

- [10] V. GEORGIAN, J. F. KERWIN, M. E. WOLFF & F. F. OWINGS, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 3594 (1962).
- [11] E. ALTENBURGER, H. WEHRLI & K. SCHAFFNER, *Helv.* **48** (1965), in Vorbereitung.
- [12] Vgl. z. B. G. SNATZKE & D. BECHER, *Tetrahedron* **20**, 1921 (1964).
- [13] A. E. LIPPMAN, E. W. FOLTZ & C. DJERASSI, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 4364 (1955); H. WEHRLI, M. S. HELLER, K. SCHAFFNER & O. JEGER, *Helv.* **44**, 2162 (1961); P. CRABBÉ, M. PÉREZ & G. VERA, *Canad. J. Chemistry* **41**, 156 (1963).
- [14] K. KOCSIS, Diss. ETH, Zürich 1961.
- [15] W. B. WHALLEY, *Chemistry & Ind.* **1962**, 1024.
- [16] C. DJERASSI, R. RINIKER & B. RINIKER, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 6377 (1956).
- [17] A. E. GILLAM & T. F. WEST, *J. chem. Soc.* **1945**, 95.
- [18] Vgl. R. WENGER, K. SCHAFFNER & O. JEGER, *Chimia* **18**, 180 (1964).
- [19] J. FREI, C. GANTER, D. KÄGI, K. KOCSIS, M. MILJKOVIĆ, A. SIEWINSKI, R. WENGER, K. SCHAFFNER & O. JEGER, *Helv.* **48** (1965), in Vorbereitung.
- [20] H. DUTLER, C. GANTER, H. RYF, E. C. UTZINGER, K. WEINBERG, K. SCHAFFNER, D. ARIGONI & O. JEGER, *Helv.* **45**, 2346 (1962).
- [21] K. WEINBERG, E. C. UTZINGER, D. ARIGONI & O. JEGER, *Helv.* **43**, 236 (1960).
- [22] C. GANTER, F. GREUTER, D. KÄGI, K. SCHAFFNER & O. JEGER, *Helv.* **47**, 627 (1964).
- [23] D. H. R. BARTON, P. DE MAYO & M. SHAFIQ, *Proc. chem. Soc.* **1957**, 205; *J. chem. Soc.* **1958**, 140; D. ARIGONI, H. BOSSHARD, H. BRUDERER, G. BÜCHI, O. JEGER & L. J. KREBAUM, *Helv.* **40**, 1732 (1957).
- [24] R. H. EASTMAN, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 4115 (1954).
- [25] R. B. BATES, G. BÜCHI, T. MATSUURA & R. R. SHAFER, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 2327 (1960).
- [26] E. J. COREY & H. J. BURKE, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 174 (1956).
- [27] C. DJERASSI, *Proc. chem. Soc.* **1964**, 314.
- [28] C. DJERASSI, R. RECORDS, E. BUNNENBERG, K. MISLOW & A. MOSCOWITZ, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 870 (1962).
- [29] D. H. R. BARTON, J. F. MCGHIE & M. ROSENBERGER, *J. chem. Soc.* **1961**, 1215.
- [30] Vgl. z. B. M. PESTEMER & D. BRÜCK in HOUBEN-WEYL, *Methoden der organischen Chemie*, III, Teil 2, S. 593. Ed.: E. MÜLLER, THIEME-Verlag, Stuttgart (1955).
- [31] R. C. COOKSON & S. H. DANDEGAONKER, *J. chem. Soc.* **1955**, 1651.
- [32] M. T. DAVIES & V. PETROW, *Tetrahedron* **19**, 1771 (1963).
- [33] C. DJERASSI, W. KLYNE, T. NORIN, G. OHLOFF & E. KLEIN, *Tetrahedron* **21**, 163 (1965).

