

단 신

탄소-질소고리화 첨가반응에 의한 Pyridine 유도체의 합성

嚴在國* · 安熙源

계명대학교 자연과학대학 화학과

(2001. 2. 5 접수)

Synthesis of Pyridine Derivatives by the Carbon-Nitrogen Cycloaddition Reaction

Jae-kook Uhm* and Hee Won An

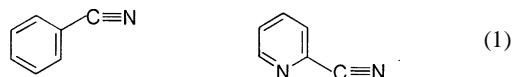
Department of Chemistry, Keimyung University, Taegu 704-701, Korea

(Received February 5, 2001)

유기금속화합물을 이용한 고리 또는 헤테로고리화 합물을 합성하는 방법이 많이 개발되고 있다. 이러한 일련의 반응 예가 고리 또는 헤테로고리화 첨가반응으로서 (4+2), (4+4), (2+2+2)고리화 반응 등이며,¹⁻¹⁸ 이용되는 촉매는 주로 코발트착물로서, CpCo(CO)₂¹⁹, CpCo(C₂H₄)₂²⁰, *CpCo(η^3 -allyl)²¹ 등이다. 본 연구실에서는 오랫동안 코발트 착물, CpCo(CO)₂, CpCo(C₂H₄)₂와 팔라듐 착물(C₃H₅ · PdCl)₂²², Pd₂(dba)₃²³, 백금 착물, (C₃H₅ · PtCl)₄²⁴, (C₃H₅)₂Pt²⁵ 등을 이용하여 여러 종류의 코발트, 팔라듐, 백금 등의 유기금속화합물을 합성하여왔다. 한편 이들을 이용한 benzene 유도체도 생성하였는데, 그 예가 triple-decker 착물인 bis(η 5-cyclopentadienyl)- μ -(η 6-2,3-diethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene)dicobalt를 합성하여 3-hexyne과 반응시켜 3-hexyne의 (2+2+2)고리화첨가반응 생성물인 1,2,3,4,5,6,-hexaethylbenzene을 얻은 바가 있다.^{16,18}

Jonas,²⁶ Fuss,²⁷ Vollhardt²⁸ 등에 의한 (2+2+2)고리화 첨가반응, Boennemann,²⁹ Jaworski,³⁰ Nehl³¹ 등에 의한 헤테로 고리화첨가반응으로 pyridine 유도체를 합성하였다. 계속해서 촉매개발 등 많은 유사한 연구에 의해서 비대칭 헤테로고리화 반응도 개발되었다.³²⁻³⁴ 본 연구실에서는 피리딘 유도체를 합성하기 위하여 여러 종류의 촉매와 반응물질을 바꾸어 가면서 많은 실험을 수행하였다. 특히 alkynitrile을 출발물질로 피리딘 유도체를 생성한 Boennemann 방법과 유사한 연구를 많이 행하였다.²⁸

본 연구의 목적은 유기금속화합물을 촉매로 이용하여 헤테로고리화 반응으로 pyridine 유도체를 생성하며, 이미 합성하였던 다른 방법과 비교하고자 한다. 특히 이러한 반응에 있어서는 Boennemann 방법을 이용하였으며, 코발트 착물 외에 다른 촉매의 활용이 가능한지도 조사한다. 출발물질로서 식 (1)과 같은 aromatic nitrile 유도체인 benzonitrile과 cyanopridine 유도체를 사용하고자 한다.



또 이성질체가 얻어지지 않도록 하기 위하여 대칭형의 시약인 디페닐아세틸렌을 사용하였으며, 촉매는 본 연구실에서 많이 제조하였던 Co 및 Pd를 중심원자로 하는 유기금속화합물을 다양하게 이용하였다.

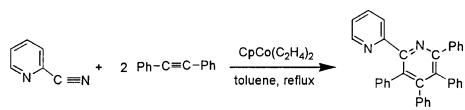
실험

본 실험에 사용된 시약류들: aromatic nitrile류, 디페닐아세틸렌, CpCo(CO)₂, Pd(OAc)₂, THF, 에테르, 석유에테르, 톨루엔 등은 Aldrich, Strem, Fluka, Junsei사 제품이었고, CpCo(C₂H₄)₂와 (C₃H₅ · PdCl)₂ 등은 본 연구실에서 직접 합성하여 사용하였다.

