

239. Die massenspektrometrische Retro-*Diels-Alder*-Reaktion: 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazol

30. Mitteilung über massenspektrometrische Untersuchungen¹⁾

von Gisela Neukomm und Manfred Hesse

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

(22. VIII. 77)

The mass spectral retro *Diels-Alder*-reaction: 1,2,3,4-tetrahydrocarbazole

Summary

1,2,3,4-Tetrahydrocarbazole undergoes a retro *Diels-Alder*-reaction under electron impact. C(2) and C(3) are eliminated as ethylene. This is shown by measuring the deuterated derivatives **1a**, **1b** and **1c**. Furthermore the oxo-1,2,3,4-tetrahydrocarbazole derivatives **3** and **4** are investigated in respect to the mass spectral retro *Diels-Alder* reaction too.

Die massenspektrometrische Retro-*Diels-Alder*-Reaktion (RDA.-Reaktion) ist eine wichtige und häufig auftretende Fragmentierung von Ionen mit Cyclohexen- oder Heterocyclohexen-Systemen. Durch diesen Prozess entstehen zwei Ionen, die En- und die Dienkomponente, denen eine grosse strukturanalytische Bedeutung zukommt. Systematisch-mechanistische Untersuchungen an Systemen, die diese RDA.-Reaktion eingehen, wurden bisher vereinzelt publiziert.

Grützmacher & Puschmann [2] konnten an deuterierten, und *Gorfinkel et al.* [3] an mono-¹³C-markierten Tetralinen zeigen, dass der massenspektrometrische Äthylenverlust nicht aus einer RDA.-Fragmentierung erfolgen kann, da die Markierungen in den Fragmentionen «verschmiert» wiedergefunden wurden. Die Autoren [2] postulierten daher umgelagerte Molekel-Ionen ohne Cyclohexen-System, die unspezifisch aus dem Gerüst des ursprünglichen Tetrahydro-Ringes Äthylen abspalten. Auch umfangreiche Untersuchungen an deuterierten und ¹³C-markierten Tetralin-Derivaten konnten bisher den Schleier des Äthylenverlustes aus Tetralin nicht lüften [4]²⁾ 3).

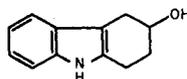
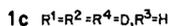
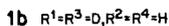
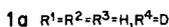
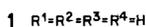
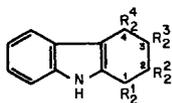
1,2,3,4-Tetrahydrocarbazol (**1**), 1,2,3,4-Tetrahydro- β -carbolin und 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin sind Bausteine vieler Alkaloide, vor allem von Indol-, Carbazol-, β -Carbolin- und Isochinolin-Alkaloiden. Die Bedeutung der RDA.-Reaktion bei der massenspektrometrischen Strukturableitung von Alkaloiden, die diese Struk-

¹⁾ 29. Mitt. s. [1].

²⁾ Herrn Prof. Dr. *H. Budzikiewicz* danken wir für die Zusendung des Manuskriptes [4].

³⁾ Untersuchungen über den Äthylen-Verlust von Tetralin sind zur Zeit in unserem Laboratorium im Gange [5].

turelemente besitzen, ist sehr gross (vgl. Zusammenfassung in [6]). Es erschien deshalb notwendig abzuklären, ob der Grundkörper **1** tatsächlich eine RDA.-Reaktion eingeht, d. h. ob die benachbarten Atome 2 und 3 abgespalten werden, oder ob ähnlich dem Tetralin eine klare Unterscheidung der abgespaltenen Atome nicht möglich ist.



2

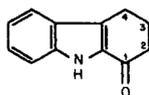
Über 1,2,3,4-Tetrahydro- β -carboline liegen bereits Untersuchungsergebnisse bezüglich der RDA.-Fragmentierung vor [7]. Die massenspektrometrischen Untersuchungen an 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazon und 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin [8] hingegen sind unvollständig.

Basispik im Massenspektrum von **1** ($M=171$, $C_{12}H_{13}N$) ist m/e 143 ($C_{10}H_9N$); dies entspricht dem Verlust von C_2H_4 aus dem Molekel-Ion. Für die Herkunft der CH_2 -Bausteine aus **1** ergeben sich prinzipiell sechs Kombinationsmöglichkeiten: $C(1)H_2 + C(2)H_2$; $C(1)H_2 + C(3)H_2$; $C(1)H_2 + C(4)H_2$; $C(2)H_2 + C(3)H_2$; $C(2)H_2 + C(4)H_2$; $C(3)H_2 + C(4)H_2$. Durch Untersuchung spezifisch mit Deuterium markierter Derivate konnten diese Möglichkeiten auf eine Hauptreaktion, nämlich den Verlust von $C(2)H_2 + C(3)H_2$ zurückgeführt werden⁴).

