

HELMUT ZINNER und MANFRED PFEIFER

Derivate der Zucker-mercaptale, XXVI¹⁾**Triacyl- und 1-Chlor-diacyl-2-desoxy-D-ribofuranosen**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Rostock

(Eingegangen am 26. April 1961)

2-Desoxy-D-ribose-mercaptale lassen sich mit *p*-Toluylsäurechlorid in Pyridin bei tiefer Temperatur partiell zu 5-*p*-Toluyl-2-desoxy-D-ribose-mercaptalen acylieren. Die daraus durch Abspalten von Mercaptan erhaltene 5-*p*-Toluyl-2-desoxy-D-ribose wird mit *p*-Nitrobenzoylchlorid, *p*-Toluylsäurechlorid und mit Acetanhydrid zu 1.3.5-Triacyl-2-desoxy-D-ribofuranosen acyliert. Daraus gewinnt man durch Behandeln mit Chlorwasserstoff in Methylenchlorid 1-Chlor-3.5-diacyl-2-desoxy-D-ribofuranosen.

Acyl- sowie 1-Chlor-diacyl-Derivate der 2-Desoxy-D-ribofuranose sind nach mehreren Verfahren synthetisiert worden. M. HOFFER und Mitarbb.^{2,3)} gehen vom Methyl-2-desoxy-D-ribofuranosid aus, das durch Behandeln mit *p*-Toluylsäurechlorid oder *p*-Chlorbenzoylchlorid in 3.5-Di-*p*-toluyl- bzw. in 3.5-Bis-*[p*-chlorbenzoyl]-methyl-2-desoxy-D-ribofuranosid übergeführt wird, welche mit Chlorwasserstoff die 1-Chlor-3.5-di-*p*-toluyl- bzw. 1-Chlor-3.5-bis-*[p*-chlorbenzoyl]-2-desoxy-D-ribofuranose ergeben. Die Acylierung der 2-Desoxy-D-ribose mit Benzoylchlorid⁴⁾ oder mit Acetanhydrid⁵⁾ in der Hitze liefert ein Gemisch von Tribenzoyl- bzw. Triacetylderivaten der 2-Desoxyribofuranose und der 2-Desoxyribofuranose. Die Furanose- und Pyranoseverbindungen müssen dann durch fraktionierte Kristallisation voneinander getrennt werden, was aber wegen des begrenzten Kristallisationsvermögens der Verbindungen schwierig und zeitraubend ist. Bei einer von H. ZINNER und H. NIMZ angegebenen Methode zur Darstellung von Triacyl-2-desoxy-D-ribofuranosen geht man von den 2-Desoxy-D-ribose-mercaptalen aus⁶⁾. Sie werden zunächst mit Benzoylchlorid partiell zu 5-Benzoyl-2-desoxy-D-ribose-mercaptalen benzyliert, diese durch Abspalten von Mercaptan in die 5-Benzoyl-2-desoxy-D-ribose übergeführt, welche schließlich zur 1.3.5-Tribenzoyl-2-desoxy-D-ribofuranose benzyliert wird. Nach dieser Methode ist von R. K. NESS und H. G. FLETCHER⁷⁾ auch die 1.3.5-Tris-*[p*-nitrobenzoyl]-2-desoxy-D-ribofuranose dargestellt worden.

Da die *p*-Toluate von 2-Desoxy-D-ribose-Derivaten oft besser kristallisieren und beständiger sind als die entsprechenden Benzoate, untersuchten wir die Darstellung

1) XXV. Mitteil.: H. ZINNER und H. SCHMANDKE, Chem. Ber. 94, 1304 [1961].

2) M. HOFFER, R. DUSCHINSKY, J. J. FOX und N. JUNG, J. Amer. chem. Soc. 81, 4112 [1959].

3) M. HOFFER, Chem. Ber. 93, 2777 [1960].

4) H. ZINNER, H. NIMZ und E. WITTENBURG, Chem. Ber. 93, 340 [1960].

5) H. VENNER und H. ZINNER, Chem. Ber. 93, 137 [1960].