건조제(drierite, 미국 W. A. Hammond사 제품), 탈산제(BTS35. 독일 BASF사 제품) 그리고 분리용 silica

gel은 Merck사 제품인 Kiesel gel 60 G를 사용하였다. 생성물을 확인하기 위하여 사용된 기기는 Bruker Avance 400(DRX 400 MHz) 및 Bruker WP 80SY (80 MHz) spectrometer를 이용하여 ^1H 및 ^{13}C NMR spectra를 얻었고, mass spectra는 Kratos MS 25 RFA spectrometer를 이용하였다. 그리고 원소 분석은 Carlo Erba Elemental Analyzer CHNS-O. EA1108을 이용하였다. 용점측정은 영국제 Jencons 9200으로 하였다. 모든 반응은 이중다기능(double manifold) 감압 장치로 된 Schlenk technique에서 이루어졌다.

2-Cyanopyridine으로부터 $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ 를 이용한 $3,4,5,6\text{-tetraphenyl-2,2'-bipyridine}[2\text{-}(2'\text{pyridyl)}\text{-}3,4,5,6\text{-tetraphenylpyridine}]$ 의 합성



아르곤 가스로 치환한 25 mL Schlenk tube에 2-cyanopyridine(0.312 g, 3 mmol)과 의 디페닐아세틸렌(1.069 g, 6 mmol)을 넣고 촉매로 $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (0.031 g, 0.17 mmol)을 넣은 후 감압 하였다가 아르곤 가스를 채우고 톨루엔을 용매로 10 mL를 채웠다. 용매를 환류시키면서 72시간 이상을 반응시켰다. TLC에 의해 반응이 진행됨을 확인하였다. 약 72시간 더 반응시킨 후 silica gel 판 크로마토그라피에 의해 CH_2Cl_2 를 용매로 생성물을 분리하였다. 수율은 0.872 g(1.89 mmol, 63%)였고, 생성물의 m.p는 236 °C였다.

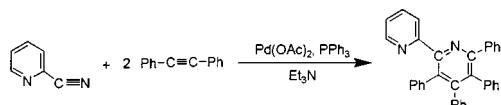
^1H NMR(CDCl_3 , δ): 8.82(s, 1H), 8.13(s, 1H), 7.40(m, 2H), 6.86-6.47(m, 10H), 6.53-6.39(m, 10H).

Mass-spect(EI): 460[M $^+$, 44], 382[(M-Py) $^+$, 1.5], 78[Py $^+$, 2.2], 77[Ph $^+$, 6.2].

Anal. Calcd. for $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{N}_2$ (460.577): C, 88.67; H, 6.08; N, 5.25. Found: C, 88.42; H, 6.37; N, 5.21.

출발물질로 3-cyanopyridine과 4-cyanopyridine을 같은 방법으로 각각 반응시켰으나 반응이 일어나지 않았다.

2-Cyanopyridine으로부터 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 촉매 하에서의 $3,4,5,6\text{-tetraphenyl-2,2'-bipyridine}$ 의 합성

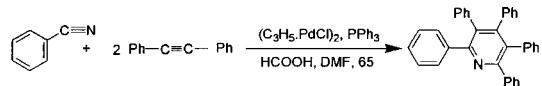


아르곤 가스로 치환시킨 25 mL Schlenk tube에 2-

cyanopyridine(0.312 g, 3 mmol)넣고 여기에 디페닐아세틸렌(1.069 g, 6 mmol)과 반응시키면서 촉매로 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.0067 g, 0.03 mmol)과 PPh_3 (0.039 g, 0.15 mmol) 염기로 Et_3N (0.11 g, 1mmol)을 사용하였다. 용매로 10 mL 톨루엔을 가하고 실온에서 2주간 반응시켰다. TLC로 반응을 확인하고 silica gel 판 크로마토그라피에 의해 생성물을 분리하였다. 수율은 0.668 g(1.45 mmol, 48%)이었고, nmr, mass-spectrum, m.p 및 원소분석 결과는 상기 실험결과와 같았다.

같은 반응물에 촉매로 $(\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{PdCl})_2$ (0.0219 g, 0.06 mmol)와 PPh_3 (0.039 g, 0.075 mmol)를 넣고 조건을 바꾸어 가면서 반응시켰으나 반응이 일어나지 않았다.