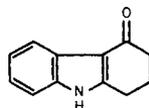
Im Spektrum der d_2 -Verbindung **1a** wird fast ausschliesslich C_2H_4 abgespalten. Demgegenüber spalten das tetradeuterierte **1b** und das hexadeuterierte **1c** CH_2CD_2 ab. Dieses Ergebnis schliesst einen anderen als den $C(2)H_2 = C(3)H_2$ -Verlust aus **1** aus. Es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, dass im Massenspektrometer 3-Hydroxy-1,2,3,4-tetrahydrocarbazon (**2**, $M=187$) $HC(OH)CH_2$ ($\rightarrow m/e$ 143, 100 rel.%) aus dem Molekel-Ion abspalten, was formal auch einer Retro-*Diels-Alder*-Reaktion entspricht.

Anstelle von Mechanismus 1 (*Schema I*), der concertiert verläuft und damit eine eigentliche RDA.-Reaktion darstellt, ist – auch unter Berücksichtigung der Befunde am Tetralin – dem Einfluss des Stickstoffatoms mehr Rechnung zu tragen und dem Mechanismus 2 (*Schema I*) der Vorzug zu geben, in dem der stufenweise Ablauf des Äthylenverlustes initiiert und durch das Stickstoffatom resonanzstabilisiert zum Zuge kommt.

Erwähnenswert ist noch das Verhalten der beiden Oxo-Derivate 1-Oxo-1,2,3,4-tetrahydrocarbazon (**3**) und 4-Oxo-1,2,3,4-tetrahydrocarbazon (**4**). Beide Spektren



3

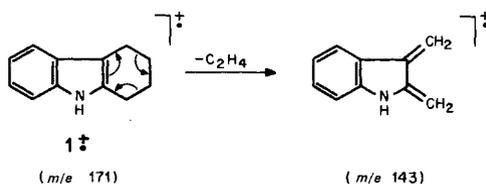


4

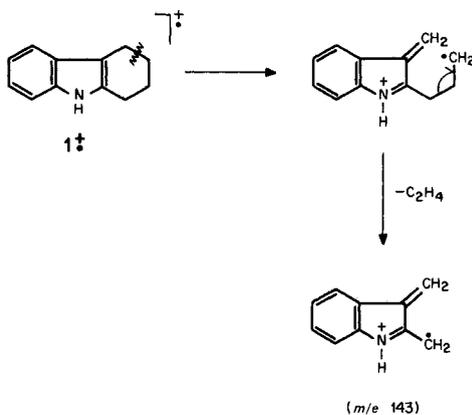
⁴) Dies gilt unter der berechtigten Annahme, dass kein spezifisch irreversibler Austausch von jeweils 2H(C) und 2D(C) im Molekel-ion erfolgt.

Schema 1

Mechanismus 1



Mechanismus 2



weisen ein $[M-28]$ -Signal bei m/e 157 auf, die entsprechenden Ionen jedoch haben unterschiedliche Zusammensetzung: In demjenigen von **3** ist das Molekül-Ion (m/e 185) der Basispeak, m/e 157 besitzt eine relative Intensität von 12%, wovon 79% der Zusammensetzung $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}$ ($M-\text{CO}$) und 21% $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}$ ($M-\text{C}_2\text{H}_4$) entsprechen. Demgegenüber hat im Spektrum von **4** das Molekül-Ion nur eine Intensität von 80% und m/e 157 ist Basispeak, wobei nur 4% dem CO - und der Hauptteil dem C_2H_4 -Verlust entsprechen. Daraus geht hervor, dass **4** möglicherweise nach einer RDA-Reaktion zerfällt, während das überraschenderweise für das Isomer **3** schon aufgrund der elementaren Zusammensetzung der Fragment-Ionen nicht zutreffen kann. Die leichte Spaltung der $\text{C}(1)-\text{C}(9a)$ -Bindung im Falle von **3** wird auch durch das Auftreten eines Signals für $M-\text{CH}_2\text{CO}$ bei m/e 143 (15 rel.%) unterstrichen. – Die Synthesen aller Carbazolderivate erfolgten nach konventionellen Methoden (vgl. exper. Teil).

