

## *Kurze Mitteilung*

# Neue 1*H*-Tetrazol-5-thiol-Derivate als Pestizide, 2. Mitt. Cyanimidodithiokohlensäureester

R. Földényi

Kémiai Technológia Tanszék, Veszprémi Egyetem, H-8201 Veszprém, Ungarn

**Zusammenfassung.** Ausgehend von 1*H*-Tetrazol-5-thiol-Derivaten wurden – abhängig von den Reaktionsbedingungen – Tetrazole und Tetrazoline hergestellt. Der Heteroring wurde mit Cyanimidodithiocarbonaten entweder durch –S–CH<sub>2</sub>–S– oder durch –S–CH<sub>2</sub>–N=– Reste substituiert. Zahlreiche Derivate zeigten Fungizidaktivität.

New 1*H*-Tetrazol-5-thiol Derivatives as Pesticides, II. Cyanodithioimidocarbonic acid esters (Short Commun.)

**Summary.** Depending on the reaction conditions, tetrazoles and tetrazolines were synthesized from 1*H*-tetrazol-5-thiol derivatives. The heteroring was substituted by cyanodithioimidocarbonate to give either –S–CH<sub>2</sub>–S– or –S–CH<sub>2</sub>–N=– derivatives. Many of them show fungicide activity.

**Keywords.** Cyanodithioimidocarbonate; Fungicide; Stereoisomer; Structure-activity relationship; Synthesis.

## Einleitung

Cyanimidodithiocarbonate, die durch –S–CH<sub>2</sub>–S– -Brücken mit Alkyl-, Aryl- und einigen Heteroaryl-Gruppen verknüpft sind, weisen Fungizidaktivität auf [1–3]. Da 1-substituierte 1*H*-Tetrazol-5-thiole als Pflanzenschutzmittel kaum geprüft wurden, schien es von Interesse, von diesen Verbindungen neue Cyanimidodithiokohlensäure-Derivate herzustellen und ihre Wirkung zu untersuchen.

Es ist bekannt, daß in der Position 1 mit Alkyl- oder Aryl-Gruppen und in Position 5 mit Schwefel substituierten Tetrazole, abhängig von den Reaktionsbedingungen, in zwei tautomeren Formen (1 Thion und 1 Thiol) reagieren können (Abb. 1, Gl. 1) [4, 5]. Aus diesem Grunde wurden Verbindungen hergestellt, in denen die Cyanimidodithiocarbonat-Gruppe mit dem Tetrazolring durch verschiedene Bindungssysteme verknüpft ist. Dieser Unterschied kann sich auch auf die Pestizidaktivität auswirken, weshalb die Struktur-Wirkung-Beziehungen untersucht wurden.