Cyanobenzene로부터 팔라듐 치물의 촉매하에서 pentaphenylpyridine의 합성



아르곤 가스로 치환시킨 25 mL Schlenk tube에 cyanobenzene(0.3094 g, 3 mmol)과 디페닐아세틸렌(1.0694 g, 6 mmol)을 반응시키고, 촉매로 $(\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{PdCl})_2$ (0.055 g, 0.15 mmol)과 PPh_3 (0.157 g, 0.6 mmol), 그리고 HCOOH (0.276 g, 6 mmol)을 가하고, 용매로는 DMF 5 mL를 사용하였으며, 반응온도를 65 °C로 유지하면서 2주간을 반응시켰다. TLC로 생성물을 확인하고 silica gel 판 크로마토그라피에 의해 생성물을 분리하였다. 수율은 0.97 g(2.11 mmol, 70%)이었고, m.p는 116.1 °C였다.

^1H NMR(CDCl_3 , δ): 7.57(m, 10H), 7.41(m, 10H), 7.29(m, 5H).

^{13}C NMR(CDCl_3 , δ): 138.12(s), 129.48(s), 129.35(s), 128.29(s), 127.22(s).

Mass-spect(EI): 459[M $^+$, 48], 458[(M-1) $^+$, 100], 178[(Ph $_2\text{C}_2$) $^+$, 12], 152[(Ph-C $_3\text{N}$) $^+$, 6], 77[Ph $^+$, 5.5].

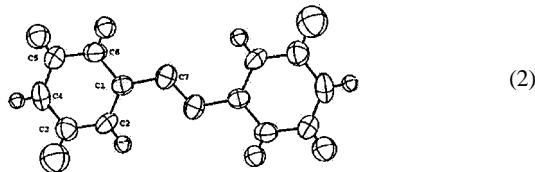
Anal. Calcd. for $\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{N}$ (459.5892): C, 91.47; H, 3.05; N, 5.48. Found: C, 91.29; H, 3.19; N, 5.52.

같은 반응물에 촉매로 $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (0.031 g, 0.17 mmol)을 넣고 톨루엔을 용매로 채우고 반응조건을 여러 가지로 하였으나 반응이 일어나지 않았다.

결과 및 고찰

본 연구에서 시약으로 이용된 디페닐아세틸렌은 비

교적 안정한 물질이다. 그 구조는 식 (2)에 나타낸 바와 같이 두 폐닐 기가 완전한 평면으로 존재하지 않고 서로가 반대방향으로 각각 기울어져 있으며 삼중결합의 두 개의 π -결합이 폐닐 기와 각각 중첩되어 있다. 이들 폐닐 기들의 결합축은 삼중결합과 거의 120° 를 유지하여 가능한 거리를 두고 있다.³⁶ 따라서 삼중결합의 π -결합에 CpCo-부분의 공격이 용이하여 입체장애가 크게 되지 않도록 골격을 유지한다고 생각된다. 삼중결합 양편에 결합된 치환체가 다른 알카인을 사용하면 생성물이 고리화 되는 과정에 이성화 반응이 일어나서 여러 종류의 분리하기 어려운 이성질체가 얻어질 수 있기 때문에, 본 연구에서는 대칭형인 디페닐아세틸렌만을 사용하였다. 본 연구에서 출발물질로 니트릴 류를 다양하게 사용하였으며, 이들은 상당히 선택성이 있음을 볼 수 있다. 즉 2-cyanopyridine은 반응이 잘 일어나지만 3-또는 4-cyanopyridine은 전혀 반응이 일어나지 않는 것으로 확인되었다.



