을 합성하였지만 1,3-phenylene-diamine은 13%의 1-(3-amino-phenyl)pyrrole 7을 얻었다. 그리고 1,2-phenylenediamine의 경우는 73%의 1-(2-aminophenyl)pyrrole 5를 합성하였다.

Aminophenylpyrroles 5, 7과 dipyrrolylbenzenes 8,10의 물리적 결과를 Table 1에 나타내었다.

반응의 진행 정도와 완결을 GC-Mass로 추적한 결과 phenylenediamine이 aminophenylpyrroles 5, 7, 9의 중간 단계를 거쳐 dipyrrolylbenzenes 6, 8, 10이 합성됨을 확인

Table 1. Physical data of aminophenylpyrroles 5, 7 and dipyrrolylbenzenes 8, 10

Reactant	Solvent	Reflux (h)	Product No.	Yield (%)	mp(°C)
1,2-Diaminobenzene	g.AcOH	6	5	73	102~103
			6	trace	
1,3-Diaminobenzene		1	7	13	120~122
			8	19	107~108
1,4-Diaminobenzene		1	-	-	-
			10	48	213~214

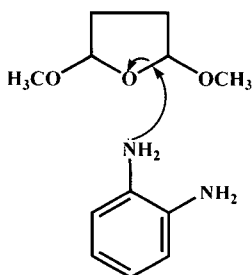
* : Isolated yield.

할 수 있었다. 이와 같이 산 촉매에 의한 2,5-dimethoxy-tetrahydrofuran의 furan고리가 열리고 전자결핍 상태가 된 furan에 아민이 전자를 공급하여 aminophenylpyrroles 5, 7, 9가 합성되고 2,5-dimethoxytetrahydrofuran을 공격하여 dipyrrolylbenzenes 6, 8, 10이 합성되는 것으로 추론되며 반응성을 살펴보면 pyrrole ring의 입체장애로 인해 1,4-dipyrrolylbenzene 10, 1,3-di-pyrrolylbenzene 8, 1,2-dipyrrolylbenzene 6 순으로 합성수율이 낮다는 것을 알 수 있다.

본 실험실에서는 dipyrrolylbenzene 뿐만 아니라 tripyrrolylbenzene, tetrapyrrolylbenzene, penta-pyrrolylbenzene, hexapyrrolylbenzene 등을 높은 수율로 합성하여 tris-carbazolylmethane과 같은 propeller-like나 hexapaddled 구조를 가진 화합물인 한 개 이상의 carbazolyl를 가진 화합물을 합성하고자 노력할 것이다.

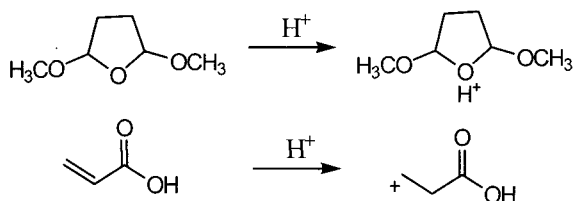
또한 반응조건 변화에 따른 1,2-phenylenediamine과 2,5-dimethoxytetrahydrofuran을 반응시킨 결과 빙초산 사용시 보다 반응은 잘 진행되지 않았지만 1-(2-aminophenyl)pyrrole 5와 1,2-dipyrrolylbenzene 6을 혼적량 만큼 얻을 수 있었다. 용매나 촉매 역할을 하는 빙초산 없이도 반응이 진행된다는 것은 1,2-phenylenediamine의 NH₂ group이 2,5-dimethoxytetrahydrofuran의 carbon 2, 혹은 carbon 5를 직접 공격하는 반응과정이 존재한다는 것을 알 수 있다. 즉, 용매 비사용시의 반응과정 보다 빙초산 존재시의 2,5-dimethoxytetrahydrofuran의 활성화된 전이상태가 존재하는 반응과정이 훨씬 반응성이 좋다는 것을 알 수 있다.

1,3-Phenylenediamine과 1,4-phenylenediamine도 1,2-phenylenediamine의 결과와 비슷하였다.