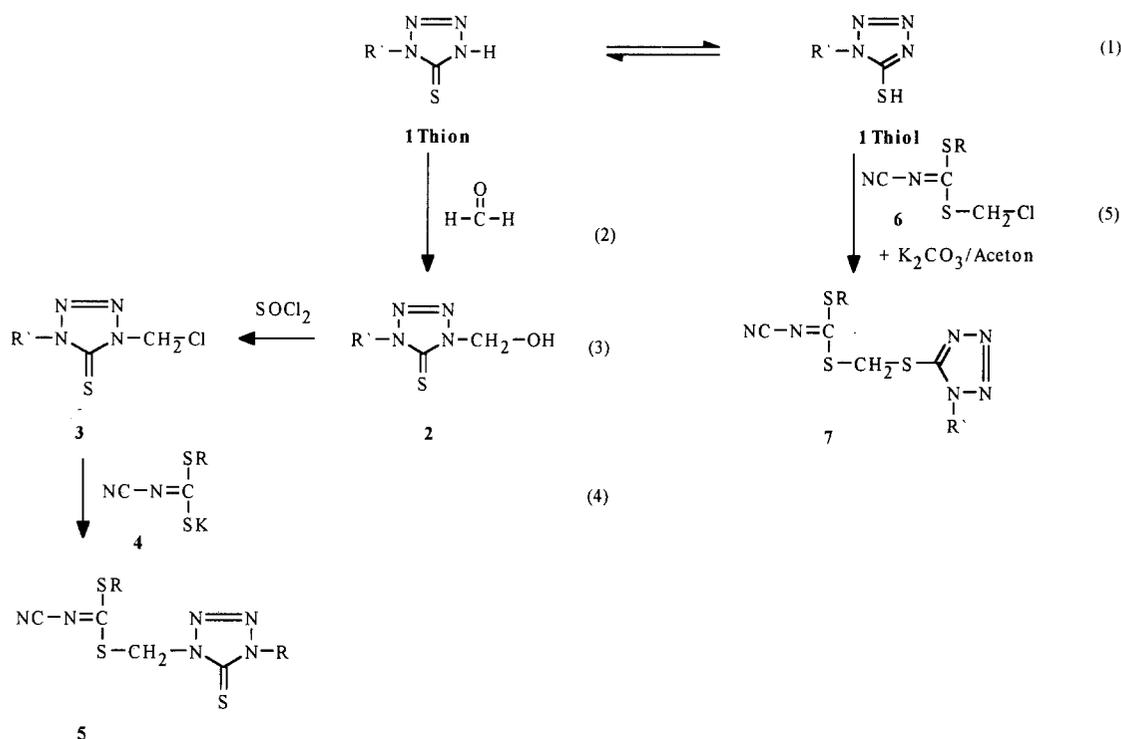


Abb. 1. Synthesis of compounds 5 and 7

### Ergebnisse und Diskussion

Läßt man **1** mit Formaldehyd reagieren, so erhält man wegen der Addition an die N–H-Gruppe die Thion-Form, wobei Hydroxymethyl-Derivate (**2**) entstehen, deren Reaktion mit Thionylchlorid zu 1-Chlormethyl-4-alkyl/aryl-tetrazolin-5-thionen (**3**) führt [6]. Letztere wurden in der Literatur als Zwischenprodukte der Photomateriale charakterisiert [7, 8]. Diese Verbindungen dienen als Ausgangsstoffe beim ersten Typ der hier beschriebenen Verfahren. Andererseits wurde das Monokaliumsalz **4** benutzt, das aus dem Cyanimidodithiokohlensäuredikaliumsalz mit Alkylhalogenid hergestellt werden kann [9]. Verbindung **5** (Tabelle 1) enthält eine –S–CH<sub>2</sub>–N=–Gruppe (–N= gehört zum Tetrazolin), das im Zusammenhang mit Cyanimidodithiocarbonaten bisher noch nicht untersucht wurde.

Die Verbindungen **3** und **4** wurden unter Rückflußtemperatur des Ethylmethylketons zur Reaktion gebracht. Nur bei R = Me, R' = Ph (**5g**) reichte die Temperatur von siedendem Aceton für die Darstellung der Zielverbindung. Unter den Monokaliumsalzen reagierte das Cyanimidodithiokohlensäure-methylester-kaliumsalz immer am schnellsten und lieferte Produkte mit hoher Ausbeute. Die Umsetzung benötigte im allgemeinen längeres Erhitzen (2–19 Stunden). Die Reaktion wurde dünnschichtchromatographisch (mit Chloroform als mobiler Phase) verfolgt. **5** ist temperatur empfindlich; deshalb führte der Rückfluß manchmal zu partiellem Zerfall. Die Ausbeute betrug 40–72%.

Mit dem in Abb. 1, Gl. 5 dargestellten Verfahren wurden Produkte mit –S–CH<sub>2</sub>–S–Gruppen dargestellt. Obwohl schon einige heterozyklische Derivate

Tabelle 1. Cyanimidodithiokohlensäure-(S-alkyl, S'-(5-thio-tetrazolin-1-yl)-methyl)-ester (5)

R	R'	Schmp. (°C)	<sup>1</sup> H-NMR ( $\delta$ (ppm); CDCl <sub>3</sub> /TMS)	IR ( $\nu$ (cm <sup>-1</sup> ))	Biologische Ergebnisse <sup>a</sup>		
					C=S	C=N	(N)-C≡N
<b>a</b>	Me	Öl	1.6 (6H, d, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	1353	1502	2195 <sup>a</sup>	1000 mg/l: BO/3, HE/3, PH/3, UR/3
			2.75 (3H, s, SCH <sub>3</sub> )				
			4.65–5.2 (1H, m, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )				
<b>b</b>	Et	52–58	5.9 (2H, s, S-CH <sub>2</sub> -N)	1349	1500	2201 <sup>b</sup>	1000 mg/l: BO/4, HE/3, 500 mg/l: BO/4
			1.4 (3H, t, CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )				
			1.55 (6H, d, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )				
			3.2 (2H, q, CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )				
			4.5–5.2 (1H, hp, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )				
<b>c</b>	iPr	90–92	5.85 (2H, s, S-CH <sub>2</sub> -N)	1350	1500	2200 <sup>b</sup>	wirkungslos
			1.35 (12H, 2d, überdeckt zu einem t, S-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> und N-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )				
			3.9 (1H, hp, S-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )				
			4.8 (1H, hp, N-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )				
			5.8 (2H, s, S-CH <sub>2</sub> -N)				
<b>d</b>	Me	97–99	1.1–2.2 (10H, m, CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>s</sub> )	1357	1510	2199 <sup>c</sup>	1000 mg/l: BO/3, UR/4, SP/3 500 mg/l: BO/3
			2.7 (3H, s, SCH <sub>3</sub> )				
			4.25–4.85 (1H, bs, CH=(CH <sub>2</sub> ) <sub>s</sub> )				
			5.9 (2H, s, S-CH <sub>2</sub> -N)				