그 이유를 다음과 같이 설명할 수 있을 것이다. 피리딘류의 친핵성 치환반응은 고리의 2와 4 위치에서 일어나며, 본 연구에서 2-cyanopyridine만이 고리화첨가반응이 일어남을 볼 때 어떤 유사성을 발견할 수 있다. 피리딘 고리에서 질소원자에 인접한 2위치에서 전자밀도가 약해지고 따라서 니트릴 기의 전자밀도가 상대적으로 약해진다. 이 니트릴 기의 전자밀도가 두 폐닐기를 결합하고 있는 아세틸렌기의 전자밀도와 비슷한 상태가 되어 금속코발트와 파이 카본을 잘 생성할 수 있을 것으로 생각된다. 한 분자의 디페닐아세틸렌의 공격을 받아서 파이 카본을 생성하고 있는 두 분자의 리간드는 탄소와 질소가 각각 금속코발트와 시그마 결합하면서 5각형 고리형을 만들고 디페닐아세틸렌과는 파이 결합을 생성한다. 반응이 계속되어 파이결합의 두 탄소는 금속과 시그마 결합하는 질소와 탄소를 각각 공격하여 탄소-탄소, 탄소-질소 결합을 생성시켜 6각형 헤테로고리화합물을 형성한다. 이 헤테로고리화합물은 금속과 파이 카본을 생성하고 이 카본은 비교적 불안정하므로 분해하여 피리딘 유도체를 생성시키는 것이다. 이러한

과정은 (2+2+2)고리화 반응의 기본내용이며,^{1,2} 다음과 같이 본 연구실에서 연구한 것과도 동일하다.³⁷ (η^5 -Cyclopentadienyl)(2,3,4,5-tetraphenyl-cobalt-acyclopentadiene)- π -(diphenylacetylene)의 구조에서부터 탄소-탄소, 탄소-질소 고리화반응이 일어나는 방법으로 반응이 진행됨을 알 수 있다. 이때 촉매로 작용하는 유기금 속물질을 과량으로 사용하면 시약으로 이용된 디페닐아세틸렌의 삼량화반응(trimerization)에 의해서 hexaphenylbenzene³⁸ 생성되기도 한다. 한편 이탈되는 [CpCo]-토막(fragment)은 계속 촉매로 작용하여 수율을 높여갈 수 있다.

Jaworski 및 Nehl의 생성과 비교

Pyridinenitrile 및 benzonitrile이 디페닐아세틸렌과 고리화 반응이 일어나는 경우는 여러 가지 반응조건과 시행착오적인 수 차례의 실험을 통해서이며, 촉매로 Co 또는 Pd화합물과 몇 가지 반응조건을 이용할 때 반응이 일어남을 알 수 있었다. 그렇지만 이들 반응의 생성물, 3,4,5,6-tetraphenyl-2,2'-bipyridine과 2,3,4,5,6-penta-phenylpyridine은 Jaworski와 Nehl에 의해서 각각 합성되었다.^{30,31}

Jaworski는 tetraphenylcyclopentadienone과 cyano-pyridine을 혼합하고, 215°C 의 반응온도에서 50시간 이상의 반응을 시켜 주므로 61%의 수율로 3,4,5,6-tetraphenyl-2,2'-bipyridine을 얻었다.³⁰ 본 연구실에서는 촉매를 이용하고 간단한 반응조건에서, 비교적 안정하고 덩치가 큰 디페닐아세틸렌이 고리화 반응을 하므로 비슷한 수율로 생성물이 얻어졌다. 이 반응은 Jaworski의 합성과 비교할 때 비교적 간편한 방법이라고 볼 수 있다. 또 Nehl은 자신이 합성한 화합물²¹인, (η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(η^3 -allyl) Co를 촉매로 이용하여 생성물을 얻었고 수율은 12%였다.³¹ 반응온도는 20°C 반응시간은 72시간이었고, n-hexane을 용매로 이용하여 무극성과 비교적 온화한 조건에서 생성물을 얻어졌다. 본 연구의 실험내용과 비교하면, 알릴-팔라듐 카본을 촉매로 하였고, 비교적 극성용매인 DMF와 개미산을 작용시켰고, 65°C 로 가열하였을 때 70% 수율로 반응이 이루어졌다. 후자의 경우 식 (4)에 나타낸 반응메카니즘과 같이 촉매작용이 극성상태에서 HPdCl가 잘 생성되고, 또 작용이 잘 되어 수율이 높은 것으로 예상이 된다.¹⁰⁻¹⁴ 2-Cyanopyridine을 반응시킬 때는 고리화

합물의 질소작용으로 2위치의 전자밀도로 설명을 할 수 있으나, benzonitrile과는 다른 종류의 촉매에 의해서 반응이 일어나는 경우이다. 여기에 대한 상세한 메카니즘은 뒤에 언급이 된다.

