

(살렌)망간(III) 착물을 촉매로 이용한 탄화수소의 산화반응에 관한 연구

이 남 호

제주대학교 화학과

Oxidation of Hydrocarbons Catalyzed by Mn(III) Salen Complexes

Nam Ho Lee

Department of Chemistry, Cheju National University, Cheju 690-756

Abstract

Oxidation of hydrocarbons has been examined using (salen)Mn(III) complexes as the catalysts with various oxidants. Among the reaction conditions tested, salen-Mn complex 1 as the catalyst and PhI=O as the oxidant under CH₃CN solvent have proved to be the best combination for the oxidation of benzylic and simple hydrocarbons. The oxidation was proposed to proceed through the high valent Mn-oxo(Mn^V=O) intermediate.

서 론

탄소-수소 결합은 유기물의 근간을 이루는 결합으로서 매우 안정하며 낮은 반응성을 갖고 있다. 따라서, C-H 결합을

활성화하여 다른 작용기로 변환시키는 것은 매우 어려운 일이다. 그 중에서 C-H 결합의 산화반응은 유기합성에서 중요한 화학적 변환 과정 중의 하나이다. 산업적인 관점에서도 값이 싼 탄화수소

를 부가가치가 높은 알콜 혹은 카르보닐 화합물과 같은 물질로 전환시킬 수 있다는 점에서 주목을 받고 있다. 이러한 반응은 매우 오래 전부터 연구되어 왔으며, 주로 금속-옥소(metal-oxo) 형태의 착물이 산화제로서 사용되어 왔다. KMnO_4 등의 망간 산화물 혹은 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 등의 크롬 산화물이 C-H 산화에 이용되어 온 대표적인 산화제이다. 그러나 이러한 산화제는 사용량이 반응물 대비 1 당량 이상이어야 하는 단점이 문제이다. 금속성 물질이 다량 사용됨으로서 경제성의 문제, 반응 후 생긴 금속 부산물을 생성물과 분리하여야 하는 공정상의 문제, 특히 최근에 관심이 커지고 있는 중금속 부산물에 의한 환경 오염의 문제가 대두된다. 따라서 이러한 단점을 극복하기 위하여 여러 가지 연구가 진행되고 있다. 그 중 가장 활발히 연구되고 있는 분야가 금속 착물을 촉매로 이용한 산화방법의 개발이다. 이 경우 당량의 산화제로는 다양한 형태의 비금속성 물질이 이용된다.

최근, (살렌)망간(III) 착물은 여러 가지 산화제와의 반응으로 망간-옥소(Mn=O) 중간체를 형성한다고 알려져 있다. 특히 Jacobsen 등은 비대칭 에폭시화반응을 연구하면서, 활성 화학종으로 이러한 중간체를 제시하고 있다.² 망간-옥소 중간체는 올레핀의 에폭시화반응 연구에서 집중적으로 조명을 받은 반면, C-H 결합의 산화반응에서는 거의 관심을 끌지 못하였으며, 최근에는 본 연구실을 중심으로 연구결과가 도출된 바 있다.

본 연구에서는 (살렌)망간(III) 착물을 촉매로 이용하고 여러 종류의 당량의 산화제를 활용하여 C-H 결합을 카르보닐기로 변화시키는 방법을 검토하였다. 우

선 전기적 성질이 다른 (살렌)망간(III) 착물(1-4)을 합성하여 촉매로서의 반응성을 검토하였다. 또한, 산화제의 종류를 달리하여 C-H 산화에 대한 반응성을 검색하였다. 검토된 산화제로는 iodosylbenzene (PhI=O), sodiumhypochlorite (NaOCl), hydrogen peroxide (H_2O_2), Oxone (KHSO_5), sodium periodate (NaIO_4) 등이다. 본 과제에서 (살렌)망간(III) 착물을 촉매로 이용하려는 이유는 다음과 같다. 우선, 이 착물은 합성이 용이하여, 다양한 리간드를 보유한 형태로 이용이 가능하다. 리간드 주위의 입체적 성질 및 전기적 성질이 달라짐에 따라 망간-옥소의 촉매 활성이 달라질 것이므로, 촉매의 활성 조절이 쉽다는 장점이 있다. 그리고 (살렌)망간(III)은 공기 및 습기에 안정하므로 다루기가 매우 편리하다는 이점이 있다. 이러한 면에서 (살렌)망간(III) 착물의 C-H 산화 활성이 밝혀진다면, 유기 합성에서 유용하게 이용될 것이다.