(fortgesetzt)

Tabelle 1. (Fortsetzung)

R	R'	Schmp. (°C)	<sup>1</sup> H-NMR ( $\delta$ (ppm); CDCl <sub>3</sub> /TMS)	IR ( $\nu$ (cm <sup>-1</sup> ))	Biologische Ergebnisse <sup>e</sup>		
					C=S	C=N	(N)-C≡N
e	Allyl	Öl	1.2-2.3 (10H, m, CH=(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) 3.85 (2H, d, CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub> ) 4.3-4.9 (1H, m, CH=(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) 5.15-5.85 (3H, m, CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub> ) 5.9 (2H, s, S-CH <sub>2</sub> -N)	1365	1512	2192 <sup>d</sup>	1000 mg/l: HE/3, PH/4, UR/4
f	Me	95-98	2.75 (3H, s, SCH <sub>3</sub> ) 5.4 (2H, s, CH <sub>2</sub> -Ph) 5.9 (2H, s, S-CH <sub>2</sub> -N) 7.35 (5H, s, Ph)	1359	1490	2199 <sup>e</sup>	1000 mg/l: HE/3, UR/3
g	Me	96-99.5	2.72 (3H, s, SCH <sub>3</sub> ) 5.95 (2H, s, S-CH <sub>2</sub> -N) 7.4-8.1 (5H, m, Ph)	1360	1505	2200 <sup>e</sup>	1000 mg/l: BO/3, UR/4

<sup>a</sup> Film; <sup>b</sup> CHCl<sub>3</sub>; <sup>c</sup> KBr; <sup>d</sup> CCl<sub>4</sub>; <sup>e</sup> Abkürzungen: BO: *Botrytis cinerea*, ER: *Erysiphe graminis*, HE: *Helminthosporium sativum*, PH: *Phytophthora infestans*, PS: *Pseudoperonospora cubensis*, SP: *Sphaerotheca fuliginea*, UR: *Uromyces appendiculatus*; die Bedeutung der Nummern bei einer gegebenen Wirkstoffkonzentration: 4: 90-100% Hemmung; 3: 75-90% Hemmung; 2: 50-74% Hemmung; 1: 1-49% Hemmung; 0: 0% Hemmung

Tabelle 2. Cyanimidodithiokohlensäure-(S-alkyl, S'-(tetrazol-5-yl)-thioalkyl)-ester (7)

R	R'	Schmp. (°C)	<sup>1</sup> H-NMR (δ(ppm))	IR (ν(cm <sup>-1</sup> ))	Biologische Ergebnisse <sup>e</sup>	
						C=N
<b>a</b>	Me	118–123	1.5 (6H, d, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sup>a</sup>	1495	2197 <sup>c</sup>	1000 mg/l: BO/4, HE/3, PH/3, UR/4
			2.7 (3H, s, SCH <sub>3</sub> )			
			4.2–4.5 (1H, m, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )			
<b>b</b>	Et	134–143	5.0 (2H, s, S-CH <sub>2</sub> -S) <sup>b</sup>	1490	2196 <sup>c</sup>	wirkungslos
			1.4 (3H, t, CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ) <sup>b</sup>			
			1.6 (6H, d, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )			
			3.3 (2H, q, CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )			
			4.5–5.0 (1H, m, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )			
<b>c</b>	iPr	82–92	5.1 (2H, s, S-CH <sub>2</sub> -S)	1492	2195 <sup>c</sup>	1000 mg/l: BO/4, HE/3, PH/4, UR/4
			1.4–1.6 (12H, 2d, überdeckt zu einem t, S-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> und N-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sup>a</sup>			
			3.9 (1H, hp, S-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )			
			4.5 (1H, hp, N-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )			
			4.95, 5.05 (Σ2H, s, S-CH <sub>2</sub> -S, E = 75% <sup>o</sup> , Z = 25% <sup>o</sup> )			
<b>d</b>	Me	93–94	1.1–2.2 (10H, m, CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> ) <sup>a</sup>	1499	2195 <sup>c</sup>	1000 mg/l: BO/3, UR/4
			2.7 (3H, s, SCH <sub>3</sub> )			
			4.1 (1H, bs, CH=(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> )			
			4.9 (2H, s, S-CH <sub>2</sub> -S)			