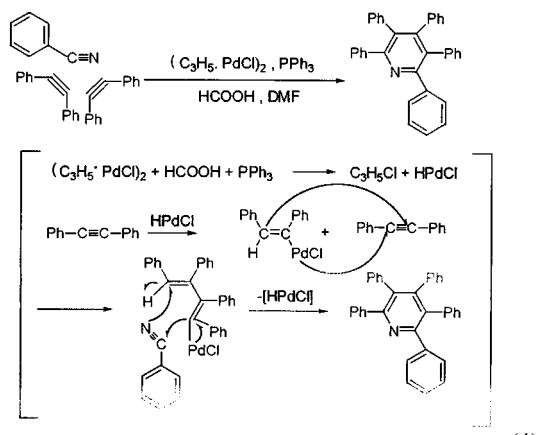
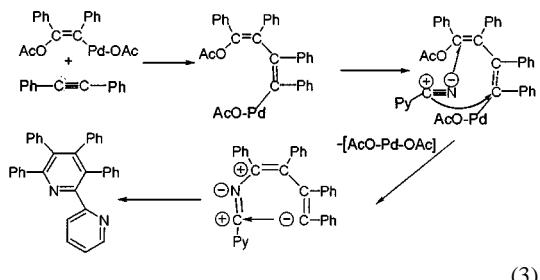
Pyridine 유도체는 독특한 야리작용이 있는 것으로 알려져 이러한 화합물의 생성과 야리작용에 대한 연구가 많이 수행되고 있다.³⁸ 본 연구실에서는 여러 종류의 sandwich형 유기금속화합물을 합성하였고, 이들을 이용한 유기합성에 대한 연구를 하여왔다. 이미 탄소-탄소고리화 반응에 의한 hexaalkyl benzene의 생성과 탄소-질소 고리화 반응에 의한 피리딘 유도체도 얻었다.¹⁶ 본 연구의 실험에 의해서 많이 행해진 바와 같이 2-cyanopyridine으로부터 여러 종류의 유기금속화합물을 촉매로 작용시켜, 반응온도, 반응시간, 압력상태 등의 조건을 바꾸어 가면서 혜테로고리화합물, 특히 피리딘 유도체의 생성을 시도하였다. 본 연구는 Boennemann이 연구했던 방법을 응용하였다.²⁹ Alkylnitrile류와는 달리 피리딘니트릴류에 있어서는 고리에 전자를 고루 분포하지 못하기 때문에 니트릴이 어느 위치에 결합되느냐에 따라서 반응성이 다른 것을 이미 설명하였다.

생성물의 확인 및 반응메카니즘

각 생성물에 대한 ^1H NMR과 mass-spectra를 분석함으로 예상된 생성물임을 확인할 수 있었다. 그 중에서 3,4,5,6-tetraphenyl-2,2'-bipyridine의 ^1H NMR spectrum은 피리딘고리에 결합된 4개의 수소 중에 6 위치 탄소에 결합된 수소가 가장 저자기장에 나타났고, 다음은 3 위치의 수소가 나타났으며, 4,5 위치의 두 수소는 같은 δ 값으로 다중선으로 나타났다. 다음 네 개의 페닐고리는 6.86~6.47 ppm에 3,6 위치의 두 고리, 그리고 6.53~6.39 ppm에 4,5의 두 페닐고리가 작용됨을 알 수 있다. 또 이 생성물의 분자(mol) 피크는 460에 나타났다. 특히 이들 화합물의 원소분석은 예상되는 결과와 근접함을 나타내었다. 이상의 분석결과로 얻어진 생성물은 예상된 화합물임을 알 수 있다. 2-cyanopyridine은 다른 촉매인, 팔라듐염, $[\text{Pd}(\text{AcO})_2]$ 와 PPh_3 의 작용으로 디페닐아세틸렌의 고리화 침가반응에 의한 상기와 같은 생성물을 얻을 수 있었다. 이 반응과정은 다음 식 (3)와 같이 쓸 수가 있는데,³⁹ 이러한 반응은 아직 시도된 바가 없으며, 그 반응 메카니즘 결정을 위하여 더 많은 연구가 필요할 것으로 생각된다. 특히 염기 Et_3N 은 Pd 이 양