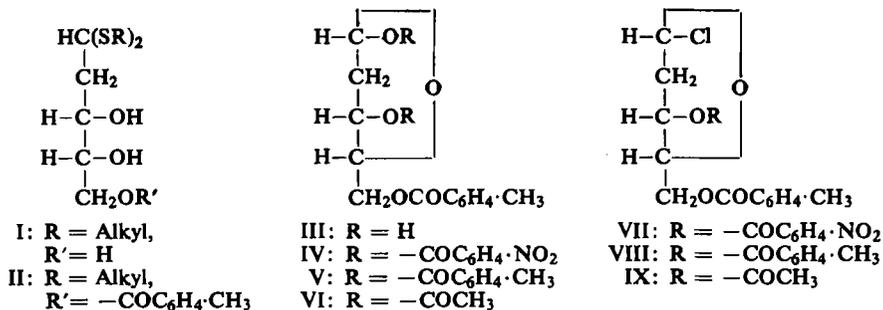
6) Chem. Ber. 91, 1657 [1958].

7) J. Amer. chem. Soc. 81, 4752 [1959]; 82, 3434 [1960].

der 5-*p*-Toluyyl-2-desoxy-D-ribose-mercaptale, die sich nach Abspaltung von Mercaptan nach der oben genannten Methode⁶⁾ in 1.3.5-Triacyl-2-desoxy-D-ribofuranosen überführen lassen.

Die 5-*p*-Toluyyl-2-desoxy-D-ribose-mercaptale (II) erhält man durch partielle Acylierung der 2-Desoxy-D-ribose-mercaptale (I) mit *p*-Toluylsäurechlorid in Pyridin bei -15° , wie es für die Darstellung der 5-Benzoyl-desoxyribose-mercaptale schon beschrieben wurde⁶⁾. Die *p*-Toluate II werden als gut kristallisierte, reine Verbindungen mit Ausbeuten von 52–65% d. Th. (siehe Tabelle) gewonnen. Sie lassen sich also mit besserer Ausbeute und auch leichter darstellen als die 5-Benzoyl-desoxyribose-mercaptale⁶⁾.

Der Strukturbeweis für die 5-*p*-Toluyyl-2-desoxy-D-ribose-mercaptale (II) läßt sich durch Oxydation mit Bleitetraacetat erbringen. Die Verbindungen werden durch 1 Mol. Tetraacetat zwischen den C-Atomen 3 und 4 gespalten. Dabei entstehen als Bruchstücke Malonaldehyd-semimercaptal und *p*-Toluyyl-glykolaldehyd, die chromatographisch auf acetyliertem Papier nachgewiesen werden⁸⁾.



Aus den 5-*p*-Toluyyl-2-desoxy-D-ribose-mercaptalen (II) läßt sich mit Quecksilber-(II)-chlorid sehr leicht Mercaptan abspalten. Man erhält dabei mit einer Ausbeute von 95% d. Th. die reine 5-*p*-Toluyyl-2-desoxy-D-ribose (III). Die Verbindung fällt zunächst als Sirup an und kristallisiert dann beim Stehenlassen vollkommen durch. Ein richtiges Umkristallisieren ist nicht möglich, weil die Verbindung aus allen Lösungsmitteln immer erst als Sirup ausfällt. Im Chromatogramm auf acetyliertem Papier ist die Verbindung einheitlich. Die kristallisierte Verbindung zeigt eine nach links gerichtete Mutarotation, sie kann daher als α -Verbindung angesehen werden. Zur Charakterisierung führten wir sie in ein gut kristallisiertes *p*-Nitrophenylhydrazon über.

Die 5-*p*-Toluyyl-2-desoxy-D-ribose (III) hat zwei freie Hydroxylgruppen, die sich acylieren lassen. Man erhält so Triacyl-2-desoxy-D-ribofuranosen (IV bis VI). Bei der Acylierung sind die Reaktionsbedingungen wichtig⁹⁾. Wenn man das kristallisierte *p*-Toluat III, das die α -Form ist, in ein Gemisch von Pyridin und Säurechlorid einträgt (Methode A), so entsteht hauptsächlich die α -Form der Triacyl-desoxyribo-

⁸⁾ Über diese Untersuchungen soll später ausführlicher berichtet werden.

⁹⁾ Auch bei der Acylierung der freien 2-Desoxy-D-ribose sind die Reaktionsbedingungen von großer Bedeutung¹⁰⁾.

¹⁰⁾ H. ZINNER und E. WITTENBURG, Chem. Ber. 94, 2072 [1961].

furanosen. In Pyridin stellt sich das Gleichgewicht zwischen α - und β -Form des *p*-Toluates III jedoch sehr schnell ein¹¹⁾. Es findet daher schon eine teilweise Umlagerung von α - in β -Verbindung statt, ehe die α -Verbindung acyliert wird. Auf Grund dessen erhält man bei der Acylierung der festen 5-*p*-Toluyl-2-desoxy-ribose neben der α -Triacylverbindung auch immer die β -Verbindung. Wenn man die Acylierung des Toluates III in der Weise durchführt, daß man III in Pyridin auflöst, bis zur Gleichgewichtseinstellung wartet und dann das Säurechlorid zufügt (Methode B), so geht die Ausbeute an α -Triacylverbindung zugunsten der β -Verbindung zurück.