(fortgesetzt)

Tabelle 2. (Fortsetzung)

R	R'	Schmp. (°C)	<sup>1</sup> H-NMR (δ(ppm))	IR (ν(cm <sup>-1</sup> ))	Biologische Ergebnisse <sup>e</sup>
e	Allyl	Öl	1.2–2.1 (10H, m, CH=(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) <sup>a</sup> 3.75 (2H, d, CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub> ) 3.9–4.2 (1H, m, CH=(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) 4.9 (2H, s, S-CH <sub>2</sub> -S) 5.0–5.6 (3H, m, CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub> )	1506	2196 <sup>d</sup> 1000 mg/l: BO/4, HE/4, UR/4 250 mg/l: UR/4
f	Me	114–116	2.65 (3H, s, SCH <sub>3</sub> ) <sup>a</sup> 4.9 (2H, s, S-CH <sub>2</sub> -S) 5.4 (2H, s, CH <sub>2</sub> -Ph) 7.35 (5H, s, Ph)	1485	2195 <sup>c</sup> 1000 mg/l: PH/4, UR/3 500 mg/l: PH/3, BO/3
g	Me	133–138	2.7 (3H, s, SCH <sub>3</sub> ) <sup>b</sup> 5.0 (2H, s, S-CH <sub>2</sub> -S) 7.5 (5H, s, Ph)	1500	2200 <sup>c</sup> 1000 mg/l: UR/3

<sup>a</sup> CDCl<sub>3</sub>/TMS; <sup>b</sup> CDCl<sub>3</sub> + DMSO-d<sub>6</sub> (1:1)/TMS; <sup>c</sup> KBr; <sup>d</sup> CCl<sub>4</sub> + CS<sub>2</sub> (1:1); <sup>e</sup> Abkürzungen: BO: *Botrytis cinerea*, ER: *Erysiphe graminis*, HE: *Helminthosporium sativum*, PH: *Phytophthora infestans*, PS: *Pseudoperonospora cubensis*, SP: *Sphaerotheca fuliginea*, UR: *Uromyces appendiculatus*; die Bedeutung der Nummern bei einer gegebenen Wirkstoffkonzentration: 4: 90–100% Hemmung 3: 75–90% Hemmung 2: 50–74% Hemmung 1: 1–49% Hemmung 0: 0% Hemmung

der Cyanimidodithiocarbonate bekannt sind, wurden Tetrazole bisher nicht synthetisiert und geprüft.

Das Chlormethyl-Derivat **6** kann entweder nach Lit. [3] oder Lit. [10] dargestellt werden. In jedem Fall wurde das Monokaliumsalz **4** mit überschüssigem Bromchlormethan zur Reaktion gebracht. Die so gewonnenen Verbindungen **6** lieferten mit **1** in Gegenwart von  $K_2CO_3$  in Aceton als Lösungsmittel die Cyanimidodithiokohlensäure-Derivate **7**. Die Reaktion wurde immer bei Raumtemperatur begonnen und das Gemisch 15 min bis 2 h bei  $50^\circ C$  weitergerührt; der Reaktionsverlauf wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt (mobile Phase: Chloroform). In diesem Fall waren nicht nur die Endprodukte, sondern auch die Ausgangsstoffe temperaturempfindlich, weshalb die Reaktion mehrmals vor dem Ende der Umsetzung abgebrochen wurde. Die Ausbeute lag bei 30–60%.

Die  $^1H$ -NMR-Untersuchungen ( $36^\circ C$ ) der Verbindungen zeigten, daß die Methylenprotonen der  $-S-CH_2-S-$ -Gruppe bei 5.0 ppm und die der  $-S-CH_2-N-$ -Gruppe bei 5.9 ppm zur Resonanz kommen (Tabellen 1 und 2). Das Stickstoffatom im Heterozyklus verschiebt das Methylensignal beträchtlich.