Wir danken Herrn Dr. *H.-J. Veith*, Technische Hochschule Darmstadt, für Feldionisationsmassenspektren, Frau Dr. *Annalaura Lorenzi* und Herrn *N. Bild* für Massenspektren, und dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Abdampfoperationen im Rotationsverdampfer (RV.). – Entfernung von Lösungsmittelresten bei 0,01 Torr. – Schmelzpunktbestimmungen mit *Mettler FP-2*-Gerät. – IR.-Spektren in KBr; Angaben in cm^{-1} . – UV.-Spektren in 99,5proz. Äthanol; λ in nm ($\log \epsilon$). – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei 60 MHz auf *JEOL-C60-HL*-Gerät; chemische Verschiebungen (δ) in ppm relativ zu internem Tetramethylsilan (s =Singulett, t =Triplett, m =Multipllett). – Massenspektren (MS.) mit Gerät *CEC 21-110 B*, Hoचाufösungen mit *Varian MAT 711 + SS 100* (Direkteinlass, 70 eV, 8 kV), Angaben in m/e (rel.-%) ab m/e 30 ($\geq 5\%$ ausser M^+). – Der D-Gehalt bei allen

deuterierten Substanzen ist nicht aus den angegebenen MS.-Daten (70 eV, Elektronenstossionisation) (Wasserstoffabspaltungen aus M^+) bestimmbar. Die D-Gehaltsbestimmungen wurden aus Feldionisationsspektren (FI., *Varian* MAT 311, Ionenquellentemperatur *ca.* 40°) berechnet. – Abkürzung: DMSO = Dimethylsulfoxid.

1. 4-Oxo-1,2,3,4-tetrahydrocarbazol (4). – 1,6 g 1,3-Cyclohexandion-monophenylhydrazon [hergestellt nach [9] [10], Smp. 178–179°; IR.: 3340 (OH), 3255 (NH), 3095 (CH arom.), 2950 (CH gesättigt), 1610 (C=C), 1545 (Enol-C-O), 1235 (C-N), 750 (CH arom.); NMR. (DMSO- d_6): 8,15 (s, O-H); 7,30 (s, N-H); 6,00–6,90 (*m*, 2 + 3 arom. H); 4,55 (s, vinyl. H); 1,00–2,10 (*m*, 6 aliph. H)] wurden nach [9] mit konz. Schwefelsäure in 4 überführt. Smp. 224–225°. – UV.: λ_{\max} 241 (4,16), 264 (4,07), 292 (3,99); λ_{\min} 226 (3,35), 248 (3,89), 274 (3,88). – IR.: 3110 (NH), 3060 (CH arom.), 2960 (CH gesättigt), 1610 (Amid C=O), 1580 (Amid NH), 1255 (Amid C-N), 755 (CH arom.). – NMR. (CD₃OD): 7,75–8,10 (*m*, H-C(5)); 6,95–7,65 (*m*, H-C(6), H-C(7), H-C(8)); 2,97 (*t*, 2 H-C(3)); 2,00–2,70 (*m*, 2 H-C(1), 2 H-C(2)). – MS.: 185 (M^+ , 80, C₁₂H₁₁NO), 158 (13, C₁₀H₈NO), 157 (100, 96% C₁₀H₇NO, 4% C₁₁H₁₁N), 130 (8, C₉H₈N), 129 (61, C₉H₇N), 128 (16, C₉H₆N), 102 (15, C₈H₆), 101 (6, C₈H₅), 78,5 (13), 51 (9).