실험방법

실험 재료

촉매로 사용한 (살렌)망간(III) 착물은 본 실험실에서 합성하여 사용하였으며, 산화 반응에 사용한 기질 및 산화제는 Aldrich 제품을 구입하여 사용하였다. 산화제로 사용한 NaOCl 은 사용하기 전에 요오드 적정법으로 농도를 측정하여 냉장고에 보관 사용하였다. Thin Layer Chromatography(TLC)는 E. Merck사 제품의 precoated silica gel aluminum sheet(Silica Gel 60F-254, 0.2mm)을 사용하였다. Gas Chromatography(GC)는

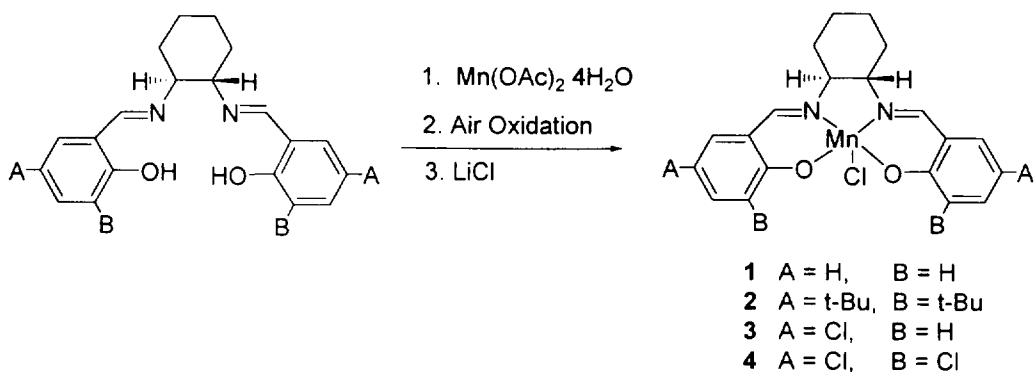


Figure 1. Synthesis of (Salen)Mn(III)Cl Complexes 1-4

영린 600D 모델의 제품에 비극성 캐필러리 칼럼(HP-5)을 장착하여 사용하였다. GC-MSD는 HP-5 칼럼이 장착된 HP 5972A를 사용하였다.

(살렌)망간(III) 촉매의 합성

다음과 같이 착물 1이 합성되었으며, 착물 2-4도 유사한 방법으로 합성되었다 (figure 1). 둥근 플라스크에 *trans*-1,2-diaminocyclohexane (Aldrich, 2.85g, 0.025mol), salicylaldehyde (Aldrich, 6.71g, 0.055mol)를 넣고 에탄올 150mL를 가한 후 reflux condenser를 연결시킨 후 oil bath에서 80°C를 유지하면서 50분 동안 교반하였다. 반응 후 실온에서 냉각시켜 얻은 고체를 여과하고, 에탄올(30ml)로 세척 여과하여 진공 하에서 건조시켜 노란색의 salen ligand (6.25g, 78% yield)를 얻었다.

Three-neck flask에 $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 11.4g (46.6mmol)과 에탄올 109mL를 넣고, toluene 46mL에 용해된 살렌 리간드 5.0g (15.5mmol)을 addition funnel을 이용하여 20-30분 간에 걸쳐 천천히 가한다. 이 혼합물을 80-85°C에서 환류시키고, 1시간 동안 air bubbling 한 다음 포

화 NaCl 용액 17mL를 가하고 교반하면서 실온으로 냉각한 후 H_2O 50mL를 가하여 20분 간 교반하였다. 반응 혼합물을 sintered glass로 여과하면 갈색의 고체를 얻는다. 이 고체 물질을 H_2O 50mL와 toluene 30mL로 세척한 후 진공 건조시켜 (salen)Mn(III) 착물 5.46g (85% yield)을 갈색 powder 상태로 얻었다.