Das  $-S-CH_2-S-$ -System in Verbindung **7c** lieferte zwei Signale (4.95, 5.05 ppm), deren Integralwert auf die Gegenwart von zwei Wasserstoffatomen hinwies. Dieses Phänomen kann auf geometrische Isomerie (*E*, *Z*) bezüglich der  $C=N$ -Doppelbindung in der Cyanimidodithiocarbonat-Gruppe zurückgeführt werden. (*E* bezieht sich in diesem Fall auf die Form, in der Tetrazolring in *anti*-Stellung zur Cyanogruppe steht. Die Ursache für die Stabilisierung zweier Isomere ist mit sterischen und elektronischen Faktoren zu erklären; vermutlich sind die Isopropylsubstitution am Cyanimidodithiokohlensäureester und am Tetrazolring dafür verantwortlich. Geometrische Isomerie ist schon früher bei anderen Cyanimidodithiocarbonaten festgestellt worden [11, 12].

Die biologischen Untersuchungen haben bestätigt, daß die ursprüngliche Vermutung, wonach Tetrazolderivate der Cyanimidodithiocarbonate Pestizidaktivität aufweisen sollten, richtig war. Die Verbindungen wurden als Fungizide, Herbizide und auch als Insektizide getestet. Die Ergebnisse zeigen eine eindeutige Wirkung gegen Pilze (Tabellen 1 und 2). Die biologische Aktivität wird sowohl durch den Rest R der Cyanimidodithiokohlensäure als auch durch die Substitution am Tetrazolin und Tetrazol beeinflusst.

Beide Verbindungsklassen (Tetrazoline und Tetrazole) sind gute Fungizide, ausgenommen zwei Derivate: Tetrazolin **5c** und Tetrazol **7b** waren wirkungslos. R' ist in beiden Fällen Isopropyl, der Substituent am Dithiokohlensäureester ist aber verschieden: Isopropyl bei Tetrazolin und Ethyl bei Tetrazol. Offensichtlich wird die biologische Aktivität durch den Typ des Bindungssystems zwischen dem Cyanimidodithiocarbonat und dem Heteroring beziehungsweise durch die Gruppe R stark beeinflusst.

**7d** (Tetrazol, R = Me, R' = Ch) hat sich als das wirkungsvollste Derivat erwiesen. Es ist noch in einer Konzentration von 50 mg/l gegen *Botrytis cinerea* wirksam; deshalb könnte diese Verbindung mit anderen bekannten Fungiziden konkurrieren, die Herstellungskosten wären jedoch ziemlich hoch.

## Experimentelles

Die  $^1H$ -NMR-Spektren wurden mit einem Varian EM 360A Spektrometer, die IR-Spektren mit einem Spektralphotometer des Typs Pye Unicam SP-2000 aufgenommen.

*1-Chlormethyl-4-isopropyl-tetrazolin-5-thion (3)*

18.3 g (0.13 mol) 1-Isopropyl-tetrazol-5-thiol (**1**) wird in 75 ml 30% igem Formalin suspendiert und zum Rückfluß erhitzt. Nachdem sich die Kristalle gelöst haben wird die Lösung noch 15 min lang gerührt und dann in die Kälte gestellt. Das Produkt bildet eine ölige Phase, die mit Chloroform extrahiert und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet wird. Das 1-Hydroxymethyl-4-isopropyl-tetrazolin-5-thion (**2**) wird aus der Lösung nach Filtrieren und Verdampfen des Lösungsmittels als Öl erhalten. Ausbeute: 20.9 g (92.4%). Dieses Produkt (0.12 mol) wird zu 100 ml (164.0 g; 1.38 mol) Thionylchlorid gegeben und eine Stunde lang zum Rückfluß erhitzt. Dann wird die Lösung eingedampft, Chloroform zugegeben und mit 1 M NaHCO<sub>3</sub> neutralisiert. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, dann filtriert und eingengt. Das Produkt wird chromatographiert (Kieselgel 60, 60 g, 0.063–0.2 mm Benzol-Hexan 1:1). Ausbeute: 15.2 g (66%) Öl; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): 1.65 (6H, d, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.5–5.1 (1H, m, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.0 (2H, s, N–CH<sub>2</sub>–Cl) ppm; IR (CCl<sub>4</sub>): 1360 cm<sup>-1</sup> (C=S).

