

## Vinylsulfilimine 유도체에 대한 1-methyl-5-mercaptop-1,2,3,4-tetrazole의 친핵성 첨가물에 관한 연구

金泰麟\* · 李昭寧 · 卞相湧

고려대학교 화학과

(1991. 10. 19 접수)

### Synthetic Studies on the Nucleophilic Addition of 1-Methyl-5-mercaptop-1,2,3,4-tetrazole to Vinylsulfilimines

Tae-Rin Kim\*, So-Young Lee, and Sang-Yong Pyun

Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received October 19, 1991)

**요약.** Vinylsulfilimine 유도체(H, *p*-CH<sub>3</sub>, *m*-CH<sub>3</sub>, *p*-Cl, *p*-Br, *p*-OCH<sub>3</sub> 및 *p*-NO<sub>2</sub>)에 1-methyl-5-mercaptop-1,2,3,4-tetrazole을 반응시켜 다음 7가지의 새로운 화합물을 합성하였다. S-Phenyl-S-2-(1-methyl-1,2,3,4-tetrazole-5-thio)-ethyl-N-p-tosylsulfilimine, S-p-tolyl-S-2-(1-methyl-1,2,3,4-tetrazole-5-thio)-ethyl-N-p-tosylsulfilimine, S-m-tolyl-S-2-(1-methyl-1,2,3,4-tetrazole-5-thio)-ethyl-N-p-tosylsulfilimine, S-p-chlororhenyl-S-2-(1-methyl-1,2,3,4-tetrazole-5-thio)-ethyl-N-p-tosylsulfilimine, S-p-bromorhenyl-S-2-(1-methyl-1,2,3,4-tetrazole-5-thio)-ethyl-N-p-tosylsulfilimine 및 S-p-methoxyphenyl-S-2-(1-methyl-1,2,3,4-tetrazole-5-thio)-ethyl-N-p-tosylsulfilimine. 이 화합물들의 구조는 원소분석, MP, UV, IR 및 NMR 스펙트럼에 의해 확인되었다.

**ABSTRACT.** Following seven new nucleophilic adducts of sulfilimine compounds were prepared by the addition of 1-methyl-5-mercaptop-1,2,3,4-tetrazole to vinylsulfilimine derivatives; S-Phenyl-S-2-(1-methyl-1,2,3,4-tetrazole-5-thio)-ethyl-N-p-tosylsulfilimine, S-p-tolyl-S-2-(1-methyl-1,2,3,4-tetrazole-5-thio)-ethyl-N-p-tosylsulfilimine, S-m-tolyl-S-2-(1-methyl-1,2,3,4-tetrazole-5-thio)-ethyl-N-p-tosylsulfilimine, S-p-chlororhenyl-S-2-(1-methyl-1,2,3,4-tetrazole-5-thio)-ethyl-N-p-tosylsulfilimine, S-p-bromorhenyl-S-2-(1-methyl-1,2,3,4-tetrazole-5-thio)-ethyl-N-p-tosylsulfilimine, S-p-methoxyphenyl-S-2-(1-methyl-1,2,3,4-tetrazole-5-thio)-ethyl-N-p-tosylsulfilimine and S-p-nitrophenyl-S-2-(1-methyl-1,2,3,4-tetrazole-5-thio)-ethyl-N-p-tosylsulfilimine. The structures of these adducts were confirmed by elemental analyses, MP, UV, IR- and NMR- Spectra.

### 서 론

탄소-탄소 이중결합에 대한 첨가반응은 이중결합 옆에 전자를 끄는 기가 있으면 음이온이 먼저 첨가되는 친핵성 첨가반응인 이른바 Michael 반응이 일어난다. 이런 Michael형 반응을 일으키는 화합물로는  $\alpha,\beta$ -불포화케톤, 알데히드, 에스테르, 니트릴 및 니트로 화합물 등이 있으며 친핵체로는 엔올 음이온, 알코올, 아민 및 티올 등이 혼히 쓰인다<sup>1</sup>. Michael 형의 반응성은 친핵체의 염기성과 탄소-탄소 이중 결합의 극성에 달려 있으며 일반적으로 폴리할로올

레핀, 니트릴, 에스테르 및 케톤순으로 반응성이 증가하는 것으로 알려져 있다<sup>2</sup>.