Mass Analysis (low resolution): 375 (M-Cl)⁺. elemental analysis, calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{MnCl}$: C, 58.47%; H, 4.87%; N, 6.82%; O, 7.79%; Mn, 13.40%; Cl, 8.65%, found: C, 58.15%; H, 4.87%; N, 6.60%

산화 반응 과정

다음은 대표적인 산화반응 과정을 나타낸 것이다. CH_3CN 5mL에 용해되어 있는 ethylbenzene (54mg, 0.5mmol) 용액에 iodosylbenzene (330mg, 1.5mmol) 및 (salen)Mn(III) 촉매 1(30.9mg, 0.075 mmol)을 넣고 0°C의 ice bath에서 3시간 동안 교반하였다. 반응 후 반응 혼합물에 ether 30mL 및 증류수 30mL를 가한 후 separatory funnel을 이용하여 유기물 층을 분리하여 얻었다. 분리된 유기물 층을

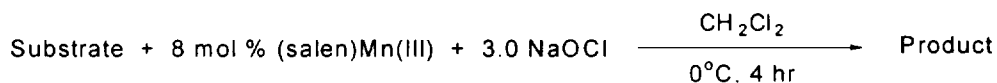
anhydrous $MgSO_4$ 로 처리하여 dry한 후, Gas chromatography를 이용하여 반응의 진행 상태 (conversion %)를 확인하였다. 유기물 용액을 감압 농축한 후, silica gel flash column을 이용하여 생성물을 분리 정제하였다.

결과 및 고찰

(salen)망간(III) 착물에 따른 반응성 검색

다양한 (salen)망간(III) 착체를 합성하

고 최적의 촉매를 선택하는 일이 무엇보다도 중요하다. salen 리간드 주위의 전기적 요소가 망간 착체의 반응성에 커다란 영향을 주고 있다는 사실은 잘 알려져 있다. 일반적으로 전자를 잡아당기는 치환체가 부착된 salen 착체가 반응성이 높아지고 선택성이 감소되는 경향을 보이고 있다. 촉매의 전기적인 영향을 쉽게 파악할 수 있는 착물로 다음과 같은 화합물이 이용되었다 (Figure 1). 가장 단순한 형태의 착물 1을 기준으로 하여, 리간드 주위의 입체 장애를 유발하며 리간드의 전자 밀도가 증가된 형태의 촉매 2,






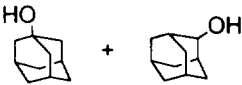
| Entry | Substrate | (salen)Mn(III) | Conversion(%) ^a | Product | Yield(%) ^b |
|-------|---|----------------|----------------------------|--|-----------------------|
| 1 |  | 1 | 43 |  | 93 |
| 2 | | 2 | 24 | | 99 |
| 3 | | 3 | 12 | | 95 |
| 4 | | 4 | 7 | | 93 |
| 5 |  | 1 | 17 |  | 82 |
| 6 | | 2 | 13 | (63 : 37) | 89 |
| 7 | | 3 | 12 | (65 : 35) | 87 |
| 8 | | 4 | 12 | (51 : 49) | 92 |

Table 1. (Salen)Mn(III)-Catalyzed Oxidation of Ethylbenzene and Adamantane

그리고 Cl이 치환되어 전자밀도가 감소한 착물 3과 4가 합성되었다. 촉매의 합성은 Jacobsen의 procedure를 이용하여 진행되었다.

합성된 (살렌)망간(III) 착물 1-4를 이용하여, C-H 산화 활성을 조사하였다. 산화제로 NaOCl 용액을 사용하였으며, 반응 기질로는 ethyl benzene과 adamantane을 이용하였다. NaOCl은 (살렌)망간과 반응하여 망간-옥소 활성체를 형성한다는 사실이 잘 알려져 있다. 우선 ethylbenzene을 기질로 사용한 경우를 살펴보면, 예상한 바와 같이 벤질위치의 탄화수소가 산화됨을 알 수 있었다. 일반적으로 반응은 매우 깨끗하게 진행됨을 알 수 있었다. 주생성물로 얻어진 acetophenone 이외의 생성물은 거의 검출되지 않았다. 벤질위치의 산화는 중간 단계로 알코올을 거쳐 카르보닐로 진행된다고 예측된다. 그러나, 중간체인 알코올은 거의 GC 상에서 검출되지 않았다. 이 사실은 C-H가 C-OH로 산화되는 과정에 비하여 C-OH가 C=O로 산화되는 과정이 더욱 빠르게 진행되고 있음을 나타낸다.

