

Lithium Aluminum Hydride 및 그 誘導體들의 還元特性的 比較. I

— 질소 및 유황화합물과 Aluminum Hydride의 反應 —

鄭 惠 商

Comparision of the Reducing Characteristics of Lithium Aluminum Hydride and Its Derivatives I

— Reaction of Aluminum Hydride with Nitrogen Compounds,
and Sulfur Compounds —

Jung Duk-sang

Summary

Aluminum hydride, in tetrahydrofuran at 0°C, was used as a selective reducing reagent for amides, nitriles, nitro compounds, other nitrogen compounds, and sulfur compounds.

Tertiary amides were rapidly reduced, whereas primary amides were reduced more slowly. Nitriles, phenyl isocyanate, and pyridine N-oxide were reduced rapidly.

On the other hand, both aliphatic and aromatic nitro compounds, azobenzene, and azoxybenzene proved to be relatively stable to the reagent. Pyridine reacted at a moderate rate with the uptake of one hydride per mole in 12hrs. Di-n-butyl disulfide was reduced only slowly, but diphenyl disulfide and dimethyl sulfoxide were rapidly reduced. Finally, sulfones, sulfonic acids and cyclohexyl tosylate were stable to the reagent under these conditions.

Its properties were compared with those of LAH, LTMA and LTBA and it was shown to be relatively effective in selective reductions.

材料 및 方法

序 論

Lithium aluminum hydride(LiAlH_4 , LAH)는 유기화합물의 작용기에 대한還元反應에서 강력한還元劑로 많이 사용되었으며(Augustin, 1968; Gaylord, 1956; Roerst, 1968), LAH에 alkoxy基들을 도입(Brown등 1958, 1964; Eliel등, 1970; Kader, 1969)시키면 LAH의還元特性이 제한(Brown등, 1964, 1965, 1966) 되므로 몇가지의 선택적인還元反應에 많이 이용되어 왔다(Brown등, 1965; Weissman등, 1966).還元劑로서의硼素水素化合物중에서 diborane은 sodium borohydride와는 매우 다른還元特性 나타내는데, 그 이유는 sodium borohydride는親核性시약으로 전자밀도가 낮은 반응중심을 우선적으로 공격하는데 반하여, diborane은 Lewis酸으로 전자밀도가 큰 반응중심을 공격하기 때문이다(Feure등, 1965; House등, 1962; 김등, 1980; Lansbury등, 1963). Diborane과 유사한 aluminum hydride(AlH_3)의 유기화합물의 작용기에 대한還元特性에 관한 흥미있는 연구보고가 있다(Dilling등, 1970; Yoon등, 1968).

AlH_3 는 일반적으로 AlCl_3 와 LAH를 반응시켜 얻을 수 있지만, 생성된 AlH_3 의 ether용액은 방지시켜 두면 AlH_3 가 會合되어 침전되므로還元실험목적에 적합하지가 못하다. 따라서 AlH_3 를 과량 가하여 안정화시키게 되지만, 이와 같은 용액에는 AlH_2Cl , AlHCl_2 와 같은 중간체와 LiCl과 그들의 부가화합물들이 들어 있게 되므로 역시, AlH_3 의還元特性이 분명하게 나타나지 않게 된다(Ashby등, 1966; Brewster등, 1964).

본 실험에서는 좀 더 편리한 AlH_3 의 제조방법(Brown등, 1966)으로 AlH_3 를 제조하여 작용기에 N와 S原子를 가지고 있는 몇가지의 유기화합물에 대한還元성을 시험하여, LAH, lithium trimethoxyaluminum hydride(LTMA)(Kader, 1969) 및 lithium tri-t-butoxyaluminum hydride(LTBA)(Eliel등, 1970) 등과의還元特性을 비교·고찰하였다.

