

1,5–2,4/Signale/4 P, sowie bei 2,10/S/3 P: $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$; 4,15/T? ($J = 7 \text{ Hz}$)/1 P: $\text{O}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{H O}}{\parallel}}{\text{C}}-$. UV.: Abs. bei 285 nm ($\epsilon = 26$). MS.: M^+ bei m/e 142 ist 0,4% des stärksten Signals bei 43 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ und C_3H_7). Verlust von Methyl: 127 (0,9%) und Acetyl 99 (56%). Weitere starke Signale: 81 (74%), 55 (27%), 41 (18%), 69 (18%), 29 (11%).

2,2-Dimethyl-5-(1-methylpropyl)-tetrahydrofuran (7): IR.: Absorptionen bei $\tilde{\nu} = 1378, 1364, 1140, 1045$ und 885 cm^{-1} . KR.: 0,71–1,0 ppm/Signalgruppe/6 P: 2 Methylgruppen an gesättigtem C; 1,18/S/6 P: $2 \times \text{O} \begin{array}{l} \text{C} \\ \diagup \\ \text{C}-\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \end{array}$; zwischen 1,2 und 1,9/Signale/7 P; 3,64/breit/1 P: $\text{O}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{C}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{C}$. UV.: Keine Abs.

Ad 2.3 und 2.4. – Oxid 1: Vgl. weiter oben.

2,2-Dimethyl-5-(1-methylpropen-1-yl)-tetrahydrofuran \equiv Oxid 2 (aus (–)-Linalool bei 25 und bei 80°): Vgl. Fig. 2.

Die physikalischen Daten der übrigen isolierten Substanzen vgl. Tab. 4; eine Diskussion der Spektren erübrigt sich.

SUMMARY

The structure of two monoterpene oxides, isolated from the distilled oil of lime, are shown to be **1** and **2**.

Technisch-Chemisches Laboratorium
der Eidgenössischen Technischen Hochschule

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 4. Mitteilung: E. sz. KOVÁTS, Helv. 46, 2705, (1963).
- [2] O. WALLACH & E. GILDEMEISTER, Liebigs Ann. Chem. 246, 268 (1888).
- [3] H. RUPE, Ber. deutsch. chem. Ges. 33, 1129 (1900); vgl. auch F. ZYNDEL, *ibid.* 41, 3956 (1908).
- [4] H. RUPE & G. LANG, Helv. 12, 1133 (1929).
- [5] H. LINDLAR, Helv. 35, 450 (1952).
- [6] Vorläufige Mitteilung: H. STRICKLER, G. OHLOFF & E. sz. KOVÁTS, Tetrahedron Letters 12, 649 (1964).
- [7] E. KOVÁTS, Helv. 41, 1915 (1958); A. WEHRLI & E. KOVÁTS, Helv. 42, 2709 (1959); E. sz. KOVÁTS, Z. analyt. Chem. 187, 351 (1960).
- [8] P. TÓTH, E. KUGLER & E. KOVÁTS, Helv. 42, 2519 (1959).
- [9] E. HEILBRONNER, E. KOVÁTS & W. SIMON, Helv. 40, 2410 (1957); E. KOVÁTS, W. SIMON & E. HEILBRONNER, Helv. 41, 275 (1958). Die Substanzen wurden mit Hilfe rotierender Kühلتaschen gesammelt: A. WEHRLI & E. KOVÁTS, J. Chromatogr. 3, 313 (1960).
- [10] E. KUGLER & E. sz. KOVÁTS, Helv. 46, 1480 (1963).
- [11] H. RUPE & M. RONUS, Ber. deutsch. chem. Ges. 33, 3541 (1900), S. 3544, Fussnote 1.