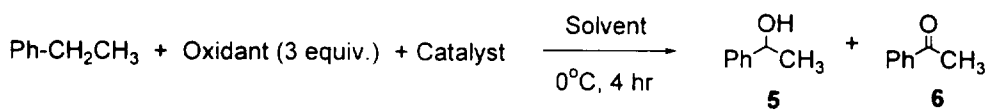
활성을 조사한 바에 의하면 단순한 망간 착물 1이 가장 활성이 우수하였다. 착물 1을 촉매로 이용한 경우 GC를 이용한 분석에서 43%의 conversion을 나타내었다. conversion된 물질은 GC-MS를 이용한 분석에서 대부분(93%) acetophenone이었다. 살렌 리간드에 t-butyl 기를 도입한 망간 착물 2의 경우, 반응성이 감소함을 알 수 있었다. 그러나, 반응의 선택성이 증가됨을 알 수 있다(99% yield). 염소(Cl) 기를 도입하여 반응성을 높이려 하였으나 (착물 3, 4의 경우), 원하는 반응성의 증가를 관찰할 수 없었다. 따라서,

반응성과 선택성이 조화를 이루는 착물 1이 가장 우수한 산화 촉매임을 알 수 있었다.

Adamantane의 경우, 역시 촉매 1의 경우에서 가장 우수한 반응성을 얻을 수 있었다. 일반적으로, conversion은 ethyl benzene에 비하여 낮은 비율을 나타내었다. 그러나, adamantane이 활성이 거의 없는 unfunctionalized hydrocarbon임을 생각할 때, C-H 활성화의 가능성을 확인하였다는 사실에 더욱 큰 의미가 있을 것이다. 생성물로 3차 알코올과 2차 알코올이 주 생성물로 얻어졌다. 3차 알코올과 2차 알코올의 생성비는 촉매에 따라 3:1에서 1:1로 나타났다. 특히, Cl 기가 도입됨에 따라(촉매 4의 경우), 선택성이 감소하고 있음을 보여주고 있다. 여기서 또한 주목할 점은 2차 알코올인 경우, ketone으로 쉽게 산화되지 않는다는 점이다. GC-MS를 이용한 분석에서 ketone은 아주 미량 검출되었다. 따라서, 반응조건 하에서 벤질 혹은 알릴 알코올을 제외한 일반 알코올의 산화는 C-H 활성화에 비하여 느리게 진행되고 있음을 나타낸다.

산화제의 종류에 따른 반응성 비교

산화제의 종류 및 (살렌)망간(III) 촉매의 종류를 바꿔보면서 ethylbenzene을 이용하여 산화 반응의 반응성을 조사하여 보았다. 조사 결과를 살펴보면, 반응의 생성물로 phenethyl alcohol(5)과 acetophenone(6)이 혼합물로 얻어짐을 알 수 있었다. 그 이외의 생성물은 매우 작은 양(<5%)이 얻어졌다. 화합물 5와 6의 양을 합하고 GC를 분석하여 출발물 대비 전환율(conversion %)을 구하였다. 그 결과를 Table 2에 요약하여 놓았다.



| entry | oxidant | cat. (equiv.) | solvent | conversion(%) | ratio (5 : 6) |
|-------|--|---|---------------------------------|---------------|---------------|
| 1 | PhI=O | 1 (0.08) | CH ₃ CN | 61 | 7 : 93 |
| 2 | | 2 (0.08) | | 7 | 13 : 87 |
| 3 | | 1 (0.15) | | 77 | 6 : 94 |
| 4 | | 2 (0.15) | | 11 | 14 : 86 |
| 5 | | 1 (0.15) | CH ₂ Cl ₂ | 42 | 7 : 93 |
| 6 | | 2 (0.15) | | 5 | 30 : 70 |
| 7 | aq. NaOCl | 1 (0.15) | | 15 | 11 : 89 |
| 8 | | 2 (0.15) | | 13 | 13 : 87 |
| 9 | 35% H ₂ O ₂ | 1 (0.15) | CH ₃ CN | 12 | 38 : 62 |
| 10 | | 2 (0.15) | | 3 | 33 : 67 |
| 11 | | 1 (0.15) | | 18 | 19 : 81 |
| 12 | | 2 (0.15) | | 19 | 27 : 73 |
| 13 | Na ₂ CO ₃ · 3/2H ₂ O ₂ | 1 (0.15) | | 0 | |
| 14 | Oxone | 1 (0.15) | CH ₂ Cl ₂ | 6 | 20 : 80 |
| 15 | | 2 (0.15) | | 4 | 26 : 74 |
| 16 | NaIO ₄ | 1 (0.15) | | 17 | 29 : 71 |
| 17 | | 2 (0.15) | | 44 | 12 : 88 |
| 18 | PhI=O | Mn(OAc) ₂ · 4H ₂ O (0.15) | | 0 | |
| 19 | | Mn(OAc) ₃ · 2H ₂ O (0.15) | | 0 | |

Table 2. (Salen)Mn(III)-Catalyzed Oxidation of Ethylbenzene Using Different Oxidizing Agents.