40. Umwandlung eines Betacyans in ein Betaxanthin Synthese von Indicaxanthin aus Betanin¹⁾

von H. Wyler, M. E. Wilcox und André S. Dreiding

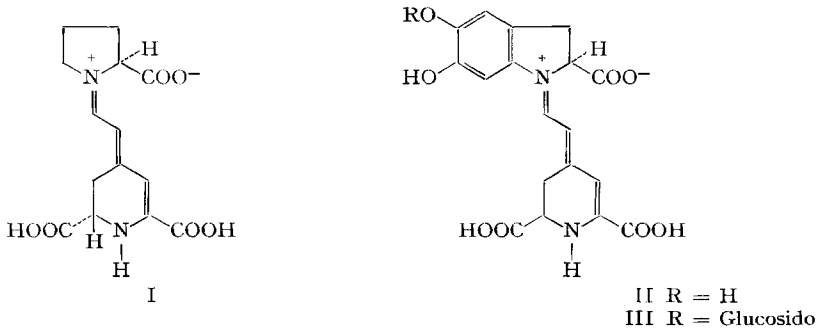
(13. I. 65)

Vor kurzem haben PIATELLI, MINALE & PROTA [1] in einer schönen Arbeit die Isolierung des Pigments *Indicaxanthin*²⁾ aus der gelben Kaktusfrucht von *Opuntia ficus indica* MILL. beschrieben. Es gelang ihnen auch, durch Abbau und einen Vergleich des Protonenresonanzspektrums mit demjenigen des *Betanidins* für *Indicaxanthin* die Struktur I abzuleiten. Damit wurde zum ersten Male ein Vertreter jener gelben

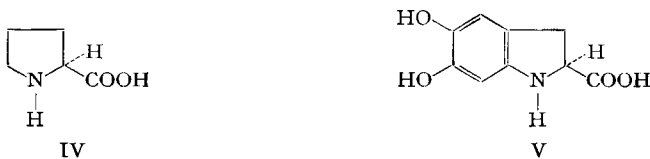
¹⁾ Von A.S.D. im Rahmen von 2 Vorträgen an der Universität Göttingen und am «Symposium on Recent Advances of Plant Phenolics» in New Delhi am 24. 9. und 5. 10. 64 bekannt gegeben.

²⁾ Dieser für gewisse Kaktusarten charakteristische gelbe Farbstoff wurde bisher nur analytisch erkannt [3] [4] [5] und nach seiner elektrophoretischen Wanderungstendenz als *Betaxanthin-1,7* bezeichnet.

Pigmentgruppe erfasst, die wir als *Betaxanthine* [2] [3] bezeichnet haben. Die Betaxanthine bestimmen bekanntlich [4] [5] [3] [2] neben den roten *Betacyanen* den chymochromen Farbapparat der meisten Centrospermenfamilien³⁾, in denen sie den Platz der bei anderen Pflanzen üblichen Anthocyane einnehmen.



Interessanterweise besitzt das Indicaxanthin dasselbe 1,7-Diaza-heptamethinium-System⁴⁾ wie Betanidin (II), der Grundkörper der Betacyane [2] [3] [6]. Der Farbunterschied scheint hauptsächlich an einem der beiden Auxochrome zu liegen, welche am N-1 haften: Die Ersetzung des Dihydroxyphenylen-Restes durch $(\text{CH}_2)_2$ bringt eine Farbverschiebung von rot nach gelb mit sich. Funktionell ausgedrückt unterscheidet sich das Indicaxanthin (I) von Betanidin (II) in der Natur des terminal gebundenen Basenrestes, nämlich S-Prolin (IV) in einem und 5,6-Dihydroxy-2,3-dihydroindol-2S-carbonsäure (V) im anderen Falle.



Wir haben gefunden, dass sich diese Basenreste tatsächlich gegeneinander austauschen lassen; es ist nun möglich, Betacyane und Betaxanthine ineinander umzuwandeln: Bei der Behandlung von Betanin (III) mit einem grossen Überschuss an S-Prolin entstand Indicaxanthin (I). Das elektrophoretisch gereinigte und kristallisierte, rot-orange Produkt zeigte Eigenschaften (siehe experimenteller Teil), welche mit den für das Naturprodukt beschriebenen [1] im wesentlichen übereinstimmen.