246. Synthese des Retulins

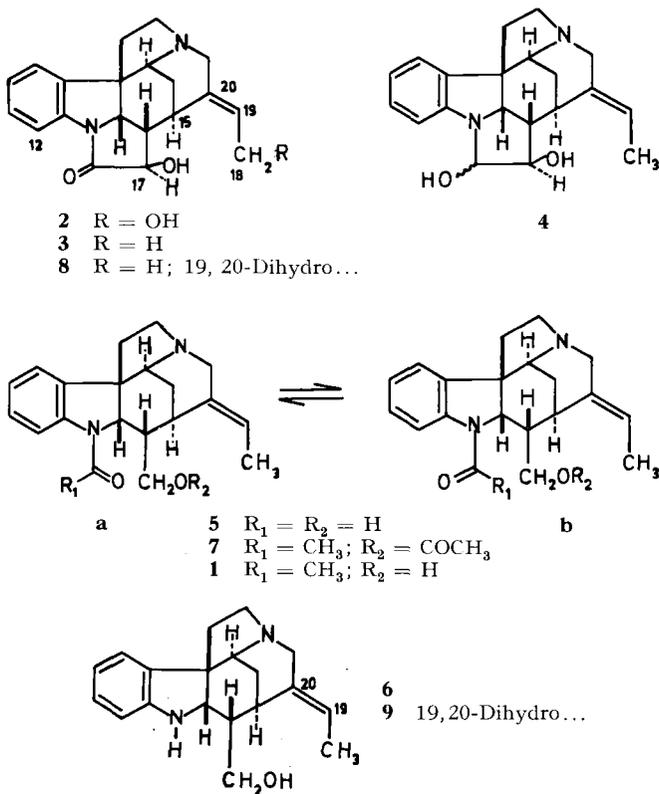
von J. R. Hymon und H. Schmid

(13. VIII. 66)

Das aus der afrikanischen Strychnacae *S. holstii* GILG. var. *reticulata* (BURTT, DAVY et HONORÉ) DUVIGN. fa. *condensata* DUVIGN. isolierte Retulin [1] besitzt nach BISSET [2] die Konstitution **1** (ohne Stereochemie). Kürzlich haben WENKERT und SKLAR [3]¹⁾ das Alkaloid aus Akuammicin über den bekannten [4] amorphen Amino-

¹⁾ Wir danken Herrn Prof. E. WENKERT, Bloomington, USA, bestens für die briefliche Übermittlung (4. April 1966) seiner Resultate.

alkohol **6** hergestellt. Das synthetische Produkt vom Smp. 167–173°, $[\alpha]_D = +23^\circ$ (Methanol), erwies sich auf Grund von Dünnschichtchromatogrammen, IR.- und MS.-Spektren als identisch mit dem Naturprodukt²⁾. Das Zentrum 16 in **1** ist somit epimer zum entsprechenden Zentrum im Strychnin bzw. WIELAND-GUMLICH-Aldehyd.



Nachstehend berichten wir über eine parallel ausgeführte Synthese des Retulins ausgehend von dem hexacyclischen Lactam A (**2**). Dieser Stoff vom Smp. 242–243° mit gesicherter Stereochemie lässt sich aus Strychnin bzw. WIELAND-GUMLICH-Aldehyd bereiten [5]. Hydrogenolyse von **2** mit H₂ und einem Pd/Kohle-Katalysator [6] lieferte das 18-Desoxylactam **3** (Smp. 250–252°), das im NMR.-Spektrum die für die Äthyliden-Seitenkette erwarteten Signale zeigt. Das Proton an C-2 erscheint als Dublett ($J \approx 7$ Hz) bei 4,66 ppm, das Proton an C-17 als Singulett bei 4,38 ppm. Durch Reduktion mit LiAlH₄ in Tetrahydrofuran entstand aus **3** das dünn-schichtchromatographisch einheitliche N(a)-Alkylindolin **4** (kirschrote Cer(IV)-sulfat-Reaktion), das direkt weiterverarbeitet wurde: Die Base wurde in verd. Essigsäure gelöst, der Lösung Kaliumperjodat und nach wenigen Minuten Natriumborhydrid zugesetzt.

²⁾ Die spez. Drehung des natürlichen Retulins ist bisher nicht bestimmt worden. Die Möglichkeit, dass sich Retulin in seiner absoluten Konfiguration vom Strychnin (Zentrum 15) unterscheidet, ist äusserst gering, da bisher aus afrikanischen Strychnaceen nur Alkaloide mit Strychnin-Konfiguration isoliert worden sind.