1. 實驗材料

본 실험에 사용된 화합물과還元劑들은 독일 Merck제와 일본 Wako제 시약 1급을 사용하였고, AlH_3 는 문헌(Brown등, 1966)에 알려진대로 제조하여 사용하였다. 방출되는 H_2 의 측정에는 Fisher-Orsat Gas apparatus를 사용하였고, 반응생성물의 확인은 Shimadzu G.C-3B Gas Chromatograph를 사용하였다.

2. 實驗方法

1) AlH_3 용액의 제조

문헌(Brown등, 1966)에 알려진대로, flask에 1.2M-LAH 100ml를 넣고 환류냉각기에 gasburet을 연결시킨다. 용액을 강하게 교반시키면서 주사기로 100%- H_2SO_4 5.88g(60mmoles)을 서서히 가하면 H_2 가 121~122mmoles가 방출된다. 이 용액을 1시간 정도 더 교반시킨다음 LiSO_4 침전이 생길 때까지 室溫에서 방치시킨다. 맑은 상층액을 일부 취해서, 水素化合物(부피분석법), Al(8-hydroxyquinolate로서)(Kolthoff등, 1968) 및 황산염(barium chloride-potassium chromate적정)(Kolthoff등, 1969)에 대해 분석한 결과, 水素化合物에 Al비는 3.00:1.00이었고, 황산염은 검출되지 않았다. 0.5M의 AlH_3 의 THF용액은 3일 후에 0.50~0.49M의 농도변화를 나타냈는데, 이 水素化合物의 농도감소에 대응하는, THF의 고리열림 반응에 의한 1-butylalcohol의 형성이 G.C분석으로 나타났다.

2)還元反應實驗

Benzonitrile의 환원반응을 예로 보면 다음과 같다.

0.57M AlH_3 용액 23.5ml(40mmoles)와 THF 6.5ml를 건조한 flask에 넣고 gasburet을 연결시킨다.

Flask를 氷浴에 잠기게 하여 교반용액의 온도가 0°C가 되게 하고, benzonitrile 1.30g(10mmoles)을 THF 10ml에 용해시킨 용액을 flask에 주입시킨다. 15분후에 반응혼합액 4.0ml를 취하여 glycerine과 물의 혼합용액(50:50)에 넣어 잔류水素化合物을 加水分解시킨다.

空實驗에서 3.98mmole의 H₂가 방출되는데 비하여 1.97mmole의 H₂가 방출된다. 이 2.01mmole이란 차이는 benzonitrile mole당 부가된 水素化合物의 mmole수에 해당된다. 반응 30분후에는 1.96mmole이 방출되고, 1시간, 3시간 반응후에는 둘 다 1.93mmole이었다. 이는 15~30분내에서는 반응이 불완전했지만, 1~3시간 사이에서는 반응이 완결되었다는 것을 나타내는 것이다. 반응혼합액 20ml에 MeOH를 加하여 잔류水素化合物을 분해시키고, benzylalcohol(0.54g, 5.0mmole)을 내부표준 물질로서 加하여, G.C로 benzylamine 98%, benzonitrile 2%로 반응생성물을 확인하였다.

結果 및 考察

1. AlH₃에 의한 還元反應

1) Amides 및 Nitriles

1차 amides는 1당량의 H₂가 빠르게 유리되지만, 2당량째의 H₂의 유리는 매우 느려 24시간이 소요되었다. 대응하는 amides로 환원되는데 2mmole당량의 AlH₃의 작용시간이 24시간이나 소요되어, 환원 반응에 대한 AlH₃의 작용은 비교적 느렸다. 한편 3차 amides의 환원반응은 매우 빠르게 일어나 15분에서 30분정도가 소요되었다. Capronitrile과 benzonitrile에서도 AlH₃의 작용이 빠르게 진행되었고, 다소 의외로 benzonitrile의 환원반응이 지방족인 capronitrile보다 더 빠르게 진행되었다. 후자의 경우에는 H₂의 방출이 없었다. 따라서 이와같은 환원 반응에 대한 AlH₃의 이용은 LiAlH₄-AlH₃의 혼합물을 환원제로 사용할 수 있는 가능성을 보이는 것이다. 실험결과는 Table.1에 요약되어 있다.