이온 상태에서 안정하게 존재하도록 작용하는 것 같다. 또 다른 촉매를 이용한 경우 반응물은 동일하나 π -알릴 팔라듐착물, $(\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{PdCl})_2$ 와 PPh_3 을 이용한 반응에서는 디페닐아세틸렌의 고리화첨가반응이 일어나지 않았다. 이런 경우는 일반적으로 수행된 팔라듐착물을 이용한 탄소-탄소고리화 반응과는 상이한 것으로 생각된다. Boennemann과 Vollhardt 방법에서와 같이 대부분의 알카인, 또는 alkynlnitrile 유도체들은 코발트착물인 $\text{CpCo}(\text{CO})_2$, $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ 에 의해서 고리화첨가반응이 이루어지며 그 반응메카니즘은 위에서 설명한 바와같다.^{1,2,29}

다음은 피리딘 유도체가 아닌 benzonitrile이 알카인의 고리화첨가반응에 의한 pyridine 유도체가 생성되었다. 이러한 경우는 π -알릴-팔라듐착물이 산속에서 반응하여 고리화합물을 생성하는 반응이며, 이러한 반응은 최근에 와서 많이 이용되고 있다.¹⁰⁻¹⁴ 그 반응과정을 다음 식 (4)와 같이 나타낼 수 있다.



이 반응에서 얻어진 생성물, pentaphenylpyridine의 ^1H 그리고 ^{13}C NMR spectra와 이것의 mass-spectrum을 분석하면 다음과 같다. 5개의 페닐기가 세 개의 피크로 나타났는데 7.57에 두 개, 7.41에 두 개 7.29에 한

개씩 각각 나타났다. 또 탄소-13 스펙트럼에 있어서 피리딘고리의 질소에 인접한 탄소가 138.12에 나머지 네 종류의 탄소가 129.48, 129.35, 128.29, 127.22에 각각 나타났으며, 이 화합물의 분자 피크는 459에 나타남을 확인하였다.

본 연구는 Boennemann 방법에 의해 니트릴과 알카인의(2+2+2)고리화첨가 반응에 의해 피리딘 유도체를 얻었다. cyanopyridine과 benzonitrile을 대칭형 알카인 디페닐아세틸렌과 작용시키고 코발트착물이나 팔라듐착물을 촉매로 이용하여 pyridylpyridine류 또는 pentaphenylpyridine을 생성하였다. 출발물질과 촉매가 대단히 선택적이고, 반응조건에 따라서 새로운 반응이 진행되므로 이러한 방법을 이용하면 새로운 유기합성법의 개발이 예상된다. 그리고 생성물의 구조, 반응메커니즘, 합성방법에 대한 연구가 새로이 진행될 수 있을 것으로 생각된다.