Beim Acylieren des Toluates III mit *p*-Nitrobenzoylchlorid nach Methode A erhält man die 1.3-Bis-[*p*-nitrobenzoyl]-5-*p*-toluyl-2-desoxy- α -D-ribofuranose (IV) als reine, kristallisierte Verbindung mit einer Ausbeute von 56% d. Th. Nach Methode B beträgt die Ausbeute 41% d. Th. Durch Eindampfen der Mutterlauge und Umkristallisieren des Rückstandes aus Benzol/Äthanol gewinnt man die β -Form mit einer Ausbeute von 5% d. Th.

Die Umsetzung von III mit *p*-Toluylsäurechlorid liefert die kristallisierte 1.3.5-Tri-*p*-toluyl-2-desoxy- α -D-ribofuranose (V) mit einer Ausbeute von 36% nach Methode A und von 20% d. Th. nach Methode B. Wegen fehlenden Kristallisationsvermögens ist es hier nicht möglich, die reine β -Verbindung zu isolieren. Beim Eindampfen bleibt ein Sirup zurück, der eine spezif. Drehung von $+4.2^\circ$ in Chloroform zeigt. Die reine α -Verbindung V dreht $+77.1^\circ$.

Beim Acylieren von III mit Acetanhydrid in Pyridin spielt die Acylierungsmethode nur eine geringe Rolle, da die Acylierung mit Acetanhydrid relativ langsam verläuft und so genügend Zeit zur Einstellung des Gleichgewichtes zur Verfügung steht. Man erhält die 1.3-Diacetyl-5-*p*-toluyl-2-desoxy- α . β -D-ribofuranose (VI) als Sirup; die α - und die β -Komponente konnten wir nicht voneinander trennen. Der nach Methode A gewonnene Sirup zeigt eine spezif. Drehung von -8.3° , der nach Methode B erhaltene eine von -12.6° in Methanol.

In den Triacyl-2-desoxy-D-ribofuranosen (IV bis VI) läßt sich der Säurerest am C-Atom 1 erstaunlich leicht durch Chlor ersetzen. Am besten gelingt die Austauschreaktion durch Behandeln der Triacylverbindungen mit einer gesättigten Lösung von Chlorwasserstoff in Methylenchlorid. Dabei bilden sich die 1-Chlor-3.5-diacyl-2-desoxy-D-ribofuranosen schon innerhalb von 5–10 Min., was an der höchsten positiven optischen Drehung des Reaktionsgemisches zu erkennen ist. Läßt man längere Zeit stehen, so geht die Drehung wieder zurück, die Chlorverbindung verfärbt sich dabei unter Zersetzung. Die Ansätze müssen daher nach beendeter Reaktion möglichst schnell aufgearbeitet werden. Für die Darstellung der Chlorverbindungen ist es nicht notwendig, die reinen α -Triacyl-desoxyribofuranosen zur Umsetzung zu bringen; man kann auch die rohen Gemische aus α - und β -Verbindung einsetzen. Dadurch werden die Verluste vermieden, die bei der Trennung der Isomeren auftreten. Die Ausbeute an Chlorverbindung ist beim Einsatz des rohen Gemisches nur wenig tiefer, als wenn man die reine α -Verbindung einsetzt.

¹¹⁾ In reinem Pyridin ist die Mutarotation nach 30 Min. beendet; bei Gegenwart von Pyridin-hydrochlorid, das sich während der Acylierungsreaktion bildet, findet die Umlagerung der α - in die β -Form noch wesentlich schneller statt.

Die 1-Chlor-3-[*p*-nitrobenzoyl]-5-*p*-toluyl-2-desoxy-*D*-ribofuranose (VII) erhält man als reines, amorphes Pulver, das sehr feuchtigkeitsempfindlich ist und sich beim Lagern schnell unter Abgabe von Chlorwasserstoff zersetzt. Die von M. HOFFER³⁾ schon auf anderem Wege dargestellte 1-Chlor-3.5-di-*p*-toluyl-2-desoxy-*D*-ribofuranose (VIII) ist eine sehr gut kristallisierende, in festem Zustand beständige Verbindung, die sich im Vakuumexsikkator über Kaliumhydroxyd längere Zeit unzersetzt aufbewahren läßt. In Lösung zersetzt sich die Verbindung jedoch nach kurzer Zeit. Sehr unbeständig ist die 1-Chlor-3-acetyl-5-*p*-toluyl-2-desoxy-*D*-ribofuranose (IX); sie zersetzt sich schon teilweise während des Aufarbeitens und kann nur als unreiner Sirup gewonnen werden.

