

Synthese von Indolen und Isochinolonen aus Phenylmalonylheterocyclen

Wolfgang Stadlbauer und Thomas Kappe*

Abteilung für Organische Synthese, Institut für Organische Chemie,
Karl-Franzens-Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen 29. September 1983. Angenommen 27. Oktober 1983)

Synthesis of Indoles and Isoquinolones from Phenylmalonate Heterocycles

A new synthesis of the indole system has been achieved by cyclodehydrogenation of amino phenylmalonate heterocycles. Thus, the 4-amino coumarins **1a**, **b** or the 4-amino-2-quinolones **1c-g** are converted to the indoles **2** with palladium on charcoal in boiling diphenyl ether. The reaction of the aminocompounds **1** with diphenyl carbonate yields the fused polycyclic isoquinolones **4**.

[*Keywords:* [1]Benzopyrano[4,3-*b*]indol-6(11*H*)-ones; [1]Benzopyrano[4,3-*c*]isoquinoline-5,12(11*H*)-diones; Cyclodehydrogenation; Dibenzoz[*c,h*][1,6]naphthyridine-6,11(5*H*,12*H*)-diones; 11*H*-Indol[3,2-*c*]quinolin-6(5*H*)-ones]

Einleitung

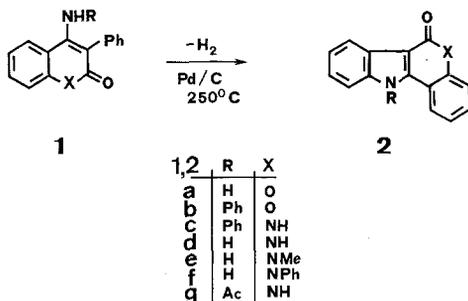
Viele natürlich vorkommende Indolalkaloide besitzen als Grundgerüst ein Pyrido-indolsystem¹, das auch als Carbolinsystem bezeichnet wird. Synthesewege zum Aufbau von Indolo[3,2-*c*]chinolin-6-onen (**2**, *X* = NR), die ein γ -Carbolinsystem besitzen, sowie von den sauerstoffanalogen [1]Benzopyrano[4,3-*b*]indolen (**2**, *X* = O) gehen entweder von acylierten Indolderivaten aus²⁻⁵ oder der Ringschluß erfolgt an entsprechend substituierten Chinolinderivaten⁶⁻⁸. In ähnlicher Weise können auch andere heterocyclische oder carbocyclische β -Dicarbonylsysteme zu Indolderivaten ringgeschlossen werden⁹.

Nachdem enolisierte Phenylmalonylheterocyclen, wie schon mehrfach gezeigt werden konnte¹⁰⁻¹⁴, mit Palladium auf Aktivkohle in siedendem Diphenylether zu Benzofuranderivaten cyclodehydriert werden, wurde versucht, dieses Syntheseprinzip zur Herstellung von indolkondensierten Cumarinen und Chinolonen anzuwenden.

Ergebnisse und Diskussion

Synthese von Indolochinolonen und Indolocumarinen

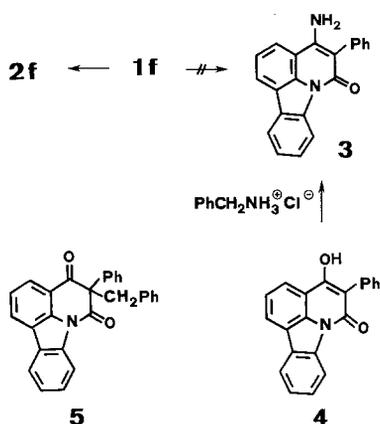
Als Ausgangsmaterial zur Cyclodehydrierung dienten die 4-Amino-3-phenylcumarine **1 a, b** und die 4-Amino-2-chinolone **1 c–g**. Während das Aminocumarin **1 a** nicht direkt aus dem 4-Hydroxycumarin, sondern über die 4-Benzylaminoverbindung¹⁵ gefolgt von hydrogenolytischer Abspaltung des Benzylrestes hergestellt wird, erhält man die Phenylverbindungen **1 b, c** durch Umsetzung der entsprechenden 4-Hydroxyverbindungen mit Anilin unter Zusatz katalytischer Mengen von Anilinhydrochlorid (in Anlehnung an die Synthese von 4-Anilino-carbostyryl¹⁶). Die 4-Aminochinolone **1 d–f** wurde mittels der Benzylammoniumchloridschmelze¹⁷ hergestellt.