2. 1,1,3,3-Tetradeterio-4-oxo-1,2,3,4-tetrahydrocarbazol (4a). – Eine Lösung von 200 mg Natrium in 10 ml CH₃OD (*Fluka*, D-Gehalt 99,5%) wurde mit 100 mg 4 versetzt, 2 Std. unter Rückfluss gekocht, anschliessend mit 20proz. DCl in D₂O neutralisiert und der gebildete Niederschlag abfiltriert. Dieser Austausch wurde 2mal wiederholt und am Schluss das Produkt im Kugelrohr bei 160°/0,01 Torr sublimiert. Zum Rücktausch ND → NH wurden die Kristalle in CH₃OH gelöst, 15 Min. gerührt und das Lösungsmittel wieder abgezogen. Ausbeute: 85 mg (84%) farblose Kristalle, Smp. 224–225°. – IR.: Das Spektrum ist sehr ähnlich demjenigen von 4. Bei 2200 und 2100 erscheinen zusätzlich die C-D-Schwingungsbanden. – NMR. (CD₃OD): 7,70–8,15 (*m*, H-C(5)); 6,95–7,65 (*m*, H-C(6), H-C(7), H-C(8)); 2,13 (s, 2 H-C(2)). Die Signale von 2 H-C(1) und 2 H-C(3) fehlen. – MS.: 190 (15), 189 (47), 188 (15), 187 (5), 161 (6), 160 (27), 159 (100), 158 (31), 157 (7), 133 (9), 132 (25), 131 (76), 130 (44), 129 (17), 128 (5), 117 (7), 116 (7), 106 (7), 104 (31), 103 (35), 102 (11), 101 (5), 90 (8), 89 (8), 88 (9), 87 (6), 85 (5), 80 (8), 79 (15), 78 (14), 77 (17), 76 (20), 75 (14), 74 (6), 66 (5), 65 (15), 64 (14), 63 (13), 62 (15), 61 (6), 55 (5), 54 (17), 51 (12), 45 (10), 44 (7), 43 (9), 42 (17), 41 (15), 40 (10). D-Gehalt von M^+ (aus FI.-MS.): 0% d₀, 0% d₁, 3% d₂, 6% d₃, 89% d₄, 2% d₅; *m/e* 157–161 (berechnet aus 12-eV-Spektrum im Vergleich zu demjenigen von 4): Σ 100%: 157 (2), 158 (6), 159 (86), 160 (4), 161 (2).

3. 1-Oxo-1,2,3,4-tetrahydrocarbazol (3) [11]. – Aus 1 g 1,2-Cyclohexandion-monophenylhydrazon erhielt man [nach Sublimation (140°/0,01 Torr)] 526 mg 3 als farblose Kristalle. Smp.: 157–158°. – UV.: λ_{\max} 236 (4,15), 306 (4,31); λ_{\min} 252 (2,81). – IR.: 3290 (NH), 3080 (CH arom.), 2940 (CH gesättigt), 1645 (C=O), 1620 (C=C), 1245 (C-N), 748 (CH arom.). – NMR. (CD₃OD): 6,65–7,65 (*m*, 4 arom. H); 1,85–3,12 (*m*, 6 aliph. H). – MS.: 185 (M^+ , 100, C₁₂H₁₁NO), 184 (19, C₁₂H₁₀NO), 157 (12, 79% C₁₁H₁₁N, 21% C₁₀H₇NO), 156 (18, C₁₁H₁₀N), 154 (5, C₁₁H₈N), 143 (15, C₁₀H₉N), 142 (6, C₁₀H₈N), 130 (12, 94% C₉H₈N, 6% C₁₀H₁₀), 129 (78, C₉H₇N), 128 (15, C₉H₆N), 127 (6), 103 (5, C₇H₅N), 102 (11, C₈H₆), 77 (9), 75 (5), 74 (6), 63 (6), 51 (9).

4. 3-Hydroxy-1,2,3,4-tetrahydrocarbazol (2). – Die Synthese erfolgte aus 4-Benzoyloxy-cyclohexanol *via* 4-Benzoyloxy-cyclohexanon [12], 3-Benzoyloxy-1,2,3,4-tetrahydrocarbazol gemäss [13]. Smp.: 152–154°. – UV.: λ_{\max} 224 (4,38), 282 (3,74), 289 (3,70); λ_{\min} 245 (3,16), 284 (3,67). – IR.: 3390 (OH), 3230 (NH), 3060 (CH arom.), 2930 (CH gesättigt), 2850 (CH gesättigt), 1070 (C-O), 750 (CH arom.). – NMR. (CD₃OD): 6,70–7,55 (*m*, 4 arom. H); 3,80–4,36 (*m*, H-C(3)); 2,55–3,05 (*m*, 2 H-C(1), 2 H-C(4)); 1,65–2,25 (*m*, 2 H-C(2)). – MS.: 187 (43, M^+ , C₁₂H₁₃NO), 169 (8, C₁₂H₁₁N), 168 (12, C₁₂H₁₀N), 167 (5, C₁₂H₉N), 144 (17), 143 (100, C₁₀H₉N), 142 (5, C₁₀H₈N), 130 (6), 128 (5), 115 (7, C₉H₇), 77 (5), 71 (5), 69 (5), 57 (6), 43 (5), 33 (7).