Eckstein 등<sup>3,4</sup>은 triethylamine 존재하에  $\beta$ -nitro styrene에 thiophenol 유도체를 반응시켜 첨가생성물을 분리 확인하였고 이 첨가생성물들이 살균 상충 및 구충효과가 있음을 밝혔다.

Jung<sup>5</sup> 및 Kim 등<sup>6</sup>은 N-methylmorpholine을 촉매로  $\beta$ -nitrostyrene에 Cysteine을 반응시킨 후 첨가생성물을 분리 확인하였으며 기타 activated double bond에 대한 친핵성 첨가 반응에 대한 일련의

연구가 있다<sup>7</sup>.

그러나 황-질소 이중결합을 가진 vinylsulfilimine ( $R>S=NR'$ )은 Nicolet, Mann<sup>8</sup> 및 Tsujihara 등<sup>9</sup>에 의해 합성되었으며 이 화합물은 항우울제<sup>10</sup> 및 이뇨제<sup>11</sup>, 제초제<sup>12~14</sup> 종양치료제 등<sup>15</sup>으로 사용되고 있어 응용면에서 중요하다.

Kim 등<sup>16</sup>은 최근에 triethylamine 존재하에서 vinylsulfilimine에 thioglycolic acid에 반응시켜 첨가생성물을 분리 확인하였으며 Yamamoto<sup>17</sup>는 vinylsulfilimine에 Grignard 시약 예컨데, phenylmagnesium bromide를 반응시키면 Phenylstyril sulfide와 tosylamide가 생김을 알았다.

위와 같이 vinylsulfilimine은 넓은 응용면이 있음에도 불구하고 그의 화학반응은 잘 규명되어 있지 않다.

이 논문에서는 한 분자속에 탄소-탄소 이중결합과 질소-황 이중결합을 같이 가진 vinylsulfilimine

$R-S-CH=CH_2$  및  $S-R'$ 에 thiol기를 가진 tetrazole을 반응시켜 생긴 화합물을 분리하여 그의 구조를 밝히고 장차 이 화합물의 반응성과 반응메커니즘을 밝히는 기본자료를 얻고자 한다.

## 실 험

### 기기 및 시약

합성에 사용한 thiophenol 유도체(X : H, *p*-CH<sub>3</sub>, *m*-CH<sub>3</sub>, *p*-Cl, *p*-Br, *p*-OCH<sub>3</sub> 및 *p*-NO<sub>2</sub>)는 Aldrich, 2-chloro ethanol과 triethylamine은 Junsei, chloramine T, 3H<sub>2</sub>O는 Merck 그리고 1-methyl-5-mercaptop-1,2,3,4-tetrazole은 Toyo사제 시약을 사용하였다.

합성물질 확인에 사용한 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼은 Varian Model EM360A(60 MHz)와 Perkin-Elmer R-32(90 MHz)형, 적외선 스펙트럼은 Perkin-Elmer

Table 1. Physical, analytical and spectral data of S-2-bromoethyl-S-phenyl-N-p-tosylsulfilimine derivatives