Nach Stehen bei 4° resultierte in 70% Ausbeute (bezogen auf **3**) N-Desacetyl-N-formyl-retulin (**5**) vom Smp. 192–202° und $[\alpha]_D = -8^\circ$ (Chloroform). In CDCl_3 -Lösung bei Raumtemperatur liegt die Verbindung auf Grund des NMR.-Spektrums in den zwei Konformationen **5a** (ca. 70%) und **5b** (ca. 30%) vor. Der ersteren entsprechen die Signale des Formylprotons (S; 0,7 H) bei 8,98 ppm und des Protons an C-2 (D; $J \approx 7$ Hz; 0,7 H) bei 4,50 ppm; für das Konformere **5b** finden sich die entsprechenden Signale bei 8,56 (0,3 H) bzw. 4,15 ppm (0,3 H). Ein für 0,3 H integrierendes dublettartiges Signal bei 8,2–7,8 ppm ist dem Proton an C-12 im Konformeren **5b** zuzuteilen. Die Aromatenregion von 7,3–6,9 ppm integriert für ca. 3,6 Protonen. Säurekatalysierte Hydrolyse von **5** lieferte den bereits erwähnten Aminoalkohol **6**, den wir kristallisiert erhielten (Smp. 174–175°; $[\alpha]_D = -38^\circ$ (Chloroform)³). Acetylierung von **6** gab das bei 118–122° schmelzende O-Acetylretulin (**7**), welches durch partielle Methanolyse in Retulin (**1**) vom Smp. 167–172°, $[\alpha]_D = +7^\circ$ (Methanol) bzw. $-13,5^\circ$ (Chloroform) überging⁴). In CDCl_3 -Lösung kommt auch Retulin in den zwei Konformationen **1a** (30%) und **1b** (70%) vor: Im NMR. erscheinen bei 8,06 ppm 73% des Protons an C-12 als Dublett; von den beiden Dubletten des Protons an C-2 erscheint das weniger intensive bei kleinerer Feldstärke; die Acetylgruppe gibt sich durch zwei Singulette bei 2,38 ppm (kleineres Signal) bzw. 2,30 ppm zu erkennen. Während im N-Desacetyl-N-formyl-retulin (**5**) die transoide Konformation **a** stärker populiert ist, liegen die Verhältnisse beim Retulin (**1**) infolge des sterischen Effektes der Methylgruppe im N(a)-Acylrest gerade umgekehrt: das cisoid Konformere **b** ist in CDCl_3 das stabilere.

Durch Weiterhydrierung von **3** liess sich die 19,20-Dihydroverbindung **8** wohl kristallisiert, aber noch nicht ganz rein erhalten. **8** gab bei dem **3** \rightarrow **6** entsprechenden Abbauweg reines Geissoschizolin (**9**; β -ständige Äthylgruppe an C-20) [4] [7]. Die Identifikation erfolgte durch Mischprobe, Drehung und übereinstimmende IR.-Spektr in KBr.

Den Herren Dres. W. VON PHILIPSBORN und M. HESSE danken wir sehr für die Aufnahme von NMR.- bzw. MS.-Spektr, sowie Herrn FROHOFER für Analysen. Die Arbeit wurde in dankenswerter Weise durch den SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen: Smp. auf dem KOFLER-Block. IR.-Spektr in CHCl_3 ; Angaben in cm^{-1} . NMR.-Spektr in CDCl_3 ; Angaben in ppm relativ zu Tetramethylsilan = 0. Dünnschichtchromatogramme auf Alox (FLUKA) und Kieselgel G mit Chloroform/Methanol = 9,0–9,5/1–0,5 bzw. Chloroform/Methanol = 8/2. Farbreaktionen mit dem Cer(IV)-sulfat-Reagens (CR.) und Kaliumjodoplatinat-Lösung. Abdampfoperationen bei 50°/Vakuum im Rotationsverdampfer. Molekulargewichte (MG): massenspektrometrisch. Für die Analysen und die Drehungen hat man die Substanzen bei 90–100°/Hochvakuum während mindestens 4 Std. getrocknet.

1. 18-Desoxy lactam A (**3**): 1,20 g reines Lactam A (**2**) in 50 ml Wasser, 30 ml Eisessig und 0,5 ml konz. Salzsäure hat man mit 300 mg frisch hergestelltem Pd/Kohle-Katalysator bei 20° bis zur stark verlangsamten Wasserstoffaufnahme (ca. 0,95 Mol.) hydriert [6]. Anschliessend wurde filtriert, eingengt, mit Wasser verdünnt, mit Ammoniak neutralisiert und mit Chloroform ausge-

³) Der an C-16 epimere Aminoalkohol schmilzt bei 177–178°, besitzt ein $[\alpha]_D = -31^\circ$ (Methanol) [6] und erwies sich als deutlich verschieden (IR.-Spektrum; Mischprobe) von **6**.