다섯 가지 산화제의 활성을 비교하여 보면, iodosylbenzene(PhI=O)^{2a}이 본 실험 조건 하에서 가장 효율적인 산화제임을 알 수 있었다. 특히 반응 용매를 CH₃CN으로

하였을 경우 가장 좋은 결과를 얻을 수 있었다 (entries 1, 3). 예를 들면, 15%의 살렌-망간 착물 **1**을 촉매로 이용하여 CH₂Cl₂를 용매로 하였을 경우 42%의

conversion을 보인 반면 CH_3CN 을 촉매로 이용하였을 경우에는 77%의 conversion을 보이고 있다. 망간 착물 1과 $\text{PhI}=\text{O}$ 이 사용되는 경우 생성물은 대부분 alcohol 5를 거쳐서 ketone 6까지 산화되고 있음을 알 수 있다. 반응의 정도는 사용된 촉매의 양에 영향을 받고 있음을 알 수 있다. 즉, 8%의 촉매를 사용하였을 경우에 비하여 15%의 촉매량 사용 시 conversion이 증가하고 있다. 그러나, 촉매량을 20% 이상 이용하였을 경우에는 개선 효과가 매우 미미한 수준이었다.

본 실험에서는 사용되는 촉매의 종류가 반응의 진행 여부에 매우 중요하게 작용하고 있음을 나타내고 있다. 촉매 1과 촉매 2의 경우를 비교하여 보면, 거의 모든 산화제에서 촉매 1이 촉매 2에 비하여 우수한 활성을 보이고 있다. 이 사실은 이미 앞에서 언급한 바와 같다. (살렌)망간(III) 착물이 아닌 일반적인 망간(II 및 III) 염을 촉매로 이용한 경우, 전혀 반응이 진행되지 않았다(entries 18, 19). 따라서, 본 반응의 진행에는 살렌 리간드를 보유한 망간 착체가 필수적임을 알 수 있다.

본 실험에서 이용된 산화제들은 (살렌)망간(III)과 반응하여 고배위 망간^V-옥소($\text{Mn}=\text{O}$) 중간체를 형성한다고 알려진 물질들이다. 이러한 산화제 중에서 가장 실용적인 산화제가 NaOCl 용액⁵ 혹은 H_2O_2 수용액⁶일 것이다. NaOCl 용액은 '락스'인 물질로서 가정용 살균 표백제로서 폭넓게 이용되고 있는 값이 싼 경제적인 물질이다. (살렌)망간 착물과 반응하여 산소를 제공하고 나서 NaCl 만이 부산물로 남겨짐으로서 환경적으로도 매우 바람직한 물질이다. H_2O_2 또한 반응 후 부

산물로 H_2O 가 생성되는 잘 알려진 환경친화적인 산화제이다. 이러한 물질은 어느 정도 산화 활성을 나타내었으나, $\text{PhI}=\text{O}$ 에 비하여 그 정도가 매우 낮았다. 최근 고체 표백제로서 이용되고 있는 물질이 H_2O_2 가 Na_2CO_3 고체에 수소결합으로 연결되어 있는 물질이다 (entry 13). 이 물질이 산화제로 이용된 경우에는 산화반응이 전혀 진행되지 않았다. Oxone은 peroxysulfate 물질이며 비교적 다루기 쉬운 산화제이다. Oxone을 산화제로 이용한 경우에도 거의 반응이 이루어지지 않았다. Sodium metaperiodate⁷를 이용한 경우에는 NaOCl 혹은 H_2O_2 의 경우와 유사한 반응성을 보여 주었다(entry 16). 이상의 경우에서 본 바와 같이 $\text{PhI}=\text{O}$ 이외의 산화제에서는 만족할 만한 결과를 얻지 못하였다. 특히, 생성물에서 알콜이 상당량 분석되어, ketone으로의 산화 또한 효율성이 떨어지는 것이 관찰되었다. 향후 지속적인 연구를 통하여 $\text{PhI}=\text{O}$ 이외의 비교적 경제적이고 친환경적인 산화제가 이용될 수 있는 process를 개발하도록 하여야 할 것이다.