Derivatives (X)	Yield (%)	mp (°C) (Lit.mp)(°C)	IR(cm <sup>-1</sup> )	NMR( $\delta$ )	Element analysis (%)					
					Calculated			Found		
C	H	N	C	H	N					
H	76	98 (98) <sup>17</sup>	1280, 1290, (SO <sub>2</sub> ) 1085(S=N)	7.0~8.0(m, 9H, phenyl) 3.3~3.7(m, 4H, CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ) 2.30(s, 3H, CH <sub>3</sub> )	46.63	4.44	3.4	46.08	4.34	3.88
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	85	93 (92) <sup>20</sup>	1280, 1290 (SO <sub>2</sub> ) 1070(S=N)	7.05~7.90(m, 8H, phenyl) 3.40~3.65(m, 4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) 2.45(s, 6H, CH <sub>3</sub> )	48.07	4.79	3.1	48.01	4.69	3.58
<i>m</i> -CH <sub>3</sub>	75	96~98	1290, 1160 (SO <sub>2</sub> ) 1080(S=N)	7.05~7.90(m, 8H, phenyl) 3.40~3.65(m, 4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) 2.45(s, 3H, CH <sub>3</sub> )	48.07	4.79	3.51	48.01	4.69	3.58
<i>p</i> -Cl	84	93	1295, 1165 (SO <sub>2</sub> ) 1090(S=N)	7.05~8.00(m, 8H, phenyl) 3.30~3.85(m, 4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) 2.45(s, 3H, CH <sub>3</sub> )	44.48	3.84	3.34	42.82	3.78	3.41
<i>p</i> -Br	92	100~103	1275, 1100 (SO <sub>2</sub> ) 1050(S=N)	7.05~7.75(m, 8H, phenyl) 3.30~3.60(m, 4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) 2.35(s, 6H, CH <sub>3</sub> )	38.80	3.26	3.04	38.90	3.24	3.17
<i>p</i> -OH <sub>3</sub>	70	67	1280, 1110 (SO <sub>2</sub> ) 1080(S=N)	6.95~7.80(m, 8H, phenyl) 3.95(m, 4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) 2.30(s, 3H, CH <sub>3</sub> )	46.22	4.61	3.37	46.08	4.83	3.41
<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	75	125~127	1290, 1120 (SO <sub>2</sub> ) 1070(S=N)	7.10~8.60(m, 8H, phenyl) 3.50~3.80(m, 4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) 2.40(s, 3H, CH <sub>3</sub> )	41.73	3.74	3.20	40.99	3.80	3.16

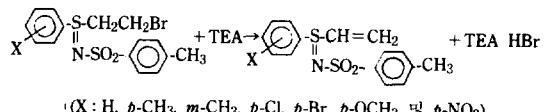
710B형, 자외선 스펙트럼은 Hitachi Model 200-20을 사용하였다.

### 합성

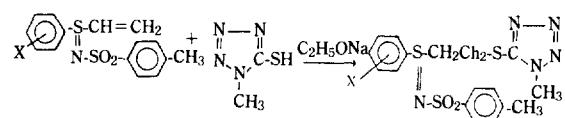
**S-phenyl-S-vinyl-N-p-tosylsulfilimine 유도체의 합성.** 2-(phenylthio)-ethanol 및 그의 유도체는 J.H. Verheijen의 방법에 의해 합성하였으며<sup>18</sup> 2-bromoethylphenylsulfide 및 그의 유도체는 이미 알려진 방법<sup>18,19</sup>에 의해 합성하였고, S-2-bromoethyl-S-phenyl-N-p-tosylsulfilimine 및 그의 유도체는 Yamamoto<sup>17</sup> 및 Colonna<sup>20</sup>의 방법에 의하여 2-bromoethylphenylsulfide에 Chloramine T.를 반응시켜 합성하였으며 그 결과는 Table 1에 실었다. H 및 p-CH<sub>3</sub> 유도체 이외는 새로운 화합물이다.

S-phenyl-S-vinyl-N-p-tosylsulfilimine은 다음과 같은 일반적인 반응식에 의해 합성하였으며<sup>17,20</sup> 그의 결과는 Table 2에 실었다. 여기서 H 및 p-CH<sub>3</sub> 유

도체 이외의 화합물을 새로운 것이다.