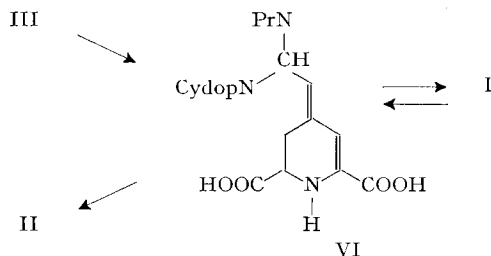
Die Basenaustausch-Reaktion liess sich auch in umgekehrter Richtung realisieren: Das synthetische Indicaxanthin (I) wurde durch einen Überschuss von 5,6-Dihydroxy-2,3-dihydroindol-2S-carbonsäure (V)⁵⁾ zu 90% in ein Gemisch von 85% Beta-

³⁾ Chenopodiaceen, Amarantaceen, Phytolaccaceen, Stegnospermeaceen, Nyctaginaceen, Aizoaceen, Basellaceen, Portulaccaceen, Cactaceen, Didieraceen.

⁴⁾ Nach einer umfassenden Nomenklatur für konjugierte Chromophore nennen wir eine Kette von fünf trigonalen Kohlenstoffatomen mit zwei halbpositiv geladenen trigonalen Stickstoffatomen an beiden Enden ein 1,7-Diaza-heptamethinium-System. Der Nomenklaturvorschlag wird an anderer Stelle genauer beschrieben werden.

⁵⁾ Wir schlagen vor, diese interessante Aminosäure V Cyclodopa zu nennen. Im Formelbild ist sie dementsprechend mit «CydopNH» abgekürzt.

nidin (II) und 15% Isobetanidin zurückverwandelt. Bei gleicher Behandlung eines aus der Kaktusfeige isolierten Rohpräparates von Indicaxanthin konnten wir ebenfalls die Bildung von Betanidin nachweisen. In diesem Falle war 12% Isobetanidin vorhanden. Es scheint, dass im Verlaufe des Austausches eine geringe Epimerisierung am chiralen Zentrum des Dihydropyridinringes stattfand.

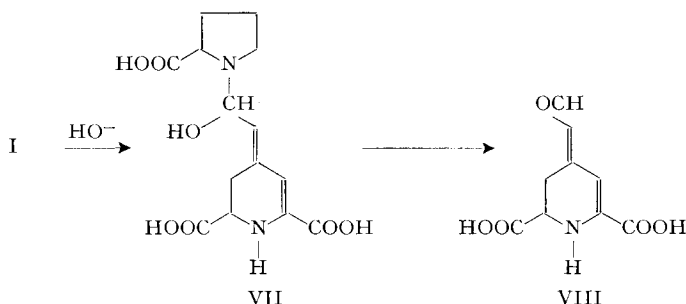


PrNH = IV, CydopNH = V⁵) oder dessen Glucosid

Diese Experimente bestätigen die von PIATELLI, MINALE & PROTA [1] abgeleitete Struktur des Indicaxanthins (I).

Die hier verwendete Basenaustausch-Reaktion war an einfacheren 1, ω -Diazapoly-methinium-Systemen schon von ZINCKE & WÜRCKER [7] beobachtet worden (siehe auch KÖNIG & REGNER [8]). Neuerdings ist sie von MALHOTRA & WHITING [9] wieder aufgegriffen und insbesondere von SCHEIBE & JUTZ [10] mit Erfolg gebraucht und genau diskutiert worden. Nach Ansicht der letztgenannten Autoren wird die schwächere Base von der stärkeren verdrängt. Unsere Resultate zeigen, dass unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes das Gleichgewicht auch in umgekehrter Richtung verschoben werden kann.