메카니즘 고찰

본 반응에서 얻어지는 catalytic system은 망간-옥소($\text{Mn}^{\text{V}}=\text{O}$) 중간체를 경유하여 진행된다고 생각된다. 망간-옥소($\text{Mn}^{\text{V}}=\text{O}$) 중간체의 존재는 이미 (살렌)망간(III)을 이용한 유사한 조건의 에폭시화반응에서 충분히 증명된 바 있다.² Figure 2에 5-methoxyindan 7을 이용한 메카니즘이 제시되어 있다. 산화제와의 반응에 의하여 생성된 $\text{Mn}=\text{O}$ 는 벤질 위치의 수소를 포획하고, $\text{Mn}^{\text{IV}}-\text{OH}$ 및 벤질 탄소 라디칼 10을 형성한다. 이 과정

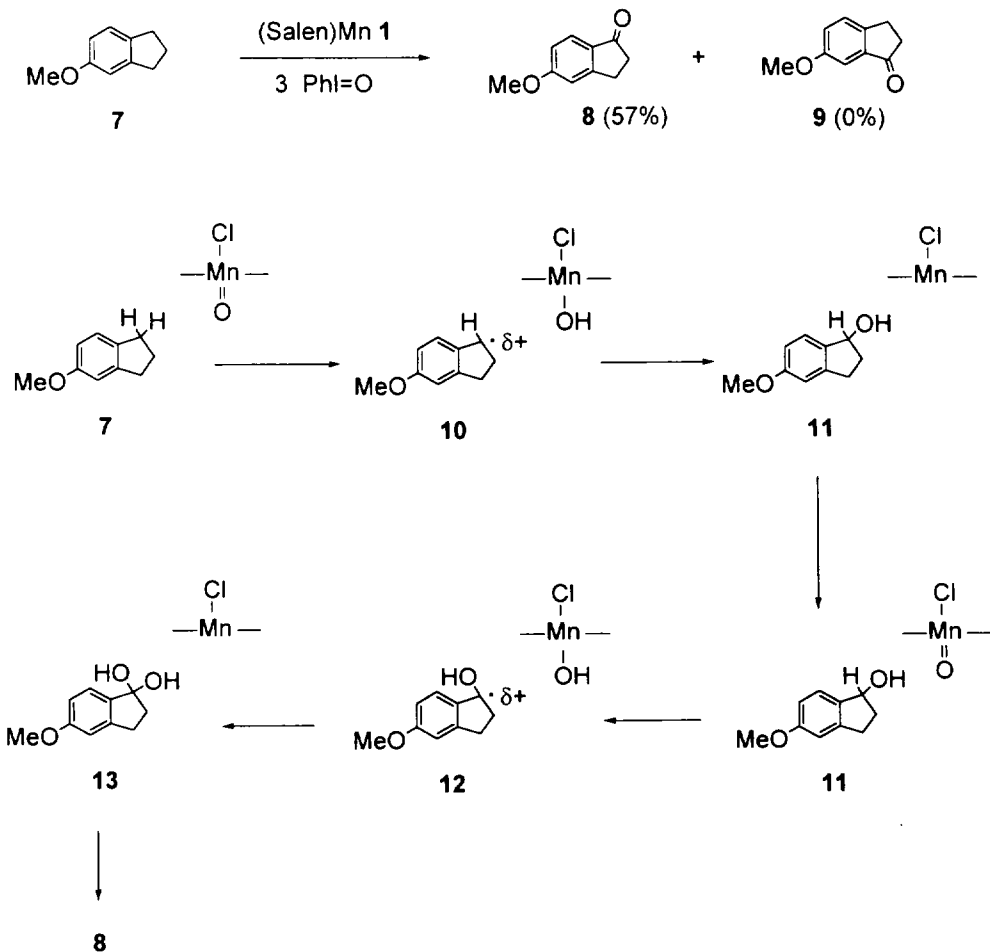


Figure 2. Proposed mechanism of the (salen)Mn(III)-catalysed C-H oxidation

에서 생성되는 벤질 위치 탄소 라디칼은 친전자성(electrophilic) 라디칼일 것이라 판단된다. 이 사실은 5-methoxyindan을 이용한 실험에서 산화반응이 methoxy group의 para 위치 C-H에서만 선택적으로 산화된 화합물 8이 얻어지고 meta 위치 산화물인 9가 전혀 얻어지지 않았다는 사실에서 유추하여 볼 수가 있다. 이어서, Mn-OH에서 hydroxyl radical이 rebound되면서, 벤질위치 알콜 11이 얻어지고, (살렌)Mn(III)이 재생될 것이다.