Wegen der starken spezif. Drehungen nach rechts kann angenommen werden, daß die Chlorverbindungen VII bis IX der α -Reihe angehören.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

5-p-Toluyl-2-desoxy-D-ribose-mercaptale (II): Eine Lösung von 0.01 Mol eines *2-Desoxy-D-ribose-mercaptals*¹²⁾ in 30 ccm Pyridin wird bei -15° unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 1.4 ccm *p-Toluylsäurechlorid* in 5 ccm Pyridin versetzt. Dann rührt man noch 4 Stdn. bei -15° , läßt 16 Stdn. bei 20° stehen, gießt in 400 ccm eiskalte, 10-proz. Essigsäure und läßt bei 0° zur Kristallisation stehen. Das Rohprodukt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und umkristallisiert. Man erhält Nadeln, einzelne Vertreter zeigt die Tabelle.

5-*p*-Toluyl-2-desoxy-*D*-ribose-mercaptale

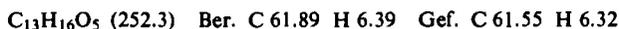
<i>p</i> -Toluat des	umkrist. aus	Ausb. in %	Schmp. °C	$[\alpha]_D^{20}$ in Methanol	Formel (Mol.-Gew.)	Analyse C H
Dimethyl- mercaptals	Aceton u. Petroläther	52	101.5	$+1.3^\circ$ ($c = 1.45$)	$C_{15}H_{22}O_4S_2$ (330.5)	Ber. 54.51 6.71 Gef. 54.58 6.29
Diäthyl- mercaptals	Methanol u. Wasser	56	83	-4.0° ($c = 3.67$)	$C_{17}H_{26}O_4S_2$ (358.5)	Ber. 56.95 7.31 Gef. 57.15 7.73
Di- <i>n</i> -propyl- mercaptals	Äthanol u. Wasser	65	82	$+1.2^\circ$ ($c = 2.70$)	$C_{19}H_{30}O_4S_2$ (386.6)	Ber. 59.03 7.82 Gef. 59.37 7.54
Diisopropyl- mercaptals	Petroläther	59	87	-24.2° ($c = 3.16$)	$C_{19}H_{30}O_4S_2$ (386.6)	Ber. 59.03 7.82 Gef. 59.39 7.82
Di- <i>n</i> -butyl- mercaptals	Petroläther	52	86	-4.0° ($c = 1.54$)	$C_{21}H_{34}O_4S_2$ (414.6)	Ber. 60.84 8.27 Gef. 60.69 8.24
Diisobutyl- mercaptals	Petroläther	60	100	$+6.6^\circ$ ($c = 3.02$)	$C_{21}H_{34}O_4S_2$ (414.6)	Ber. 60.84 8.27 Gef. 60.88 8.04

5-p-Toluyl-2-desoxy-D-ribose (III): Man rührt eine Lösung von 0.01 Mol eines *5-p-Toluyl-2-desoxy-D-ribose-mercaptals* in 40 ccm Aceton 3 Stdn. bei 20° mit 5.0 g gelbem Quecksilberoxyd, 3.0 g Quecksilber(II)-chlorid und 2.5 ccm Wasser und arbeitet auf, wie früher für die Darstellung der 5-Trityl-lyxose beschrieben¹³⁾. Der erhaltene Sirup kristallisiert beim Stehenlassen im Exsikkator nach einigen Tagen. Ausb. 2.4 g (95% d. Th.), Schmp. $74-75^\circ$, $[\alpha]_D^{20}$: $+25.7^\circ$ (nach 5 Min.) $\rightarrow +15.1^\circ$ (nach 30 Min., $c = 1.95$, in Pyridin). Die Verbindung ist

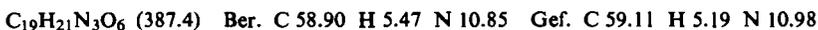
¹²⁾ H. ZINNER, H. NIMZ und H. VENNER, Chem. Ber. 90, 2696 [1957].