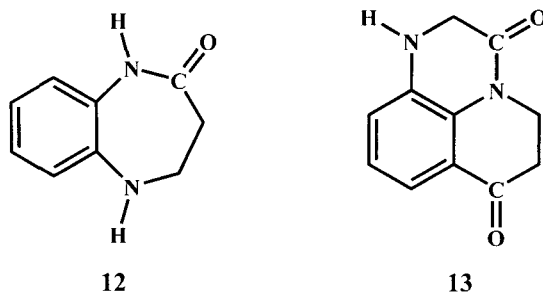


그리고 1,2-phenylenediamine과 2,5-dimethoxytetrahydrofuran을 acrylic acid하에 반응시켰으나 생성물은 얻

을 수 없었다. 이것은 acrylic acid가 산으로써 2,5-dimethoxytetrahydrofuran 12와 반응하여 생긴 protonated 2,5-dimethoxytetrahydrofuran의 전이상태와 acrylic acid자신의 protonated acrylic acid 전이상태 등 반응에 참여할 수 있는 요인이 많이 존재함으로 해서 반응이 정상적으로 일어나지 못한 것으로 추정된다.



실질적으로 1,2-phenylenediamine과 acrylic acid를 PPA (polyphosphoric acid)와 반응시키면 1,2-benzodiazepine 12와 pyridobenzodiazepinone 13이 얻어진다.



1,3-Phenylenediamine과 1,4-phenylenediamine도 1,2-phenylenediamine의 결과와 같았다.

또한 silica gel을 이용한 1,2-phenylenediamine과 2,5-dimethoxytetrahydrofuran의 반응은 앞서 언급한 용매 비사용시의 반응처럼 1-(aminophenyl)pyrrole 5와 1,2-dipyrrolylbenzene 6을 얻었다. 이것은 silica gel이 2,5-dimethoxytetrahydrofuran에 H⁺를 제공할 수 없으므로 protonated 2,5-dimethoxytetrahydrofuran의 전이상태가 존재할 수 없어 1,2-phenylenediamine이 직접 2,5-dimethoxytetrahydrofuran에 공격하는 용매 비사용시의 반응과 같으므로 반응성이 없다고 생각할 수 있다.

1,3-Phenylenediamine과 1,4-phenylenediamine도 1,2-phenylenediamine의 결과와 같았다.

그리고 acrylic acid와 silica gel 존재하의 1,2-phenylenediamine의 결과와 같았다.

nylenediamine과 2,5-dimethoxytetrahydrofuran과의 반응은 원하고자 하는 1-(2-aminophenyl)- pyrrole **5**와 1,2-dipyrrolylbenzene **6**을 얻지 못했다. 이 반응 역시 앞서 언급한 acrylic acid하의 반응과 silica gel하의 반응처럼 활성화된 전이상태를 형성하지 못해 좋은 결과를 얻지 못했다.

1,3-phenylenediamine과 1,4-phenylenediamine도 1,2-phenylenediamine의 결과와 같았다.

그리고 silica gel과 빙초산 존재하의 1,2-phenylenediamine과 2,5-dimethoxytetrahydrofuran의 반응은 빙초산만의 존재시 반응과 거의 같았다. 그러나, 1,3-phenylenediamine은 1-(3-aminophenyl)pyrrole **7**과 1,3-dipyrrolylbenzene **8**이 73.1%와 13.3%로 13%와 19%인 빙초산만의 존재시 반응보다 1:1 adduct는 많이 얻었다. 또한 1,4-phenylenediamine은 1,4-dipyrrolylbenzene **10**이 81%로 48%인 빙초산만의 반응보다 훨씬 좋았다. 이것은 빙초산만의 반응시 일어날 수 있는 반응물질의 응고가 줄어들고 silica gel의 촉매 역할이 존재하는 등 여러 가지 요인에 의해 좋은 결과를 얻었다고 볼 수 있다.

다양한 구조의 생성물을 얻기 위해 1-phenyl- pyrrole을 빙초산에서 2,5-dimethoxytetrahydro- furan과 19시간 질소하에서 가열 교반하여 9-phenyl- carbazole **11**을 합성하였다. TLC와 GC로 반응의 진행도와 완결을 확인한 다음 dichloromethane이나 ethyl acetate를 사용하여 추출한 다음 flash column chromatography하여 9-phenylcarbazole **11**을 얻었다. pyrrole 화합물들은 C-2 및 C-5 위치에서 S_E (전전자성 치환) 반응을 쉽게 일으킨다. 따라서 1-phenylpyrrole에 2,5-dimethoxytetrahydro- furan을 다시 반응시킴으로써 기대했던 9-phenyl- carbazole **11**을 얻을 수 있었다. 분리된 carbazole의 ¹H-NMR spectrum은 pyrrole의 전형적인 δ6.0~7.0에서 triplet으로 나타나는 수소 peak가 quartet이나 multiplet으로 나타나며 C-1 및 C-8 위치의 수소 peak가 δ8.0~9.0에서 특징적으로 나타났다. 또한 GC-Mass로 9-phenylcarbazole의 합성에 대한 확신을 할 수 있었다.