Auch die alkalische Hydrolyse von 1, ω -Diazapoly-methinium-Verbindungen zu ω -Aminopolyenalen (1-Oxa- ω -aza-poly-methin) kann als Basenaustausch angesehen werden, wobei die Hydroxylgruppe ein Amin verdrängt. Es ist nicht ausgeschlossen, dass in unseren wässrig alkalischen Reaktionslösungen auch diese Reaktion eine Rolle spielt. Die als Zwischenprodukt vielleicht nur in ganz kleiner Konzentration auftre-



tende Amino-aldehydo-dicarbonsäure VIII würde dann von überschüssigem Amin an der Aldehydcarbonylgruppe wieder angegriffen werden.

Dieser Aldehyd VIII ist bisher noch nicht isoliert worden. Wir halten es für möglich, dass er in der Biogenese der Betacyane und Betaxanthine eine Schlüsselfunktion inne hat und dass er eigentlich der für die oben erwähnten Centrospermenfamilien

charakteristische Körper ist. Deshalb möchten wir für ihn den Trivialnamen «*Betalaminsäure*» vorschlagen.

Da alle bisher aufgefundenen Bethaxanthine in ihren elektrophoretischen Wanderungseigenschaften und in ihren Elektronenspektren sehr ähnlich sind, liegt die Annahme nahe, dass ihnen allen ein ähnliches chromophores System zugrunde liegt und dass sie einfach Enaminiums Salze der Betalaminsäure (VIII) mit verschiedenen Aminosäuren darstellen. Tatsächlich haben einige im Mikromaßstab ausgeführte Austauschreaktionen von Betanin mit verschiedenen Aminosäuren zu Betaxanthin-ähnlichen Farbstoffen geführt, welche elektrophoretisch charakterisiert wurden, deren Existenz in der Natur jedoch noch eines Nachweises bedarf [11].

Im Zusammenhang mit der vermuteten [2] biochemischen Verknüpfung der Betacyane und Betaxanthine mit den Anthocyanen wird die Aufklärung der Biosynthese der Betalaminsäure (VIII) und seiner Enaminiumderivate, dem Betanidin [6] [12] oder einem Betaxanthin, von besonderem Interesse sein.

Diese Arbeit wurde vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG unterstützt. Wir danken auch der Firma F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co. AG, Basel, für eine Unterstützung, insbesondere auch für die Isolierung des hier gebrauchten Betanins.

Experimenteller Teil⁶⁾

Indicaxanthin aus Betanin. Im Hochvakuum (0,007 Torr) wurden 10 ml durch Gefrieren und Auftauen im Hochvakuum entgastes 0,6N NH₄OH zu 130 mg Betanin-pyridiniumsalz (ca. 0,19 mMol) und 400 mg L-Prolin (3,47 mMol) destilliert. Die tief violette Lösung verfärbte sich bald weinrot und später gelbbraun. Nach 1 Std. entfernte man das Lösungsmittel im Hochvakuum, löste den braunen Rückstand in 10 ml 0,05M Pyridiniumformiat und brachte die Lösung auf eine Elektrophoresensäule⁷⁾ (2,6×80 cm, ca. 100 g WHATMAN-Papierpulver). Nach 14 Std. bei 1000 V und 55 mA war die Front der gelben Indicaxanthin-Zone (14 cm) um 59,5 cm nach unten gegen die Anode gewandert (E_B = 1,63)⁸⁾. Ihr folgten die Betaninzone (9,5 cm, E_B = 1,0)⁸⁾, deren rückwärtiger Teil von einer gelben Zone überlagert war, und weiter hinten eine dritte, schwach gelbe Zone (6 cm, E_B = 0,43)⁸⁾. Die Indicaxanthin-Fraktion (72 ml Puffereluat) wurde durch eine Säule von 5 ml Dowex 50 W×2, H⁺-Form (0,7×13 cm) passiert und mit 180 ml Wasser nachgewaschen. Im Rotationsverdampfer eingedampft hinterliess diese Fraktion einen gelb-orangen Belag. Zugabe von 2 ml Alkohol und Kratzen mit dem Spatel führte von anfänglichen einzelnen Kristallisationsstreifen aus zu allmählich durchgehender Kristallisation. Das filtrierte und getrocknete Material wog 25 mg (ca. 40% d. Th.), Smp. z. T. bei 153–167°, gelb zerfließend, wobei dunkelbraune, bis 250° unschmelzbare Partikel zurückbleiben. Die Analysenproben, im Hochvakuum über P₂O₅ getrocknet, erlitten Gewichtsverluste von 2,27–2,67%.