⁴) Herrn N. G. BISSET, Gif-sur-Yvette, S. & O., France, danken wir sehr für die anhand von Dünnschichtchromatogrammen, MS.-Spektr und IR.-Spektr vorgenommene Identifizierung mit dem Naturprodukt.

schüttelt. Das Rohprodukt hat man in Chloroform/Aceton = 1/1 über eine kleine Aloxssäule (mit 5% Wasser) filtriert, wobei unverändertes Ausgangsmaterial (ca. 5%) abgetrennt wurde. Das eingedampfte Eluat wurde dreimal zur Abtrennung von wenig einer rascher wandernden Begleit-substanz (vermutlich das 19,20-Dihydroderivat von **3**) aus Chloroform/Aceton umkristallisiert. 510 mg (47%); Smp. der dicken Nadeln 250–252°; $[\alpha]_D^{25} = -56,5^\circ \pm 4^\circ$ ($c = 0,541$; CHCl_3). CR. nil. IR.: 3650, 3333 (OH frei und gebunden), 1689 (5-Ring-Lactam), 1605 (Acylindolin). NMR. (60 MHz): 7,8–7,5 (dublettartiges *M*; 1 H an C-12); 7,5–7,1 (*M*; 3 arom. H); 5,38 (*Q*; $J \approx 7$ Hz; 1 H an C-19); 4,66 (*D*; $J = 7$ Hz; 1 H an C-2); 4,38 (*S*; 1 H an C-17); 1,66 (*D*; $J \approx 7$ Hz; H_3 an C-18); Gesamtprotonenzahl 21 ± 1 . MG. = 322.

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$ (322,41) Ber. C 74,51 H 6,88% Gef. C 74,57 H 7,05%

2. Umwandlung von **3** in *N*-Desacetyl-*N*-formyl-retulin (**5**): Unter Rühren gab man zu 215 mg LiAlH_4 in 15 ml Tetrahydrofuran 327 mg reines **3** zu. Nach 10 Min. bei 20° wurde das Reaktionsgemisch 30 Min. unter Rückfluss erhitzt. Danach setzte man unter Köhlen 5 ml Äthylacetat zu, engte im Vakuum ein und arbeitete mit 10 ml ges. Kalium-natrium-tartrat-Lösung und Chloroform auf. Der Chloroformauszug hinterliess nach dem Abdampfen 336 mg des rohen, dünnschicht-chromatographisch einheitlichen *Diols* **4** mit kirschroter CR.

Dieses Präparat wurde in 5 ml 10-proz. wässriger Essigsäure gelöst, mit 326 mg Kalium-perjodat in 80 ml Wasser versetzt und bei 20° 12 Min. stehengelassen. Dann setzte man dem Gemisch 1 g NaBH_4 zu und liess das Ganze 14 Std. bei 4° stehen. Durch Ausziehen mit Chloroform und Eindampfen erhielt man 310 mg rohes **5**, das aus Aceton und Chloroform/Aceton umkristallisiert wurde. Ausbeute 226 mg (70%); Smp. 198–202°; $[\alpha]_D^{25} = -8,1^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,565$; CHCl_3). CR. nil. IR.: 3610, 3425 (OH), 1667 (>N-CHO), 1595 (Acylindolin). NMR. (60 MHz): 8,98 und 8,56 (2 *S* im Verhältnis 7:3; 1 H in $-\text{CH=O}$); 8,2–7,8 (dublettartiges *M*; ca. 0,3 H an C-12); 7,3–6,9 (*M*; ca. 3,6 arom. H); 5,42 (*Q*; $J \approx 7$ Hz; 1 H an C-19); 4,50 (*D*; $J \approx 7$ Hz; ca. 0,6–0,7 H an C-2); 4,15 (*D*; $J \approx 7$ Hz; ca. 0,3 H an C-2); 1,72 (*D*; $J \approx 7$ Hz; H_3 an C-18).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$ (324,43) Ber. C 74,04 H 7,46% Gef. C 73,82 H 7,74%

Die Mutterlauge von **5** enthielten bereits etwas Desformylprodukt **6**.