**S-2-(1-Methyl-1,2,3,4-tetrazole-5-thio)-ethyl-S-phenyl-N-p-tosylsulfilimine 유도체 첨가물의 합성.** S-phenyl-S-vinyl-N-p-tosylsulfilimine은 분자내 두 곳에 이중결합을 가지고 있으며 친핵성인 1-methyl-5-mercaptop-1,2,3,4-tetrazole을 반응시켜 그 첨가물을 분리 그 구조를 확인하였고 다음과 같이 탄소-



(X : H, p-CH<sub>3</sub>, m-CH<sub>3</sub>, p-Cl, p-Br, p-OCH<sub>3</sub> 및 p-NO<sub>2</sub>)

Table 2. Physical, analytical and spectral data of S-phenyl-S-vinyl-N-p-tosylsulfilimine derivatives

Derivatives (X)	Yield (%)	mp (°C) (Lit.mp)(°C)	$\lambda_{\max}$ (nm)	IR(cm <sup>-1</sup> )	NMR( $\delta$ )	Element analysis (%)					
						Calculated			Found		
						C	H	N	C	H	N
H	85	112 (111) <sup>17</sup>	243	1290, 1170 (SO <sub>2</sub> ) 1085(S=N)	7.20~8.0(m, 9H, phenyl) 6.05~6.80(m, 3H, CH=CH <sub>2</sub> ) 2.40(s, 3H, CH <sub>3</sub> )	59.02	5.29	4.59	58.82	5.24	4.68
p-CH <sub>3</sub>	80	128 (128) <sup>20</sup>	230	1250, 1150 (SO <sub>2</sub> ) 1040(S=N)	7.15~8.05(m, 8H, phenyl) 6.05~6.90(m, 3H, CH=CH <sub>2</sub> ) 2.30~2.75(s, 6H, CH <sub>3</sub> )	60.28	5.69	4.39	59.98	5.43	4.21
m-CH <sub>3</sub>	77	90	211	1280, 1130 (SO <sub>2</sub> ) 1050(S=N)	7.05~7.80(m, 8H, phenyl) 5.90~6.40(m, 3H, CH=CH <sub>2</sub> ) 2.30(s, 6H, CH <sub>3</sub> )	60.28	5.69	4.39	60.15	5.55	4.21
p-Cl	81	87	237	1290, 1180 (SO <sub>2</sub> ) 1080(S=N)	7.10~7.85(m, 8H, phenyl) 5.90~6.50(m, 3H, CH=CH <sub>2</sub> ) 2.30(s, 3H, CH <sub>3</sub> )	53.11	4.46	4.13	52.98	4.23	4.19
p-Br	96	108	238	1250, 1150 (SO <sub>2</sub> ) 1060(S=N)	7.05~7.85(m, 8H, phenyl) 5.90~6.50(m, 3H, CH=CH <sub>2</sub> ) 2.30(s, 3H, CH <sub>3</sub> )	46.94	3.68	3.65	47.04	3.59	3.59
p-OH <sub>3</sub>	75	86	238	1280, 1140 (SO <sub>2</sub> ) 1070(S=N)	6.95~7.80(m, 8H, phenyl) 5.95~6.40(m, 3H, CH=CH <sub>2</sub> ) 3.80(s, 3H, OCH <sub>3</sub> ) 2.30(s, 3H, CH <sub>3</sub> )	57.40	5.42	4.18	57.33	5.37	4.26
p-NO <sub>2</sub>	78	110~102	205	1270, 1130 (SO <sub>2</sub> ) 1075(S=N)	6.95~7.80(m, 8H, phenyl) 5.90~6.40(m, 4H, CH=CH <sub>2</sub> ) 2.35(s, 3H, CH <sub>3</sub> )	51.37	4.31	3.99	50.37	4.48	3.88

Table 3. Physical, analytical and spectral data of S-phenyl-S-2-(1-methyl-1,2,3,4-tetrazole-5-thio)-ethyl-N-p-tosylsulfilimine derivatives