생성된 벤질 위치 알콜 11은 Mn=O에

의한 C-H 포획 및 Mn-OH의 rebound 과정을 다시 한번 반복하며, 효과적으로 ketone을 형성한다. 특히 이 과정은 OH 기의 영향으로 친전자성 탄소 라디칼이 안정하기 때문에 더 빠른 속도로 진행된다고 판단된다.

결론

유기화합물은 C-H 결합을 근간으로 구성되어 있으며, C-H 결합은 가장 안정

한 결합의 하나로 산화반응 등에 의한 활성화가 매우 어렵다. 본 연구에서는 (살렌)망간(III) 착물 1-4를 합성하여, C-H 산화반응의 촉매로서의 활성을 조사하였다. Ethylbenzene과 adamantane을 기질로 이용하고 NaOCl 수용액을 산화제로 이용하여 활성을 측정한 결과, 착물 1이 가장 활성이 우수한 촉매임을 확인하였다.

여러 가지 산화제를 이용하여 산화활성을 측정하였다. Ethylbenzene을 기질로 이용하였으며, 착물 1 혹은 2를 이용하여 활성을 측정하였다. 그 결과 CH_3CN 용매 하에서 착물 1을 촉매로 하고 iodosylbenzene ($\text{PhI}=\text{O}$)을 산화제로 이용한 경우가 가장 효율적인 산화 과정을 형성함을 알 수 있었다. $\text{PhI}=\text{O}$ 3당량을 이용하는 반응 조건 하에서 ethylbenzene은 acetophenone으로 비교적 깨끗하게 산화되었다.

반응과정은 활성 산화인자로 $\text{Mn}^{\text{V}}=\text{O}$ 가 이용되며, C-H abstraction과 $\text{Mn}^{\text{IV}}-\text{OH}$ 의 rebound가 발생하는 메카니즘으로 진행된다고 생각된다. Adamantane의 경우 그 과정이 한번 순환되며, ethylbenzene 등의 벤질 위치 C-H의 경우는 이러한 산화과정이 두 번 진행되어 ketone이 형성되는 것이다. 이 과정에서 발생하는 탄소라디칼은 친전자적 성질을 보유한 것으로 판단된다. 본 연구는 향후, 더욱 우수한 (살렌)망간(III) 촉매가 개발되어 NaOCl 혹은 H_2O_2 등의 경제적이고 친환경적인 산화제가 활용될 수 있을 경우 값어치가 더욱 크리라 예상된다.

참고문헌

1. Murai, S.; Kakiuchi, F.; Sekine, S.; Tanaka, Y.; Kamatani, A.; Sonota, M.; Chatani, N. *Nature*, 1993, 366, 529.
2. (a) Zhang, W.; Leobach, J.; Wilson, R. S.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 2801. (b) Jacobsen, E. N.; Zhang, W.; Muci, A. R.; Ecker, J. R.; Deng, L. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 7063. (c) Lee, N. H.; Muci, A. R.; Jacobsen, E. N. *Tetrahedron Lett.* 1991, 32, 5055. (d) Lee, N. H.; Jacobsen, E. N. *Tetrahedron Lett.* 1991, 32, 6533. (e) Chang, S.; Lee, N. H.; Jacobsen, E. N. *J. Org. Chem.* 1993, 58, 6939. (f) Zhang, W.; Lee, N. H.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 425.
3. (a) Lee, N. H.; Lee, C-S.; Jung, D-S. *Tetrahedron Lett.* 1998, 39, 1385. (b) Lee, N. H.; Baik, J. S.; Han, S. *Bull. Korean Chem. Soc.* 1998, 19, 726.
4. Larrow, J. F.; Jacobsen, E. N.; Gao, Y.; Hong, Y.; Nie, X.; Zepp, C. M. *J. Org. Chem.* 1994, 59, 1939.
5. Zhang, W.; Jacobsen, E. N. *J. Org. Chem.* 1991, 56, 2296.
6. Pietikainen, P. *Tetrahedron Lett.* 1994, 35, 941.
7. Pietikainen, P. *Tetrahedron Lett.* 1995, 36, 319.