Die Cyclodehydrierung der Phenylaminoverbindungen **1 b, c** zu den Phenylindolen **2 b, c** verläuft in über 90% Ausbeute in siedendem Diphenylether, wobei der Palladiumkatalysator durch Einleiten von Luft wieder regeneriert wird. Wesentlich schlechter verläuft die Reaktion bei den 4-Aminoverbindungen **1 a, d–f**. Die Ausbeuten liegen zwischen 13 und 30%, wahrscheinlich bedingt durch die stärkere Basizität der unsubstituierten Aminogruppe. Der Versuch, die Ausbeute durch Acylierung der Aminogruppe in **1** zu steigern, brachte ebenfalls kein besseres Ergebnis: die Ausbeute am Indolochinolone **2 d** liegt bei 15%, die des *N*-Acetylindols **2 g** bei 17%.

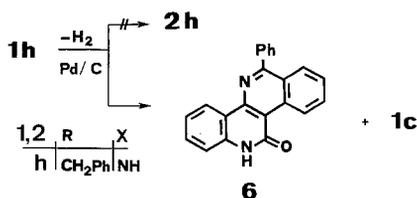
Um abzuklären, ob die Cyclodehydrierung des 1,3-Diphenylchinolons **1 f** tatsächlich zum Indolderivat **2 f** führt und nicht zum gleichfalls denkbaren isomeren Pyridocarbazol **3** (ein Benzofuran kann auf Grund der Amidcarbonylabsorption von 1655 cm^{-1} im Infrarotspektrum ausgeschlossen werden), wurde die Aminoverbindung **3** durch unabhängige Synthese aus dem Phenylmalonylcarbazol **4**¹⁸ mit der Benzylammoniumchloridschmelze¹⁷ hergestellt. Dabei ergibt sich, daß die aus **1 f**

erhaltene Verbindung tatsächlich der Struktur von **2f** entspricht und nicht mit dem aus **4** erhaltenen Carbazolderivat **3** identisch ist. Bei der Aminierung von **4** mit Benzylammoniumchlorid wird als Nebenprodukt noch ein weiteres Carbazolderivat isoliert, dem auf Grund der analyti-



schen und spektroskopischen Daten die Struktur des benzyl-phenylsubstituierten Pyrido-carbazoldions **5** zugeordnet werden kann. Ein ähnliches Ergebnis wurde auch bei der versuchten Aminierung der 5-Phenyl-1,3-dimethylbarbitursäure¹⁵ sowie von anderen Autoren bei der Umsetzung von β -Dicarbonylverbindungen mit *tert.* Alkylaminen in Acetanhydrid¹⁹ gefunden, wobei stets das Benzyl- bzw. Alkylamin als Alkylierungsmittel die Benzyl- bzw. Alkylgruppe auf die aktive Methylengruppe überträgt.

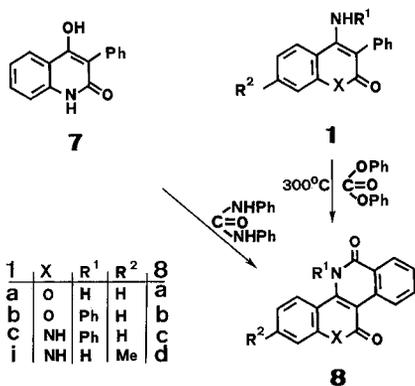
Die Cyclodehydrierung des Benzylamino-chinolons **1h** führte nicht zum Benzylindolo-chinolin **2h**, sondern zum Isochinolinochinolon **6**, welches bereits bei der thermischen Behandlung des Benzylaminochinolons **1h**¹⁵ entsteht. Als Nebenprodukt kann noch in etwa 30% Ausbeute die unsubstituierte Aminoverbindung **1c** isoliert werden (vgl. dazu Lit.^{15,17}).