Derivatives (X)	Yield (%)	mp (°C) (Lit.mp)(°C)	$\lambda_{\max}$ (nm)	IR(cm <sup>-1</sup> )	NMR( $\delta$ )	Element analysis (%)					
						Calculated			Found		
C	H	N	C	H	N						
H	75	134 (111) <sup>17</sup>	228	1290, 1138 (SO <sub>2</sub> ) 1100(S=N)	7.00~7.90(m, 9H, phenyl) 3.40~3.80(m, 4H, CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ) 3.8~4.1(s, 3H, CH <sub>3</sub> )	48.48	4.56	16.63	48.56	4.70	16.58
p-CH <sub>3</sub>	56	128	231	1290, 1150 (SO <sub>2</sub> ) 1090(S=N)	7.10~8.10(m, 8H, phenyl) 4.00(m, 3H, N-CH <sub>2</sub> ) 3.6~3.8(s, 4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) 2.40(s, 6H, CH <sub>3</sub> )	49.74	4.88	16.11	49.66	4.76	16.09
m-CH <sub>3</sub>	60	129	229	1250, 1100 (SO <sub>2</sub> ) 1030(S=N)	7.05~7.90(m, 8H, phenyl) 3.98(s, 3H, N-CH <sub>2</sub> ) 3.70(s, 4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) 2.30(s, 6H, CH <sub>3</sub> )	49.74	4.88	16.11	49.68	4.76	16.30
p-Cl	75	144	235	1280, 1115 (SO <sub>2</sub> ) 1080(S=N)	7.05~7.95(m, 8H, phenyl) 3.95(s, 3H, N-CH <sub>2</sub> ) 3.75(s, 4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )	44.86	3.99	15.39	49.99	4.01	15.29
p-Br	70	144	235	1230, 1180 (SO <sub>2</sub> ) 1070(S=N)	7.00~7.80(m, 8H, phenyl) 3.95(m, 3H, N-CH <sub>2</sub> ) 3.3~3.7(s, 4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) 2.25(s, 3H, CH <sub>3</sub> )	40.84	3.64	14.01	40.72	3.56	14.20
p-OH <sub>3</sub>	85	137	235	1285, 1150 (SO <sub>2</sub> ) 1065(S=N)	6.80~7.80(m, 8H, phenyl) 3.40~4.10(broad d, 10H, N-CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , OCH <sub>3</sub> ) 2.25(s, 3H, CH <sub>3</sub> )	47.97	4.71	15.55	47.89	4.68	15.41
p-NO <sub>2</sub>	90	134	230	1280, 1130 (SO <sub>2</sub> ) 1070(S=N)	7.25~8.50(m, 8H, phenyl) 4.00(s, 3H, N-CH <sub>2</sub> ) 3.6~3.8(m, 4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )	43.76	3.89	18.29	43.87	3.92	18.15

탄소 이중결합에 첨가되어 S-2-(1-methyl-1,2,3,4-tetrazole-5-thio)-ethyl-S-phenyl-N-p-tosylsulfilimine<sup>18</sup>] 생성됨을 알았다.

일반적인 합성법은 에탄올 50 ml에 나트륨 0.60 g (0.026 mole)과 1-methyl-5-mercaptop-1,2,3,4-tetrazole 3.0 g(0.026 mole)을 녹인 다음 S-phenyl-S-vinyl-N-p-tosylsulfilimine 7.5 g(0.026 mole)을 넣고 상온에서 5일간 반응시켰다. 용매를 제거한 후 잔유물을 염화틸렌에 용해하고 중류수로 씻은 다음 무수 황산 나트륨으로 전조시키고 용매를 다시 제거하였다. 잔유물을 메탄올로 재결정하여 녹는점이 134°C인 백색 고체 7.8 g(수득율 : 75%)을 얻었다.

같은 방법으로 유도체(p-CH<sub>3</sub>, m-CH<sub>3</sub>, p-Cl, p-Br, p-OCH<sub>3</sub> 및 p-NO<sub>2</sub>)도 합성하였으며 실험결과는 Table 3에 실었다.