¹³⁾ H. ZINNER, H. BRANDNER und G. REMBARZ, Chem. Ber. 89, 800 [1956].

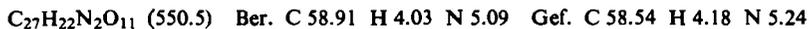
chromatographisch einheitlich, sie zeigt einen R_F -Wert von 0.68. Die Chromatographie wurde im aufsteigenden Verfahren mit dem Papier „Schleicher & Schüll 2043 b“ acetyliert bei 20° mit dem Lösungsmittelgemisch Butylacetat/Pyridin/Wasser (1:5:10) durchgeführt. Entwickelt wurde durch Besprühen mit 2*n* NaOCH₃ in Methanol und Trocknen bei 125°¹⁰.



p-Nitrophenylhydrazon: Man kocht 0.50 g (0.002 Mol) *III* und 0.32 g (0.002 Mol) *p*-Nitrophenylhydrazin 60 Min. in 10 ccm Methanol, filtriert, versetzt bis zur Trübung mit Wasser, läßt das Rohprodukt auskristallisieren und kristallisiert aus Methanol/Wasser um. Ausb. 0.43 g (55% d. Th.), gelbe Blättchen, Schmp. 149°, $[\alpha]_D^{20}$: +1.0° ($c = 1.50$, in Methanol).



1.3-Bis-[*p*-nitrobenzoyl]-5-*p*-toluyl-2-desoxy- α -*D*-ribofuranose (*IV*): Zu einer Mischung von 5.5 g *p*-Nitrobenzoylchlorid und 25 ccm Pyridin gibt man bei 20° unter Rühren in mehreren Anteilen 2.52 g (0.01 Mol) kristallisierte *III*, rührt weitere 6 Stdn. bei 20°, fügt zum Zersetzen des überschüssigen Nitrobenzoylchlorides 15 ccm einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung hinzu, erwärmt 30 Min. auf 35°, kühlt ab, gießt in 600 ccm Eiswasser, saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet im Vakuumexsikkator. Das Rohprodukt, das die α - und die β -Verbindung enthält, wird in wenig Aceton gelöst und die Lösung mit Isopropylalkohol versetzt. Beim Stehenlassen kristallisiert die reine α -Verbindung aus. Ausb. 3.08 g (56% d. Th.), sechseckige Tafeln, Schmp. 157°, $[\alpha]_D^{20}$: +79.5° ($c = 2.44$, in Chlf.).



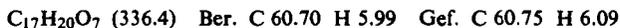
1.3-Bis-[*p*-nitrobenzoyl]-5-*p*-toluyl-2-desoxy- β -*D*-ribofuranose: Die Mutterlauge vorstehender α -Verbindung dampft man i. Vak. zu einem Sirup ein, löst diesen in wenig warmem Benzol und fügt bis zur Trübung Methanol hinzu. Das auskristallisierende Rohprodukt wird noch einige Male aus Benzol/Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.30 g (5% d. Th.), Säulen, Schmp. 129 bis 130°, $[\alpha]_D^{20}$: -46.0° ($c = 1.82$, in Chlf.).



1.3.5-Tri-*p*-toluyl-2-desoxy- α -*D*-ribofuranose (*V*): Man trägt 2.52 g kristallisierte *III* in ein Gemisch von 60 ccm Pyridin und 4.2 ccm *p*-Toluylsäurechlorid ein und behandelt weiter, wie zuvor angegeben. Nach dem Eingießen in Eiswasser extrahiert man dreimal mit je 30 ccm Chloroform, wäscht die vereinigten Extrakte mit Lösungen von Kaliumhydrogensulfat und Natriumhydrogencarbonat sowie mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat, dampft i. Vak. zu einem Sirup ein und löst diesen in etwa 50 ccm Isopropylalkohol. Beim Stehenlassen kristallisiert das Rohprodukt aus, das mehrmals aus Isopropylalkohol umkristallisiert wird. Ausb. 1.76 g (36% d. Th.), Nadeln, Schmp. 119.5°, $[\alpha]_D^{20}$: +77.1° ($c = 1.38$, in Chlf.).