C ₁₄ H ₁₆ O ₆ N ₂	Ber. C 54,54	H 5,23	N 9,09%
C ₁₄ H ₁₆ O ₆ N ₂ + 0,214H ₂ O	Ber. „ 53,86	„ 5,32	„ 8,98%
	Gef. „ 53,86	„ 5,64	„ 9,18%

Spezifisches Drehvermögen $[\alpha]_D = +189,6^\circ$ ($c = 0,0422$, Wasser). (Die Abweichung dieses Wertes vom Literaturwert (+394° [1]) dürfte zu einem Teil auf eine Epimerisierung zurückzu-

⁶⁾ Allgemeine Bemerkungen über Smp., IR. und NMR. vgl. [13]. Die Elementaranalysen und IR.-Spektren stammen aus dem Mikrolaboratorium dieses Institutes (Leitung H. FROHOFER).

⁷⁾ Bei Gebrauch von frischem Papierpulver traten aus einem noch nicht näher erforschten Grunde erhebliche Verluste an Produkt auf; diese liessen sich vermeiden, wenn die Säule zuvor mit einer wässrigen Lösung von Komplexon III (0,01 M) und anschliessend mit Pufferlösung gewaschen worden war.

⁸⁾ E_B = Wanderungsdistanz rel. zu Betanin; hier wurden die Abstände der Zonenfronten gemessen. Diese E_B-Werte sind nicht ganz vergleichbar mit den Werten, welche durch Papierstreifen-Elektrophorese erhalten wurden. In einer früheren analytischen Übersicht [3] haben wir den E_B-Wert dieses Pigmentes als etwa 1,7 angegeben.

führen sein (siehe unten.) – UV. (Wasser): λ_{max} 483 (62000), 296–298 (2640), 260 (7600) nm (ϵ). – IR. (KBr): ν_{max} 3322, 2933, 1724 (1709 infl.), 1629, 1524, 1410, 1359, 1328, 1212 (breit), 1170, 1085, 1024, 984, 964, 870 cm^{-1} . – NMR. (CF_3COOH)⁹⁾: 8,61/*D* (*J* = 12,5), 1 Pr (H7); 6,63/*S*, 1 Pr (H14); 6,33/*D* (*J* = 12,5), 1 Pr (H8); 5,05/*M*, 1 Pr (H5); 4,68/*M*, 1 Pr (H11); 3,97/*M*, 2 Pr (2×H5); 3,43/*M*, 2 Pr (2×H10); 2,53/*M*, 4 Pr (2×H3 und 2×H4)¹⁰⁾.

Papierelektrophorese pH 4,5 (0,05 M Pyridiniumformiat): $E_B = 1,68$ [3]. Papierchromatogramm pH 4,5 (0,05 M Pyridiniumformiat): $R_B = 1,09$ [3].