### 결과 및 고찰

2-Bromoethylphenyl sulfide 유도체(m-CH<sub>3</sub>, p-Cl, p-Br, p-OCH<sub>3</sub> 및 p-NO<sub>2</sub>)에 chloramine T, 3H<sub>2</sub>O를 반응시켜 새로운 5가지 sulfilimine 화합물을 합성하였다. 이 sulfilimine 유도체에 트리에틸아민(TEA)으로 제거 반응시켜 새로운 5가지 vinylsulfilimine 유도체를 합성하였으며, 또한 vinylsulfilimine 유도체를 합성하였으며, 또한 vinylsulfilimine 유도체를 합성하였다.

체(X : H, *p*-CH<sub>3</sub>, *m*-CH<sub>3</sub>, *p*-Cl, *p*-Br, *p*-OCH<sub>3</sub> 및 *p*-NO<sub>2</sub>)에 친핵체인 1-methyl-5-mercaptop-1,2,3,4-tetrazole를 반응시켜 7가지 새로운 첨가 생성물을 합성하였다.

이들 화합물의 확인 방법으로 MP, IR-, NMR-스펙트럼, 및 원소분석 등을 이용하였다.

S-2-Bromoethyl-S-phenyl-N-p-tosylsulfilimine과 2-bromoethylphenylsulfide의 IR 스펙트럼을 비교하여 보면, Sulfide에서는 특징적인 흡수띠를 찾아볼 수 없으나 Sulfilimine에서는 1280~1290 cm<sup>-1</sup>와 1138 cm<sup>-1</sup>에서 -SO<sub>2</sub>-기기, 1085 cm<sup>-1</sup>에서 -S=N-의 신축진동 흡수띠가 각각 특징적으로 관측되었으며, NMR 스펙트럼은 페닐기의 peak를 7.0~8.0 δ (m, 9H), -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-의 peak가 3.3~3.7 δ (m, 4H) 또한 CH<sub>3</sub>기가 2.2~2.4 δ (S, 3H)에서 볼 수 있었다. 각 유도체의(X : H, *p*-CH<sub>3</sub>, *m*-CH<sub>3</sub>, *p*-Cl, *p*-Br, *p*-OCH<sub>3</sub> 및 *p*-NO<sub>2</sub>) 원소분석 값도 이론치와 실측치가 잘 일치하였고, IR 및 NMR 스펙트럼에서도 각각의 특징적인 peak가 잘 나타났다. 분석결과는 Table 1에 실었다.

S-Phenyl-S-vinyl-N-p-tosylsulfilimine의 합성은 S-2-bromoethyl-S-phenyl-N-p-tosylsulfilimine에 트리에틸아민을 반응시켜 얻었다. 두 화합물의 IR 스펙트럼을 비교하여 보면 -SO<sub>2</sub>-와 S=N-기의 신축진동 흡수띠만 약간씩 이동하였을 뿐 구조를 확인하는데 도움이 되질 않는다. 그러나 NMR 스펙트럼을 비교하여 보면 3.3~3.7 δ에서 나타나는 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-의 peak가 S-phenyl-S-vinyl-N-p-tosylsulfilimine에서는 찾아 볼 수 없고, 대신에 -CH=CH<sub>2</sub>의 peak가 6.0~7.0 δ (m, 3H)에서 새로이 나타났다. 각 유도체(X : H, *p*-CH<sub>3</sub>, *m*-CH<sub>3</sub>, *p*-Cl, *p*-Br, *p*-OCH<sub>3</sub> 및 *p*-NO<sub>2</sub>)의 원소분석값도 이론치와 실측치가 잘 일치하였고, IR 및 NMR 스펙트럼에서도 각각의 특징적인 peak가 잘 나타났다. 분석결과는 Table 2에 실었다.