본 연구는 1999학년도 계명대학교 비사연구기금으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Vollhardt, K. P. C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 539.
2. Funk, R. L.; Vollhardt, K. P. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 5483; **1979**, 101, 215; **1980**, 102, 5253.
3. Trost, B. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 1.
4. Weinreb, S. M.; Staib, R. R. *Tetrahedron*, **1982**, 38, 3087.
5. Trost, B. M.; Chan, D. M. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 2315.
6. Trost, B. M.; Pedregal, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7292.
7. Trost, B. M.; Mignani, S. G. *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 4137.
8. (a) Werner, H.; Salzer, A. *Synth. Inorg. Metal. Org. Chem.* **1972**, 2, 239; (b) Werner, H.; Salzer, A. *Angew. Chem.* **1972**, 84, 949; (c) Dubler, E.; Textor, M.; Oswald, H. R. Salzer, A. *Angew. Chem.* **1974**, 85, 125; (d) Werner, H. A. J. *Organomet. Chem.* **1974**, 65, 248.
9. (a) Williams, A. C.; Sheffels, P.; Sheehan, D.; Livinghouse, T. *Organometallics*, **1989**, 8, 1566; (b) Henin, F.; Muzart, J.; Pete, J.-P. *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 6339.
10. Oppolzer, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, 11, 1031.
11. Ryan, K. M.; Reamer, R. A.; Olanti, R. F.; Shinkai, I. *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 2103.
12. Wender, P. A.; Dreyer, G. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5805.
13. Wender, P. A.; Ihle N. C.; Correia, C. R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 5904.
14. Keck, G. E.; Webb, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 101, 3173.
15. Whitesell, J. K.; Minton, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6802.
16. Uhm, J. K.; Park, Y. B.; Byun, S. I.; Lee H.; Kwak, Y. W.; Kim, T. J. *J. Korean Chem. Soc.* **1991**, 35, 410.
17. Lee, W. S.; Lee, H.; Byun, S. I.; Park, Y. B.; Lee, K.; Uhm, J. K.; Kwak, Y. W.; Kim, T. J. *J. Korean Chem. Soc.* **1992**, 36, 305.
18. Uhm, J. K.; Kim, S. B.; Lee, W. S.; Cha, J. S.; Lee, H. S.; Lee, D. H.; Kim, H. S.; Sim, S. C. *J. Korean Chem. Soc.* **1993**, 37, 832.
19. Cordes, J. F. *Chem. Ber.* **1962**, 95, 3084.
20. (a) Jonas, K.; Schieferstein, L.; Krueger, C.; Tsay, Y. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 550; (b) Jonas, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 716.
21. Nehl, H. *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1519.
22. (a) Schmidt, J.; Hefner, W. *Angew. Chem.* **1959**, 71, 284; (b) Dent, W. T.; Long, R.; Wilkinson, J. *J. Chem. Soc.* **1964**, 1585; (c) Trost, B. M.; Streve, P. E.; Weber, L.; Fullerton, T. J.; Dietsche, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3407.
23. Takahashashi, Y.; Ito, T.; Sakai, S.; Ishii, Y. *Chem. Commun.* **1970**, 1065.
24. Lucas, J. *Inorg. Synth.* **1974**, 15, 79.
25. Henc, C.; Jolly, P. W.; Sable, R.; Wilke, G.; Benn, R.; Hoffmann, E. G.; Mynott, R.; Schroth, G.; Seevogal, K.; Sekutowski, J. C.; Krueger, C. *J. Organomet. Chem.* **1980**, 191, 425.
26. (a) Jonas, K.; Deffense, E.; Habermann, D. *Angew. Chem.* **1983**, 95, 729; (b) Jonas, K. *Angew. Chem.* **1985**, 97, 292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 295.
27. Koelle, U.; Fuss, B. *Chem. Ber.* **1986**, 119, 116.
28. (a) Brien, D. J.; Naiman, A.; Vollhardt, K. P. C. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 133; (b) Gleiter, R.; Kratz, D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 276.
29. (a) Boennemann, H. *Angew. Chem.* **1978**, 90, 517; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 505; (b) Boennemann, H. *Angew. Chem.* **1985**, 97, 264; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 248; (c) Boennemann, H.; Brioux, W. *Adv. Heterocycl. Chem.* **1990**, 49, 177.
30. (a) Jaworski, T. *Roczniki Chem.* **1960**, 34, 899; (b) **1961**, 35, 1309; (c) Jaworski, T. *Wiad. Chem.* **1961**, 15, 62.
31. Nehl, H. *Chem. Ber.* **1994**, 127, 2535.

32. (a) Vedejs, E.; Grisson, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6433; **1988**, *110*, 3238; (b) Vedejs, E.; Grisson, J. W. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1876.
33. Trost, B. M.; Sudhakar, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3792.
34. Dietl, H.; Reinheimer, H.; Moffat, J.; Maitlis, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2276.
35. Schuetze, M. *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 697.
36. Uhm, J. K. unpublished result.
37. Uhm, J. K.; An, H. W.; Chung, C. K.; Kim, H. R. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1994**, *15*, 1124.
38. (a) Eguchi, S.; Hara, Y.; Kono, A.; Tanaka, M. *Gen. to Kagakuryoho*, **1979**, *6*, 189; (b) Kaji, H.; Kaji, A. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **1965**, *54*, 213; (c) Tanaka, N.; Yoshida, Y.; Sashikata, K.; Yamaguchi, H.; Umezawa, H. *J. Antibiot.* **1966**, *19*, 65.
39. Plevyak, J. E.; Dickerson, J. E.; Heck, R. F. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4078.