요 약

1,2-phenylenediamine과 2,5-dimethoxytetrahydro- furan을 빙초산 용매하에서 1-(2-aminophenyl)- pyrrole **5**를 합

성하였다. 1,3-phenylenediamine과 2,5-dimethoxytetrahydrofuran을 빙초산을 사용하여 1-(3-aminophenyl)pyrrole **7**과 1,3-dipyrrolyl-benzene **8**을 합성하였다. 1,4-phenylenediamine과 2,5-dimethoxytetrahydrofuran을 빙초산을 사용하여 1,4-dipyrrolylbenzene **10**을 합성하였다. 1,2-phenylenediamine, 1,3-phenylenediamine 그리고 1,4-phenylenediamine과 2,5-dimethoxytetra- hydrofuran을 (가) 빙초산 대신, (나) 용매없이, (다) acrylic acid, (라) silica gel, (마) acrylic acid와 silicagel, 그리고 (바) silica gel과 acetic acid를 사용하여 각각 반응시켜 그에 상응하는 aminophenylpyrroles **5**, **7**과 dipyrrolylbenzenes **8**, **10**을 합성하였다. 여러 가지 방법 중 (마) silicagel과 acetic acid를 사용한 경우에 dipyrrolylbenzenes **8**, **10**의 합성에 관한 반응성이 가장 좋았다. 또한 dicarbazoylbenzene을 합성하기 위한 전단계로 9-phenylcarbazole **11**을 합성하였다.

감사의 글

본 연구는 동아대학교 2002년 기초과학연구소와 2003년 교내 공모과제 연구비에 의해 수행된 결과이며 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Breslow. R., Crispino, G. A., 1991, *Tetrahedron Lett.*, **32**, 601.
2. Candy, C. F., Jones, R. A., Wright, P. H., 1970, *J. Chem. Soc.*, 2563.
3. Castells, J., Serratos, F. J., 1983, *J. Chem. Educ.*, **60**, 941.
4. Castells, J., Serratos, F. J., 1986, *J. Chem. Educ.*, **83**, 630.
5. Doyle, M., Parker, W., Gunn, P. A., Martin, J., Macnicol, D. D., 1970, *Tetrahedron Lett.*, 3619.
6. Elming, N., Clauson-Kaas, N., 1952, *Acta. Chem. Scand.*, **6**, 867.
7. Gordon, A. J., Ford, R. A., 1972, *The Chemistry Companion*; John wily and sons, Ed.; Academic press: New York.
8. Josey, A. D., 1973, *Org. Syn. Coll.*, **Vol V**, pp 716.
9. Jung, D. I., Kim, Y. Y., Yoo, B. G., Lee, Y. G., Choi, S. K., 1993, *J. Kor. Chem. Soc.*, **37**, 982.

10. Leonard, N. J., Coll, J. C., 1970, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6685.
11. Leonard, N. J., Coll, J. C., Wang, A. H-J., Missavage, R. J., Paul, I. C., 1971, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4628.
12. (a) Mislow, K., Gust, D., Finochario, P., Boettcher, R. J., 1974, *Top. Curr. Chem.*, **47**, 1 (b) Pindur, U., 1982, *J. Heterocyclic Chem.*, **19**, 1371.
13. Nelson, N. J., September, 1975, March and May, 1984, *Private Communications*.
14. Perrin, D. O., Armarego, W. L. F., Perin, D. R., 1966, *Purification of Laboratory Chemicals*; Pergamon Press, London.
15. Ranganathan, S. 1976, March, *Current Organic Chemistry Highlight*.
16. Riddick, J. A., Bunger, W. B., 1970, *Organic Solvents*; 3rd Ed., Wiley Interscience, New York.
17. Taken in part from the ph.D thesis of Y. Y. Kim, Dong-A Univ. Pusan, Korea, 1995.
18. Wilcox, C. F., Jr., Grantham, G. D., 1975, *Tetrahedron.*, **31**, 2889.
19. Witzel, H., Pindur, U., 1988, *J. Heterocyclic Chem.*, **25**, 907.
20. Yurien, Tu. K., 1936, *Ber.*, **69**, 1944.

(Received September 1, 2003; Accepted November 14, 2003)