3. *N*-Desacetylretulin (**6**): 320 mg **5** wurden mit 10 ml 1*N* HCl 1 Std. auf 100° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Produkt aus Aceton (223 mg; 76,5%) und dann noch zweimal aus Chloroform/Aceton umkristallisiert. Smp. 174–175°; $[\alpha]_D^{24} = -37,9^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,538$; CHCl_3). CR. orange. IR.: 3636, 3413 (OH, NH), 1664 (C=C), 1608 (Indolin). NMR.: 7,35–6,6 (4 arom. H); 5,23 (*Q*; $J \approx 7$ Hz; 1 H an C-19); 1,62 (*D*; $J \approx 7$ Hz; H_3 an C-18). MG. = 296.

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{ON}_2$ (296,42) Ber. C 76,98 H 7,14% Gef. C 77,16 H 7,38%

Die Verbindung **6** erwies sich auf Grund des IR.-Spektrums und der Mischprobe (Schmelzbeginn ab 140°) als deutlich verschieden von der bei 177–178° schmelzenden, von FRITZ *et al.* [6] hergestellten, an C-16 epimeren Base.

4. *O*-Acetylretulin (**7**): 152 mg **6** wurden mit 5 ml Acetanhydrid und 5 ml Pyridin 3 Std. auf 100° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Rohprodukt bei 160–180°/0,001 Torr als farbloses Glas (183 mg; 94%) destilliert. Nach mehrmaligem Umlösen aus Äther/Petroläther schmolzen die farblosen Prismen bei 118–122°. $[\alpha]_D^{25} = -39,2^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,598$; CHCl_3). CR. nil. IR.: 1739 ($-\text{OCOCH}_3$), 1656 (>N-COCH_3), 1597 (Acylindolin). Das aus dem bekannten [6], an C-16 epimeren Aminoalkohol bereitete *N,O*-Diacetylderivat zeigte nach Hochvakuumdestillation ein $[\alpha]_D^{21} = +93,5^\circ \pm 4^\circ$ ($c = 0,689$; CHCl_3).

$\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{N}_2$ MG. Ber. 380; Gef. 380

5. Retulin (**1**): 151 mg **7** in 15 ml Methanol liess man mit 1 ml 10-proz. NaOH 3 Std. bei 20° stehen. Anschliessend wurde im Vakuum vom Methanol befreit, 5 ml Wasser zugesetzt und mit Chloroform extrahiert. Nach der Aufarbeitung erhielt man aus Aceton 119 mg (89%) krist. Retulin, das noch zweimal aus Chloroform/Aceton umkristallisiert wurde. Smp. 167–172°. $[\alpha]_D^{25} = +7,0^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,626$; Methanol); $+6,9^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,114$; Methanol); $[\alpha]_D^{25} = -13,5^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,729$; CHCl_3). CR. nil.: 3623, 3390 (OH), 1650 (>N-COCH_3), 1600 (Acylindolin). NMR. (100 MHz): 8,06 (*D* mit Feinstruktur; $J \approx 7$ Hz; 0,73 H an C-12); 7,3–6,9 (*M*; 3,3 arom. H); 5,47 (Zentrum eines unscharfen *Q*; $J \approx 7$ Hz; 1 H an C-19); 4,62 (*D*; $J \approx 8$ Hz; ca. 0,35 H an

C-2); 4,11 (*D*; $J \approx 8$ Hz; 0,73 H an C-2); 2,38 und 2,30 (2 *S*; $-\text{OCOCH}_3$); 1,72 (*D*; $J \approx 7$ Hz; H_3 an C-18). Gesamtprotonenzahl 27 ± 2 . MG. = 338.

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_2$ (338,46) Ber. C 74,52 H 7,74% Gef. C 74,29 H 7,61%

Die Substanz erwies sich auf Grund von Dünnschichtchromatogrammen und des IR.-Spektrums als identisch mit Retulin⁴).

6. 19,20-Dihydro-18-desoxy-lactam **A** (**8**): 1,20 g vereinigte Mutterlaugen aus mehreren Experimenten 1 hat man in 80 ml Methanol und 1 ml 60-proz. Perchlorsäure bei Gegenwart von 200 mg PtO_2 bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme (26 Std.; Aufnahme ca. 42 ml unter Normalbedingungen) hydriert. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Rohprodukt aus Aceton umgelöst (482 mg). Nach drei weiteren Kristallisationen aus Chloroform/Aceton schmolz die Substanz bei 273–276° (Zers.). CR. nil. $[\alpha]_D^{25} = +26,5^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,788$; CHCl_3). IR.: 3581, 3344 (OH); 1692 (5-Ring-Lactam), 1603 (Acyldolin). NMR. (100 MHz): 7,7–7,5 (doublettartiges *M*; 1 H an C-12); 7,4–7,05 (*M*; 3 arom. H); 4,84 (*D*; $J \approx 7,5$ Hz; ca. 0,1–0,2 H); 4,69 (*D*; $J \approx 7,5$ Hz; 1 H an C-2); 4,18 (*S*; 1 H an C-17); 1,55–1,15 (quintettartiges *M*; H_2 an C-19, welche mit dem H an C-20 und H_3 an C-18 kuppeln); 0,92 (*T*; $J \approx 7,5$ Hz; H_3 an C-18). Gesamtprotonenzahl 23 ± 1 H. MG. = 324.