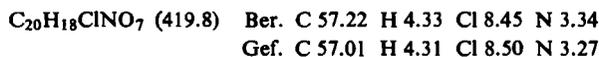


1.3-Diacetyl-5-*p*-toluyl-2-desoxy- α , β -*D*-ribofuranose (*VI*): Man trägt 2.52 g kristallisierte *III* in ein Gemisch von 25 ccm Pyridin und 5 ccm Acetanhydrid ein, läßt 20 Stdn. bei 20° stehen, gießt in 75 ccm Eiswasser, läßt 5 Stdn. stehen, extrahiert dreimal mit je 30 ccm Chloroform, wäscht die vereinigten Extrakte, wie zuvor angegeben, trocknet mit Natriumsulfat und dampft i. Vak. zu einem Sirup ein. Diesen löst man in Methanol, schüttelt die Lösung mit Aktivkohle, filtriert und dampft wieder i. Vak. ein. Ausb. 3.12 g (93% d. Th.), Sirup, $[\alpha]_D^{20}$: -8.3° ($c = 2.91$, in Methanol).



1-Chlor-3-[*p*-nitrobenzoyl]-5-*p*-toluyl-2-desoxy- α -*D*-ribofuranose (*VII*): 1.10 g (0.002 Mol) *IV* werden bei 20° 10 Min. mit 20 ccm einer Lösung von Chlorwasserstoff in Methylenchlorid

(bei 10° gesättigt) geschüttelt. Dann kühlt man auf 0° ab, filtriert die ausgefallene *p*-Nitrobenzoesäure (0.32 g = 96% d. Th.) ab, engt das Filtrat unter Feuchtigkeitsausschluß bei einer Badtemp. von 20° in einem guten Vak. möglichst schnell zu einem Sirup ein, nimmt diesen in 10 ccm Benzol auf, engt i. Vak. ein, nimmt in 10 ccm Benzol auf und dampft erneut ein, zuletzt i. Hochvak. Man erhält so ein amorphes, farbloses Pulver. Ausb. 0.80 g (95% d. Th.), $[\alpha]_D^{25}$: +90.0° ($c = 2.25$, in Methylenchlorid).



1-Chlor-3.5-p-toluy-2-desoxy- α -D-ribofuranose (VIII): Man löst 0.98 g (0.002 Mol) *V* in 25 ccm einer Lösung von *Chlorwasserstoff* in Methylenchlorid, läßt 10 Min. bei 20° stehen, dampft bei 20° Badtemp. i. Vak. ein, nimmt den Rückstand in 10 ccm Benzol auf, dampft erneut ein, löst den Rückstand in warmem Benzol, fügt bis zur Trübung Petroläther hinzu und läßt im Eisschrank auskristallisieren. Ausb. 0.62 g (80% d. Th.), Schmp. 109°, $[\alpha]_D^{25}$: +110.1° ($c = 2.04$, in Dimethylformamid). Lit.³⁾: Schmp. 109°, $[\alpha]_D^{25}$: +108° ($c = 1$, in Dimethylformamid).

1-Chlor-3-acetyl-5-p-toluy-2-desoxy-D-ribofuranose (IX): Man löst 0.67 g (0.002 Mol) *VI* in 10 ccm einer Lösung von *Chlorwasserstoff* in Methylenchlorid, läßt 5 Min. stehen, dampft möglichst schnell i. Vak. ein, nimmt den Sirup in Benzol auf, dampft ein, nimmt in Äther auf, dampft erneut ein und trocknet i. Hochvak. Ausb. 0.60 g (96% d. Th.), $[\alpha]_D^{25}$: +20.2° ($c = 3.30$, in Methylenchlorid). Die Verbindung ist nicht rein.

IVAR UGI und FERDINAND BODESHEIM

Isonitrile, VIII¹⁾

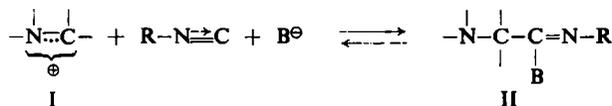
Umsetzung von Isonitrilen mit Hydrazonen und Stickstoffwasserstoffsäure

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 11. April 1961)

Azine und Acylhydrazone von Aldehyden und Ketonen reagieren mit Isonitrilen und Stickstoffwasserstoffsäure unter Bildung von 1.5-disubstituierten Tetrazolen.

Die α -Addition von Immoniumionen (I) und nucleophilen Agentien (B^\ominus) an Isonitrile, der sich Sekundärreaktionen des Adduktes II anschließen, stellt eine variationsfähige Synthese für α -Aminocarbonsäure-Derivate dar²⁾.



¹⁾ VII. Mittell.: I. UGI und U. FETZER, Chem. Ber. 94, 2239 [1961].

²⁾ I. UGI und C. STEINBRÜCKNER, a) Angew. Chem. 72, 267 [1960]; b) Chem. Ber. 94, 734 [1961].