*Cyanimidodithiokohlensäure-(S-methyl, S'-(4-isopropyl-5-thio-tetrazolin-1-yl)-methyl)-ester (5a)*

3.0 g (0.018 mol) Cyanimidodithiokohlensäure-methylester-kaliumsalz (**4**) wird in 25 ml Ethylmethylketon gelöst und der Lösung 2.9 g (0.015 mol) 1-Chlormethyl-4-isopropyl-tetrazolin-5-thion (**3**) in 25 ml Ethylmethylketon zugesetzt. Das Gemisch wird unter Rückfluß erhitzt, nach 2 h 45 min filtriert und das Filtrat eingengt. Den erhaltenen Rückstand nimmt man in Chloroform auf; das Salz wird mit Wasser ausgewaschen. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 60, 25 g, 0.063–0.2 mm). Das Produkt wird von der Säule zunächst mit Benzol-Hexan (1:1), dann mit Benzol eluiert. Ausbeute: 3.1 g (72%) Öl.

*Cyanimidodithiokohlensäure-(S-allyl, S'-(4-cyclohexyl-5-thio-tetrazolin-1-yl)-methyl)-ester (5e)*

Zu 20 ml Lösung von 1.9 g (0.01 mol) Cyanimidodithiokohlensäure-allylester-kaliumsalz (**4**) in Ethylmethylketon werden 2.3 g (0.01 mol) 1-Chlormethyl-4-cyclohexyl-tetrazolin-5-thion (**3**) in 20 ml Ethylmethylketon gegeben. Das Gemisch wird unter Rückfluß erhitzt, nach 19 h filtriert, das Filtrat eingengt, in Chloroform aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und nach Filtrieren durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 60, 20 g, 0.063–0.2 mm). Das Produkt wird mit Benzol-Hexan (4:6) eluiert. Ausbeute: 1.5 g (42%) Öl.

*Cyanimidodithiokohlensäure-(S-methyl, S'-(1-benzyl-tetrazol-5-yl)-thiomethyl)-ester (7f)*

2.0 g (0.011 mol) Cyanimidodithiokohlensäure-S-methyl, S'-chlormethylester (**6**) wird in 25 ml Aceton gelöst und in Gegenwart von 1.8 g (0.013 mol) wasserfreiem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei Raumtemperatur gerührt. Währenddessen werden 2.5 g (0.013 mol) 1-Benzyl-tetrazol-5-thiol (**1**), gelöst in 15 ml Aceton, zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 20 min lang bei 50 °C gerührt, filtriert, eingedampft und dann mit Chloroform und Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und eingengt. Kristallisation aus 10 ml Aceton/Ether/Hexan (~5:5:1) liefert 1.8 g (49%) weiße Kristalle.

**Dank**

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden von *Gábor Szalontai*, die IR-Spektren von *Zoltán Simon* aufgenommen. Die biologischen Untersuchungen wurden von *János Enisz* durchgeführt.

**Literatur**

- [1] Walek W, Pallas M, Steinke W, Kemter P, Kochmann W (1986) Ger (East) DD 241 256; Chem Abstr 107: P 59 042 w

- [2] Walek W, Pallas M, Fieseler C, Müller W, Parche EM, Kochmann W, Steinke W (1986) Ger (East) DD 241 204; Chem Abstr **107**: P 54 182 g
- [3] Walek W, Pallas M, Steinke W, Kochmann W, Schöppe G (1988) Ger (East) DD 256 693; Chem Abstr **111**: P 7422 h
- [4] Lippmann E, Reifegerste R (1975) Z Chem **15** (4): 146
- [5] L'abbé G, Vemeulen G, Flémal J, Toppet S (1976) J Org Chem **41** (10): 1875
- [6] Postovskii I.Ya, Nirenburg VL (1964) Zh Obshch Khim **34** (8): 2517
- [7] Sato S, Ono M, Sasaki N (1985) Jpn Kokai Tokkyo Koho JP 60 225 844; Chem Abstr **105**: P 52 151 f
- [8] Tóth J (1994) Doktorarbeit, Universität Veszprém, Ungarn
- [9] Wittenbrook LS, Smith GL, Timmons RJ (1973) J Org Chem **38** (3): 465
- [10] Földényi R (in Druck)
- [11] McCarty CG, Wieland DM (1969) Tetrahedron Lett 1787
- [12] Walek W, Preiß A, Dietzel S (1978) Z Chem **18** (4): 144

*Received February 24, 1995. Accepted March 3, 1995*