5. 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazol (1). – Käufliches 1 (*Fluka*, purum) wurde zunächst aus Äthanol/H₂O umkristallisiert und anschliessend sublimiert. Smp.: 116–118°. – UV.: λ_{\max} 283 (4,00), 290 (3,94); λ_{\min} 288 (3,92), 248 (3,48). – IR.: 3400 (NH), 3030 (CH arom.), 2925 und 2845 (CH gesättigt), 1625 (C=C), 1305 (C-N), 740 (CH arom.). – NMR. (CDCl₃): 6,80–7,70 (*m*, 4 arom. H + N-H); 2,45–2,90 (*m*, 2 H-C(1), 2 H-C(4)); 1,65–2,15 (*m*, 2 H-C(2), 2 H-C(3)). – MS.: 171 (M^+ , 63, C₁₂H₁₃N), 170 (22, C₁₂H₁₂N), 168 (12, C₁₂H₁₀N), 167 (10, C₁₂H₉N), 144 (14, C₁₀H₁₀N), 143 (100, C₁₀H₉N), 142 (5, C₁₀H₈N), 115 (10, C₉H₇). In den FI.-MS.-Spektren wird nur das Molekellion registriert.

6. 4,4-Dideuterio-1,2,3,4-tetrahydrocarbazol (1a). – 200 mg **4** wurden zu einer Suspension von 200 mg LiAlD_4 (*Fluka*, D-Gehalt 99%) in 10 ml abs. Äther gegeben, 4 Std. unter Rückfluss gekocht, mit Essigester aufgearbeitet. Zur Reinigung wurde bei $110^\circ/0,05$ Torr sublimiert; 146 mg **1a**. – Smp.: $116\text{--}118^\circ$. – IR.: Ähnlich demjenigen von **1**. Bei 2190 und 2095 erscheinen zusätzlich die C–D-Schwingungsbanden. – NMR. (CDCl_3): 6,80–7,80 (*m*, 4 arom. H+N–H); 2,50–2,80 (*m*, 2 H–C(1)); 1,65–2,05 (*m*, 2 H–C(2), 2 H–C(3)). Die Signale von 2 H–C(4) fehlen. – MS.: 174 (9), 173 (62), 172 (15), 171 (9), 170 (5), 169 (5), 168 (5), 146 (14), 145 (100), 144 (8), 143 (6), 117 (7), 116 (5), 86,5 (5). D-Gehalt (aus FI.-MS.) von M^+ : 0% d_0 , 2% d_1 , 96% d_2 , 2% d_3 ; *m/e* 143–147 (berechnet aus 12-eV-Spektrum im Vergleich zu demjenigen von **1**): Σ 100%: 143 (1), 144 (2), 145 (96), 146 (1).

7. 1,1,3,3-Tetra-deuterio-1,2,3,4-tetrahydrocarbazol (1b). – Reduktion von 50 mg **4a** mit LiAlH_4 lieferte 34 mg **1b**. Smp.: $116\text{--}118^\circ$. – IR.: Ähnlich demjenigen von **1**. Bei 2190 und 2095 erscheinen zusätzlich die C–D-Schwingungsbanden. – NMR. (CDCl_3): 6,85–7,70 (*m*, 4 arom. H+N–H); 2,66 (*s*, 2 H–C(4)), 1,86 (*s*, 2 H–C(2)). Die Signale von 2 H–C(1) und 2 H–C(3) fehlen. – MS.: 176 (27), 175 (62), 174 (32), 173 (28), 172 (8), 171 (10), 170 (9), 169 (6), 157 (5), 156 (5), 147 (10), 146 (47), 145 (100), 144 (46), 143 (10), 142 (5), 132 (5), 131 (6), 130 (7), 129 (7), 128 (5), 118 (8), 117 (18), 116 (12), 103 (5), 102 (5), 90 (5), 88 (5), 80 (5), 79 (7), 78 (8), 77 (7), 76 (6), 66 (5), 65 (6), 64 (7), 53 (7), 52 (8), 51 (5), 42 (5), 41 (6), 40 (6). D-Gehalt (aus FI.-MS.) von M^+ : 0% d_0 , 0% d_1 , 3% d_2 , 6% d_3 , 89% d_4 , 2% d_5 ; *m/e* 143–148 (berechnet aus 12-eV-Spektrum im Vergleich zu demjenigen von **1**): Σ 100%: 143 (1), 144 (6), 145 (87), 146 (4), 147 (2), 148 (0).