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$ (324,43) Ber. C 73,98 H 7,45% Gef. C 73,69 H 7,55%

Die Substanz enthielt laut Dünnschichtchromatogrammen eine etwas rascher wandernde Verunreinigung von ca. 10–15%, von der auch das NMR.-Signal bei 4,84 ppm stammen könnte; bei dieser Beimengung handelt es sich vermutlich um das C-20-Epimere von **8**.

7. Geissoschizolin (**9**): 328 mg der Verbindung **8** hat man, wie unter Versuch 2 beschrieben, mit 206 mg LiAlH_4 in 15 ml Tetrahydrofuran reduziert und anschliessend mit 530 mg KJO_4 und 1,8 g NaBH_4 reduzierend gespalten. Das rohe N-Formylgeissoschizolin hat man mit 1N HCl hydrolysiert und das Rohprodukt bei 180–190°/0,005 Torr als farbloses Glas (268 mg) destilliert. Das Produkt wurde zweimal aus Chloroform/Hexan umkristallisiert und bei 70°/HV getrocknet. $[\alpha]_D^{21} = +32,3^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,909$; 95-proz. Alkohol). Beim Erhitzen, Schmelzen unter Blasenbildung (Lösungsmittel) zwischen 85 und 105°. Analog verhielt sich das aus Geissospermin bereite Geissoschizolin und die Mischprobe. Die aus Aceton umgelösten und bei 20° getrockneten Präparate zeigten einen «Smp.» von 70–80°. Beide Substanzen zeigten miteinander identische IR.-Spektren (KBr), Drehungen und Dünnschichtchromatogramme. Für Geissoschizolin werden «Smp.» von 98–143° [4] [7] angegeben; vermutlich handelt es sich dabei um die Zersetzung von Solvaten.

ZUSAMMENFASSUNG

Aus dem aus Strychnin bzw. WIELAND-GÜMLICH-Aldehyd zugänglichen Lactam **A** (**2**) lässt sich über **3**, **4** und **5** der Aminoalkohol **6** bereiten, der leicht in das natürliche Retulin (**1**) überführbar ist. Die beiden N(a)-Acylderivate **1** und **5** liegen (in CDCl_3 -Lösung) als Gleichgewicht der beiden Konformeren **a** und **b** vor.

Das 19,20-Dihydroderivat von **3** kann in analoger Weise in Geissoschizolin (19,20-Dihydro-**6**) umgewandelt werden.

Zürich, Organisch-Chemisches Institut der Universität

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. BOSLEY, J. pharmac. Belg. [n. s.] 6, 150, 243 (1951); Chem. Abstr. 46, 2756 (1952).
- [2] N. G. BISSET, Chemistry & Ind. 1965, 1036.
- [3] E. WENKERT & R. SKLAR, im Druck.
- [4] M.-M. JANOT, J. LE MEN, A. LE HIR, J. LÉVY & F. PUISIEUX, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. 250, 4383 (1960); M.-M. JANOT, Tetrahedron 14, 113 (1961); A. A. GORMAN, M. Sc. Thesis, University Manchester 1962.
- [5] J. R. HYMON, Dissertation Universität Zürich 1966; siehe auch eine spätere Mitteilung.
- [6] H. FRITZ, E. BESCH & TH. WIELAND, Liebigs Ann. Chem. 663, 150 (1963).
- [7] A. BERTHO, M. KOLL & M. I. FEROSIE, Chem. Ber. 91, 2581 (1958); A. BERTHO & M. KOLL, *ibid.* 94, 2737 (1961); H. RAPOPORT, T. P. ONAK, N. A. HUGHES & M. G. REINECKE, J. Amer. chem. Soc. 80, 1601 (1958).