2) Nitro 화합물과 그 유도체

지방족과 방향족 nitro 화합물들은 AlH₃로 거의 환원되지 않았고, 마찬가지로 azobenzene과 azoxybenzene도 매우 느리게 반응이 일어났다. 이는 LAH의 작용과는 좋은 비교가 되는 것으로, 이 基에 대해서 많은 선택적 환원반응들이 일어날 수 있다는 것을 시사하는 것이다. 이들에 대한 환원반응 결과는 Table.2에 요약되어 있다.

3) 다른 질소화합물

Cyclohexanon oxime은 H₂를 빨리 유리시켰고, 대응하는 cyclohexylamine으로 환원되는데는 2mole당량의 AlH₃가 필요했다. Phenyl isocyanate가 대응하는 N-methylaniline으로 환원될 때는 3mole당량의 AlH₃가 필요했고, pyridine은 12시간내에 AlH₃ 1mole당량과 반응하였고, 또 pyridine N-oxide 역시 비교적 빠르게 환원되었다. 반응결과는 Table.3에 수록되어 있다.

4) 유황화합물

Diphenyl disulfide는 1mole당량의 H₂를 방출하면서 15분 이내에 빠르게 환원반응이 일어났다. 한편, di-n-butyl disulfide는 반응이 완결되기 위해서는 약 24시간이 걸리는 매우 느린 환원반응이 일어났다. Dimethyl sulfoxide는 빠르게 환원됐지만, sulfide와 sulfone은 거의 환원되지 않았다. Sulfonic acids도 H₂를 유리시키지만 환원되지는 않았다. 또, cyclohexyl tosylate는 24시간내에 반응의 흔적만을 나타내었다. 따라서 이들 비교적 비활성인 sulfur 치환체들의 존재하에서 여러가지 작용基의 선택적 환원반응이 가능할 것이라고 생각된다. 이들 유황화합물에 대한 환원반응 결과는 Table.4에 요약되어 있다.

2. AlH₃, LAH, LTMA 및 LTBA의 還元特性的 比較

1) Amides 및 Nitriles

1차 amides는 AlH₃, LAH 및 LTMA에 의해, 0°C에서 24시간, 또는 25°C에서 3~6시간내에 H₂를 방출하면서 amides로 환원되었다. 마찬가지로 3차 amides도 amines로 환원되지만, AlH₃와 LTMA에 의해서는 0°C에서 30분, LAH에 의해서는 3시간내로 비교적 빠르게 환원되었다. 그리고 nitriles도

Table 1. Reaction of AlH_3 with representative amides and nitriles in tetrahydrofuran at 0°C

Compound ^a	Time hr	Hydrogen evolved ^b	Hydride used ^{a, b}	Hydride used for reduction ^b
Caproamide ^d	0.25	1.13	1.51	0.38
	1.0	1.22	2.13	0.91
	2.0	1.42	2.63	1.21
	6.0	1.42	2.89	1.47
	24.0	1.42	3.44	2.01
Benzamide ^d	0.25	1.32	1.50	0.18
	1.0	1.43	2.07	0.64
	3.0	1.45	2.44	0.99
	6.0	1.45	2.88	1.43
	24.0	1.45	3.42	1.97
N,N-Dimethyl- caproamide ^e	0.25	0.18	2.20	2.02
	0.5		2.22	2.04
	1.0		2.20	2.20
N,N-Dimethyl- benzamide ^e	0.5	0.06	2.10	2.04
	1.0	0.06	2.09	2.02
Capronitrile	0.25	0.05	1.72	1.67
	0.5		1.85	1.79
	1.0		2.00	1.96
	3.0		2.12	2.06
Benzonitrile ^f	0.25	0.03	2.05	2.01
	0.5		2.15	2.12
	1.0		2.08	2.05
	3.0		2.08	2.05