8. 1,1,2,2,4,4-Hexadeuterio-1,2,3,4-tetrahydrocarbazol (1c). – 100 mg **3** wurden unter N_2 -Atmosphäre mit 5 ml 20proz. DCl in D_2O 3 Std. unter Rückfluss gekocht, anschliessend das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in 2 ml Toluol gelöst. Zinkamalgam (aus 340 mg Zinkpulver und 7 mg HgCl_2 in 2 ml D_2O) wurden mit 5 ml 20proz. DCl in D_2O und mit der Toluollösung versetzt, 4 Std. unter Rückfluss gekocht, wobei jede Stunde 1 ml 20proz. DCl in D_2O zugegeben wurde, danach das Gemisch abgekühlt, die organische Phase abgetrennt und eingedampft. Das Produkt wurde durch präp. DC. (Kieselgel Polygram Sil N–HR/UV₂₅₄/Pentan/Äther 3:1) gereinigt und schliesslich im Kugelrohr bei $110^\circ/0,05$ Torr sublimiert. Zum Rücktausch CD \rightarrow CH am Aromaten wurde das Produkt 2 Std. in 2N Salzsäure unter Rückfluss gekocht. Anschliessend wurde das Lösungsmittel wieder eingedampft und der Rückstand getrocknet. Ausbeute: 25 mg farblose Kristalle. – Smp.: $116\text{--}118^\circ$. – IR.: Ähnlich demjenigen von **1**. Bei 2190 und 2095 erscheinen zusätzlich die C–D-Schwingungsbanden. – NMR. (CDCl_3): 6,80–7,75 (*m*, arom. H+N–H); 2,40–2,90 (Restsignal von 2 H–C(1) und 2 H–C(4)); 1,85 (*s*, 2 H–C(3)). – MS.: 178 (70), 177 (80), 176 (50), 175 (30), 174 (15), 173 (10), 172 (15), 171 (12), 170 (10), 169 (11), 168 (15), 149 (30), 148 (60), 147 (100), 146 (70), 145 (50), 144 (15), 143 (9), 119 (9), 118 (13), 117 (11), 116 (6).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. Schöpp & M. Hesse, *Helv.* **60**, 2425 (1977).
- [2] H. F. Grützmann & M. Puschmann, *Chem. Ber.* **104**, 2079 (1971).
- [3] M. I. Gorfinkel, N. S. Bugreeva & I. S. Isaev, *Isvest. Sibir. Akad. Nauk SSSR* **7**, 88 (1974).
- [4] R. Stolze & H. Budzikiewicz, *Org. Mass Spectrometry* 1977, im Druck.
- [5] E. Askitoglu, R. Gretler *et al.*, Publikation in Vorbereitung.
- [6] M. Hesse, «Progress in Mass Spectrometry», Vol. 1 «Indolalkaloide», Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1974; M. Hesse & H. O. Bernhard, *ibid.* Vol. 3, «Alkaloide ausser Indol-, Tripterypen- und Steroidalkaloiden», Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1975.
- [7] R. T. Coutts, R. A. Locock & G. W. A. Slywka, *Org. Mass Spectrometry* **3**, 879 (1970).
- [8] Das massenspektrometrische Verhalten von 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin ist zur Zeit Gegenstand eingehender Untersuchungen in unserem Laboratorium, H. Kühne, Publikation in Vorbereitung.
- [9] G. R. Clemons & D. G. I. Felton, *J. chem. Soc.* 1951, 700.
- [10] G. Merling, *Liebigs Ann. Chem.* **278**, 39 (1894).
- [11] S. Coffey, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **42**, 528 (1923).
- [12] E. R. H. Jones & F. Sondheimer, *J. chem. Soc.* 1949, 615.
- [13] J. Harley-Mason & E. H. Pavri, *J. chem. Soc.* 1963, 2504.