S-Phenyl-S-vinyl-N-p-tosylsulfilimine과 첨가생성물의 IR 스펙트럼을 비교하여 보면 -SO<sub>2</sub>-와 -S=N-의 신축진동 흡수띠만 약간씩 이동하였을 뿐 그 밖에 흡수띠는 거의 비슷하게 나타났다. 그러나 NMR 스펙트럼을 비교하여 보면 S-phenyl-S-vinyl-N-p-tosylsulfilimine의 CH=CH<sub>2</sub>기에 의해서 나타났던 6.0

~7.0 δ (m, 3H) peak가 첨가 생성물에서는 찾아 볼 수 없었고, 새로이 3.4~3.8 δ (s, 4H)에서 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-와 3.8~4.1 δ (S, 3H)에서 N-CH<sub>3</sub>의 peak가 각각 나타났다. 각 유도체(X : H, *p*-CH<sub>3</sub>, *m*-CH<sub>3</sub>, *p*-Cl, *p*-Br, *p*-OCH<sub>3</sub> 및 *p*-NO<sub>2</sub>)의 원소분석값도 이론치와 실측치가 잘 일치하였고, IR- 및 NMR-스펙트럼에서도 각각의 특징적인 peak가 잘 나타났다. 실험결과는 3에 실었다. 수득율은 극성용매에서 더 높게 얻어졌다.

이 연구는 문교부 학술연구 조성비 및 산학협동 재단의 도움으로 수행되었다.

### 인 용 문 현

1. H. O. House, "Modern synthetic Reactions", W. A. Benjamin, inc., 595 (1972).
2. C. F. Koelsch and S. T. Rolfson, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1817 (1950).
3. Z. Eckstein, Z. Ejmocki, W. Sobotka, and T. Urbanski, *Polish Pat.*, **43**, 915 (1960).
4. S. Byrdy, Z. Eckstein, R. Kowalik, and J. Plenkiewicz, "Nitro compounds", Bergamon press, 509.
5. V. G. Jung, M. Fouad, and G. Hellsel, *Angew. Chem.*, **24**, 876 (1975).
6. T. R. Kim and S. Y. Choi, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **4**, 92 (1983).
7. (a) C. F. Bernasconi, D. A. Kliner, and A. S. Mullin, *J. Org. Chem.*, **53**, 3342 (1988); (b) C. F. Bernasconi, R. O. Bunnek, and F. Terrier, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6514 (1988); (c) C. F. Bernasconi and P. Paschal, *ibid.*, **111**, 5953 (1989); (d) C. F. Bernasconi and R. B. Killion, *J. Org. Chem.*, **54**, 2878 (1989); (e) C. F. Bernasconi and J. Fassberg, R. B. Killion, and Z. Rapport, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 3169 (1990).
8. (a) B. H. Nicolet, and J. Willard, *Science*, **53**, 217 (1921); (b) F. G. Mann and W. J. Pope, *J. Chem. Soc.*, **121**, 1052 (1922).
9. K. Tsujihara and N. Furukawa, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **42**, 2631 (1969).
10. G. Doerhoefer, *German Offen.*, **2**, 107, 520 (1976).
11. C. F. Heubner, U. S. Pat., **3**, 291, 794 (1970).
12. H. O. Bayer, U. S. Pat., **3**, 542, 865 (1971).

13. H. O. Bayer, U. S. Pat., **3**, 653, 873 (1972).
14. J. R. Beck, U. S. Pat., **3**, 786, 048 (1975).
15. W. C. J. Ross, *Biochem. Pharmacol.*, **2**, 215 (1959).
16. T. R. Kim and M. S. Han, *J. Natural Sciences*, **30**, 39 (1989).
17. T. Yamamoto, *Chem. Lett.*, 581 (1975).
18. J. H. Verheijen, *Synthesis*, 451 (1975).
19. S. Ishida, *Agr. Bio. Chem.*, **30**, 800 (1966).
20. S. Colonna, *J. Chem. Soc., Perkin Trans*, 2120 (1974).