^a10.0mmoles of compound, except where otherwise indicated, to 13.3mmoles of aluminum hydride (40mmoles of hydride). ^bMillimoles/millimole of compound ^cHydrogen evolved from blank minus the hydrogen evolved on hydrolysis of the reaction mixture after the indicated reaction period. ^d6.66mmoles of compound (hydride/compound=6), ^eWhite precipitate, ^fSolution changed from colorless to yellow.

AlH_3 에 의해 쉽게 환원되고, 반응속도가 느리기는 하지만, LAH와 LTMA로도 환원되었다. LTBA는 이들 화합물을 환원시키지 못했다. LAH에 의한 이들 화합물들의 환원반응은 α -위치에 산성 수소를 가지고 있는 지방족 nitriles의 경우를 제외하고는 잘 진행되었다. 따라서 LTBA를 제외한 나머지還元劑들은 amides나 nitriles의 환원반응에 매우 좋은

환원성을 나타낸다고 생각된다.

2) Nitro화합물과 그 유도체

LAH와 LTMA는 1-nitropropane과 nitrobenzene을 느리긴 하지만 amine이나 hydrazine으로 환원시키고, azobenzene과 azoxybenzene도 역시 대응하는 hydrazobenzene으로 환원시킨다. 그러나

Table 2. Reaction of AlH_3 with nitro compounds and their derivatives in tetrahydrofuran at 0°C

Compound ^a	Time hr	Hydrogen evolved ^b	Hydride used ^{b,c}	Hydride used for reduction ^b
1-Nitropropane	1.0	0.02	0.02	0
	3.0	0.02	0.04	0.02
	6.0	0.04	0.08	0.04
Nitrobenzene	1.0	0	0	0
	3.0	0.06	0.07	0.01
	6.0	0.19	0.28	0.09
Azobenzene	1.0		0.02	0.02
	3.0		0.05	0.05
	6.0		0.09	0.09
	12.0		0.14	0.14
Azoxybenzene	1.0		0	0
	3.0		0.06	0.06
	6.0		0.09	0.09
	12.0		0.27	0.27

^{a-c} See corresponding footnotes in Table 1.

^dHydrogen evolution was included.

AlH_3 와 LTBA는 이들 화합물에 대한 환원성이 대단히 약했다.

3) 다른 질소화합물

Oxime은 AlH_3 와 LAH에 의해 amine으로 빠르게 환원되었지만, LTMA와 LTBA로는 환원되지 않았다. Isocyanate는 AlH_3 , LAH 및 LTMA에 의해 N-methylaniline으로 쉽게 환원되었다. 또 pyridine은 LAH, LTMA 및 LTBA로는 환원되지 않았고, pyridine N-oxide는 LTBA에 의해 환원되지 않았지만, 다른 3가지로는 환원이 되었다.

4) 유황화합물

방향족 disulfides는 4가지 환원제에 의해 비교적 쉽게 mercaptans로 환원되는데, LTBA는 0°C 에서 6시간이 소요될 정도로 반응시간이 긴 편이었다. 알킬 disulfides는 LAH와 LTMA에 의해 빠르게 환원되지만, AlH_3 에 의해서는 느리게, 그리고 LTBA로

는 거의 환원되지 않았다. Sulfoxides는 AlH_3 , LAH 및 LTMA로 빠르게 환원되었고, LTBA로는 환원되지 않았다. 또 diphenyl sulfone에 대해 LAH는 느리게 환원을 일으키지만, sulfides, sulfones 및 sulfonic acids들은 이들 4가지 환원제로 쉽게 환원되지 않는다. 끝으로 cyclohexyl tosylate는 LAH에 의한 환원이 다른 3가지 환원제에 비해서 비교적 잘 일어나는 편이었다.