Umwandlung von synthetischem Indicaxanthin in Betanidin. Eine Lösung von 20 mg *N*-Acetyl-5,6-diacetoxy-2,3-dihydroindol-2*S*-carbonsäure-methylester¹¹⁾ in 0,5 ml Methanol und 3 ml konz. $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ 1:1 wurde durch Gefrieren und Auftauen im Hochvakuum entgast, im geschlossenen Rohr während 5 Std. auf 98° erhitzt und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Zum Rückstand fügte man 1,94 mg Indicaxanthin und destillierte 3 ml von im Hochvakuum entgastem 0,6 N NH_4OH hinzu. Nach 1 Std. bei Zimmertemperatur dampfte man die Lösung im Hochvakuum zur Trockne ein und unterwarf den Rückstand einer elektrophoretischen Kontrolle in 0,05 M Pyridiniumformiat. Nach 2 Std. bei 440 V auf WHATMAN-Nr. 1-Papier (6,6×28 cm) trennte sich das Material in eine Betanidin- und eine langsamer wandernde Isobetanidin-Zone. Diese wurden ausgeschnitten, mit Puffer eluiert und die Lösungen auf gleiche Volumina (5 ml) gebracht. Die OD-Werte der Eluate bei 540 nm gaben das Mass der Anteile Betanidin und Isobetanidin im Gemisch:

Zone bei $E_B = 1,03$ (Betanidin):	OD = 0,448	85,2%
Zone bei $E_B = 0,93$ (Isobetanidin):	OD = 0,078	14,8%
	0,526	100%

Umwandlung von natürlichem Indicaxanthin in Betanidin. Das Indicaxanthin wurde nach PIATELLI, PROTA & MINALE [1] aus Kaktusfrüchten isoliert und an einer Papierkolonne (83×2,6 cm, 100 g WHATMAN-Papierpulver⁷⁾, 0,05 M Pyridiniumformiat) durch Elektrophorese (1000 V, 16 Std.) gereinigt. Von den zwei beobachteten gelben Zonen wurde die schneller zur Anode wandernde, intensiver gefärbte durch Elution gesammelt und durch eine kleine Säule Dowex 50 W × 2 passiert. Die eingedampfte Lösung hinterliess einen orangegelben Rückstand, der beim Verreiben mit Äthylalkohol fein kristallisierte. Smp. unter dem Mikroskop: z. T. bei 168–175°, gelb zerfliessend, unter Zurücklassung brauner, unschmelzbarer Partikel; im Smp.-Röhrchen beobachtet man bei 165–170° Bräunung und Ausbreitung des Materials nach oben (wie Aufschäumen), ohne Schmelzen. Auf Grund unserer Beobachtung scheint der Smp. nicht charakteristisch für die Reinheit der Substanz zu sein. $[\alpha]_D^{20} = +209^\circ$ ($c = 0,0462$, Wasser). UV.: λ_{max} 483 (39810), 463 (Schulter), 300 (1622), 260 (5012) nm (ϵ). – Papierelektrophorese: 1 Fleck, $E_B = 1,68$ (0,05 M Pyridiniumformiat). Papierchromatogramm: 1 Fleck, $R_B = 1,12$ (0,05 M Pyridiniumformiat).

Dem gleichen Ansatz folgend, wie beim synthetischen Indicaxanthin beschrieben, wurden 2 mg des Pigments mit 5,6-Dihydroxy-2,3-dihydroindol-2*S*-carbonsäure in 0,6 N NH_4OH 1½ Std. der Reaktion überlassen. Die anfangs gelbe Lösung verfärbte sich blauviolett. Die Prüfung des Produktes durch Elektrophorese und Chromatographie auf Papierstreifen in Pyridiniumformiatpuffer ergab eine Betanidin- (88%) und eine schwache Isobetanidin-Zone (12%).

SUMMARY

When *betanin* (III) was treated with *S*-proline (IV), a base exchange took place which produced *indicaxanthin* (I). In this way this yellow pigment of the cactus fruit was partially synthesized by a method which should be generally applicable for the mutual interconversion of *betacyanins* and *betaxanthins*. For it was also possible to

⁹⁾ Die Indizierung des Strukturskeletts des Indicaxanthins folgt dem Vorschlag von PIATELLI *et al.* [1].

¹⁰⁾ Neben diesen leicht identifizierbaren [1] Signalen besitzt das NMR.-Spektrum unseres Indicaxanthins noch eine Anzahl von kleineren «Satellitensignalen», die in einer späteren Veröffentlichung erwähnt werden sollen.