4가지의 還元劑들과 화합물들의 환원반응조건과 결과는 Table.5로 종합하여 작성하였다. Table.5는 표준조건에서 화합물 mole당 이용된 水素化合物의 mole수와 방출된 H_2 의 mole수로 나타내었다. 또 분명한 환원반응의 가능성에도 불구하고 특별한 환원반응이 관찰되지 않았을 때는 가장 긴 시간동안 관찰된 것을 수록 했고, 반응이 일어났을 경우에는, H_2 방출량과 水素化合物 이용량은 가장 짧은 시간동안에 관측된 것을 자료로 삼았으므로 수록된 자료는 반드시 H_2 의 최대방출량도, 水素化合物의 최대사용량

Table 3. Reaction of AlH with other nitrogen compounds in tetrahydrofuran at 0°C

Compound ^a	Time hr	Hydrogen evolved ^b	Hydride used ^{b, c}	Hydride used for reduction ^b
Cyclohexanone oxime ^d	0.5	1.50	2.86	1.36
	1.0	1.50	2.91	1.41
	3.0	1.50	3.43	1.93
	6.0	1.50	3.59	2.09
Phenyl isocyanate	0.25	0.04	2.81	2.77
	0.5		2.84	2.80
	1.0		2.89	2.85
Pyridine ^e	3.0		2.90	2.86
	0.5	0.09	0.25	0.16
	3.0		0.55	0.46
	6.0		0.68	0.59
Pyridine N-oxide ^{d, f}	12.0		1.10	1.01
	1.0	0.53	2.62	2.09
	3.0		2.79	2.26
	6.0		2.91	2.38
	24.0		3.84	3.31

^{a-d}See corresponding footnotes in Table.1

^eSolution changed from colorless to yellow.

^fTurbid yellow solution.

도 아니다.

摘 要

환원반응실험은 충분한 양의 THF에 AlH₃ 13.3mmole과 유기화합물 10mmole을 가하여 용액을 40ml로 하여 실시하였는데, 이는 0.03M의 AlH₃(水素化合物로서는 1M)와 0.25M의 유기화합물로 반응혼합물을 만드는 것과 같으며, 이 경우에 화합물의 소모량은 水素化合物 3당량에 해당되는 것보다 많아진다.반

응용액은 0°C로 유지되었고, 적당한 시간간격으로 반응혼합물을 취해 잔류 水素化合物을 분석하여, 환원반응의 반응속도와 화합물 mole당 이용된 水素化合物의 양적인 관계를 알 수 있었다. 끝으로 각 還元劑들의 환원특성을 검토해 보면, AlH₃는 LTBA보다는 우수한 還元性を 나타내지만, LAH나 LTMA보다는 還元성이 약간 떨어진다. 그러나 AlH₃는 sulfur나 nitro치환체의 존재하에서 다른 여러가지 作用基에 대한 선택적 환원반응의 가능성을 나타내므로, 이 방면의 연구에 이용해볼 수 있는 還元劑로 생각된다.

Table 4. Reaction of AlH_3 with representative sulfur derivatives in tetrahydrofuran at 0°C

Compound ^a	Time hr	Hydrogen evolved	Hydride used ^{b,c}	Hydride used for reduction ^b
Di-n-butyl disulfide	0.25	0.13		
	0.5	0.18		
	1.0	0.23	0.55	0.33
	3.0	0.31	0.74	0.42
	6.0	0.43	1.10	0.66
	24.0	0.60	1.91	1.31
Diphenyl disulfide	0.25	0.91	2.01	1.09
	0.5		2.14	1.23
	1.0		2.10	
methyl p-tolyl sulfide	0.25	0	0	0
	0.5		0.02	0.02
	1.0		0.02	0.02
Dimethyl sulfoxide	0.25	1.13	1.88	0.75
	0.5		2.06	0.93
	1.0		2.06	0.93
Diphenyl sulfone	0.25	0.02	0.02	0
	0.5		0.02	0
	1.0		0.02	0
methane- sulfonic acid	0.25	1.06	1.06	0
	0.5		1.06	0
	1.0		1.06	0
p-Toluenesul fonic acid monohydrated	0.25	3.15	3.15	0
	0.5		3.15	0
	1.0		3.18	0.03
	3.0		3.17	0.02
Cyclohexyl tosylate	0.25	0.02	0.04	0.02
	0.5		0.04	0.02
	1.0		0.02	0
	3.0		0.04	0.02
	6.0		0.05	0.03
	24.0		0.07	0.05

^{a-d}See corresponding footnotes in Table.1.

Table 5. Reaction of representative organic derivatives with excess AlH, LAH, LTMA, and LTBA in tetrahydrofuran at 0°C

Compound ^a	—ALH ₃ ^e —			—LAH ^f —			—LTMA ^g —			—LTBA ^h —		
	Hy- dride Evol	used Redn	Time, hr	Hy- dride Evol	used Redn	Time, hr	Hy- dride Evol	used Redn	Time, hr	Hy- dride Evol	used Redn	Time, hr
I. Amides and Nitriles												
Caproamide	1.42	2.01	24	2.01	2.03	6.0	1.94	2.21	24	0	0	24
Benzamide	1.45	1.97	24	2.2	2.07	3.0	2.04	1.79	3.0	0	0	24
Dimethyl caproamide	0	2.02	0.25	0	1.98	3.0	0	2.09	0.5	0	0	24
Dimethylbenzamide	0	2.10	0.5	0	2.02	3.0	0	1.98	0.5	0	0	24
Capronitrile	0	1.96	1.0	0.24	1.79	3.0	0	1.99	3.0	0	0	24
Benzonitrile	0	2.01	0.25	0	1.94	3.0	0	1.85	6.0	0	0	24
II. Nitro Compounds and Derivatives												
1-Nitropropane	0.04	0.04	6.0	2.92	3.05	48	2.99	3.04	3.0	0.97	0	2.0
Nitrobenzene	0.19	0.09	6.0	2.53	2.53	3	2.13	2.14	48	0	0	24
Azobenzene	0	0.09	6.0	0.99	1.06	3	0.8	0.79	48	0	0	24
Azoxybenzene	0	0.09	6.0	1.99	2.05	3	1.93	2.07	48	0	0.14	6.0
III. Other Nitrogen Compounds												
Cyclohexanone oxime	1.5	2.09	6.0	1.8	1.84	6	1.03	0	3.0	0.74	0	1.0
Phenyl isocyanate	0	2.85	1.0	0	2.99	24	0	3.08	3.0	0	0.98	0.5
Pyridine	0	1.01	12	0	0.12	6	0	0	3.0	0	0	24
Pyridine oxide	0.53	2.2	0.25	0.34	1.93	1.0	0	2.05	3.0	0	0.1	24
IV. Sulfur Compounds												
Di-n-butyl disulfide	0.6	1.31	24	0.98	1.01	1.0	1.02	0.98	0.5	0.13	0.04	24
Diphenyl disulfide	0.91	2.01	0.25	1.02	1.00	0.5	1.05	1.16	0.5	1.03	0.96	6.0
Methyl p-tolyl sulfide	0	0.02	3.0	0	0.2	24	0	0	24	0	0	1.0
Dimethyl sulfoxide	1.13	0.93	0.5	1.12	0.94	6.0	0.86	1.32	3.0	0	0	1.0
Diphenyl sulfone	0	0	1.0	0	0.43	3.0	0	0.32	4.0	0	0.04	24
Methanesulfonic acid	1.06	0	1.0	1.14	0.01	3.0	1.15	0.17	3.0	1.0	0	1.0
Toluenesulfonic acid	3.15	0	3.0	3.10	0.10	24	2.98	0	3.0	2.33	0	6.0
Cyclohexyl tosylate	0	0.05	24.0	0.28	0.51	24	0.20	0.24	24	0	0.32	24

^aHydride to compound ratio 4:1, except where otherwise indicated. ^bHydride to compound ratio 6:1. ^cHydride to compound ratio 8:1. ^dHydride to compound ratio 10:1. ^e0.33M AlH ^f0.25M LiAlH ^g0.40M LiAlH(OMe)₃ ^h1.00M LiAlH(O-t-Bu)₃.