¹¹⁾ Dargestellt aus *L*-Dopa (*S*-Dopa) durch eine Reaktionsfolge ohne Racemisierung. Die Methode wird in einer späteren Publikation bekannt gegeben.

transform indicaxanthin into *betanidin* (II) by a base exchange with 5,6-dihydroxy-2,3-dihydroindole-2S-carboxylic acid (V).

The functional fragment common to the betacyanins and the betaxanthins is «*betalamic acid*» (VIII). An argument is presented for considering betalamic acid to be of special biochemical significance in certain plants of the centrospermae group.

Organisch-chemisches Institut
der Universität Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. PIATELLI, L. MINALE & G. PROTA, Rend. Accad. Sci. fisiche mat. Napoli [4] **31**, 1 (1964); *Tetrahedron* **20**, 2325 (1964).
- [2] ANDRÉ S. DREIDING, The Betacyanins, A Class of Red Pigments in the Centrospermae, in W. D. OLLIS, «Recent Developments in the Chemistry of Natural Phenolic Compounds», p. 194, Pergamon Press 1961.
- [3] H. WYLER & A. S. DREIDING, *Experientia* **17**, 23 (1961).
- [4] H. REZNICK, *Z. Botanik* **43**, 499 (1955).
- [5] H. REZNICK, *Planta* **49**, 406 (1957).
- [6] T. J. MABRY, H. WYLER, G. SASSU, M. MERCIER, I. PARIKH & A. S. DREIDING, *Helv.* **45**, 640 (1962); H. WYLER, T. J. MABRY & A. S. DREIDING, *Helv.* **46**, 1745 (1963).
- [7] TH. ZINCKE & W. WÜRKER, *Liebigs Ann. Chem.* **338**, 107 (1905).
- [8] W. KÖNIG & W. REGNER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **63**, 2823 (1930).
- [9] S. S. MALHOTRA & M. C. WHITING, *J. chem. Soc.* **1960**, 3812.
- [10] G. SCHEIBE, W. SEIFFERT, H. WENGENMAYR & C. JUTZ, *Ber. Bunsenges. f. physik. Chem.* **67**, 560 (1963).
- [11] R. ATKINSON, Noch unveröffentlichte Resultate aus diesem Laboratorium.
- [12] L. HÖRHAMMER, H. WAGNER & W. FRITZSCHE, *Biochem. Z.* **339**, 398 (1964).
- [13] M. F. WILCOX, H. WYLER, T. J. MABRY & A. S. DREIDING, *Helv.* **48**, 252 (1965).

41. Die Einwirkung von Chlor und Brom auf die Oxymercurierungsprodukte des Norbornens

von Erich Tobler und Donald J. Foster

(12. XII. 64)

Für die Oxymercurierung von cyclischen Olefinen standen seit einiger Zeit sowohl *cis*- als auch *trans*-Addition an die Doppelbindung zur Diskussion. WRIGHT und Mitarbeiter [1] haben auf Grund von Dipolmoment-Messungen eine *trans*-Konfiguration für die Oxymercurierungsprodukte des Norbornens und eine *cis*-Konfiguration für die Oxymercurierungsprodukte von Cyclohexen und Cyclopenten vorgeschlagen. Andererseits interpretierten TRAYLOR & BAKER [2] ihre Desoxymercurierungsresultate in dem Sinne, dass die Oxymercurierung in den meisten Fällen zu *trans*-Addukten führt, mit Ausnahme des Norbornens, das *exo-cis*-Addukte (1) liefert. Die Analyse der Protonenresonanz-Spektren [3] unterstützt die Theorie der *trans*-Addition an Cyclohexen und der *cis*-Addition an Norbornen. In einer späteren Arbeit haben TRAYLOR & BAKER [4] ihre früheren Befunde bestätigt und ihre Resultate in früher vorgeschlagene Mechanismen für elektrophile Additionen eingeordnet. Mit diesen Untersuchungen