參 考 文 獻

- Ashby, E. C. and J. Prather, 1966, Metal Hydride Reductions and Related Reactions, *J. Am. Chem. Soc.*, 88: 729.
- Augustin, R. L., 1968, Reduction, p.1-94, Marcel Dekker, New York.
- Brewster J. H. and H. O. Bayer, 1964, Reducing Characteristics of Aluminum Hydride, *J. Org. Chem.*, 29: 105.
- Brown, H. C. and H. V. Deck, 1965, Comparison of the Reducing Characteristics of LAH and LAAH, *ibid.*, 87: 5620.
- Brown, H. C. and C. P. Garg, 1964, Reducing Characteristics of Lithium Alkoxyaluminum Hydrides, *ibid.*, 86: 1086.
- Brown, H. C. and R. F. Mcfarlin, 1958, Lithium Alkoxyaluminum Hydrides as New Reducing agents., *J. Am. Chem. Soc.*, 80: 5374.
- Brown, H. C. and C. J. Shoaf, 1964, Reductions of Aldehydes and Ketones, *ibid.*, 86:1079.
- Brown, H. C. and P. M. Weissman, 1965, Reducing Properties of LTMA, *ibid.*, 87: 5614.
- Brown, H. C., P. M. Weissman and N. M. Yoon, 1966, Reductions of Carbonyl compounds by Lithium Alkoxyaluminum Hydrides, *ibid.*, 88: 1458.
- Brown, H. C. and N. M. Yoon, 1966, Seletive Reductions, X., *ibid.*, 88: 1464.
- Diling, W. L. and R. A. Plepys, 1970, Aluninum Amalgam Reductions, *J. Org. Chem.*, 35: 2971.
- Eliel, E. L. and Y. Senda, 1970, Reductions of Aldehydes by LTMA, *Tetrahedron*, 26: 2411.
- Feure, H. B. F. Vincent, Jr., and R. S. Bartlett, 1965, Reductions of Functionalgroups, *J. Org. Chem.*, 30: 2877.
- Gaylord, N. G., 1956, Reduction with Complex Metal Hydrides, Interscience, Inc., New York.
- House, H. O., H. Bahad, R. B. Toothill and A. W. Noltes, 1962, Reductions by Sodium borohydride, *J. Org. Chem.*, 27: 4141.
- Kadar M. H. A., 1969, Tetrahedron Letters, No. 27: 2301.
- Kim, J. H. and D. S. Jung, 1980, Reduction of Aldehydes, Ketones and Acid Chlories by Sodium Borohydrided. *Kyunghee Univ. J.*, 10, 383.
- Kolthoff, I. M. and E. B. Sandell, 1969, Quantitative Chemical Analysis, 4th ed., p.599, p.993, The Macmillan Co., New York.
- Lansbury, P. T. and J. O. Peterson, 1963, Reductions of Carbonyl compounds by Sodium Borohydride, *J. Am. Chem. Soc.*, 85: 2236.
- Roerst, W., 1968, Newer Methods of Preparative Organic Chemistry, vol.4, p.197-337, Academic Press, New York.
- Weissman, P. M. and H. C. Brown, 1966, *J. Org. Chem.*, 31: 283.
- Yoon, N. M. and H. C. Brown, 1968, Reductions of Functional groups by Aluninum Hydride, *J. Am. Chem. Soc.*, 90: 2927.