Synthese von Isochinolino-cumarinen und -chinolonen

Enolisierte Phenylmalonylhetero- und -isocyclen reagieren mit Diphenylcarbonat unter Bildung von polycyclischen Isocumarinen^{20,21}. Überträgt man diese Reaktion auf 4-Amino-cumarine (**1 a, b**) und 4-Aminochinolone (**1 c, i**), so erhält man nach mehrstündigem Erhitzen in 40—70% Ausbeute die Isochinolinoverbindungen **8 a—d**. Das Isochinolino-chinolon **8 e** ist auch aus dem 4-Hydroxychinolon **7** durch Zusammenschmelzen mit Diphenylharnstoff zugänglich. Daneben entsteht aber in etwa gleich großer Menge das Anilinochinolon **1 c**, obwohl der Harnstoff im Überschuß vorhanden ist. Die schlechte Auftrennung und die Neigung des Diphenylharnstoffes, während der Reaktion zu sublimieren, bedingen, daß diese einstufige Methode keinen Vorteil gegenüber der zweistufigen Synthese über **1 c** (aus **7** und Anilin), gefolgt vom Ringschluß mit Diphenylcarbonat, bringt.

Von den Isochinolino-chinolonen **8 c, d** ist in der Literatur nur das vollständig ungesättigte Diazachrysen-grundgerüst beschrieben²²; die systematische Bezeichnung dafür lautet Dibenzo[*c, h*][1,6]naphthyridin. Das Isochinolinocumarin **1 a** wurde bereits früher durch Einwirkung von Ammoniak auf das entsprechende Isocumarino-cumarin erhalten²³.

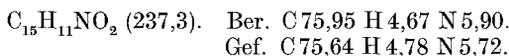


Experimenteller Teil

Schmp.: *Tottoli*-Apparat (Büchi) bzw. Metallheizblock (über 200 °C), nicht korrigiert. IR-Spektren: Perkin-Elmer 421 und 298 (KBr-Preßlinge); ¹H-NMR-Spektren: Varian A 60 A, HA 100 D und EM 360 (*TMS* als interner Standard, *DMSO-d*₆ als Lösungsmittel, δ-Werte in ppm); Massenspektren: AEI MS 20 und Varian MAT 111 (70 bzw. 80 eV); Elementaranalysen: C,H,N-Automat Carlo Erba 1106.

4-Amino-3-phenyl-[1]benzopyran-2-on (1a)

5,0 g (15 mmol) 4-Benzylamino-3-phenylcumarin¹⁵ werden in 200 ml Eisessig an 0,5 g Palladium/Aktivkohle (5%) unter Rückfluß langsam mit Wasserstoff versetzt. Nach dem Filtrieren und Einengen am Rotationsverdampfer wird der Rückstand aus Ethanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 3,1 g (87%) gelbliche Prismen, Schmp. 182 °C.

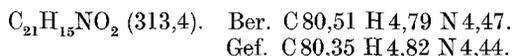


IR: 3 460 m, 3 350—3 200 m, 1 670 m, 1 625 s, 1 600 s, 1 545 cm⁻¹ m.

¹H-NMR: 6,8 (s, breit), 7,25 (s, 5 H), 7,35 (m, 2 H), 7,8 (m, 1 H), 8,1 (m, 1 H); MS: *m/e* = 238 (15), 237 (100, *M*⁺), 236 (75).

4-Phenylamino-3-phenyl-[1]benzopyran-2-on (1b)

4,8 g (20 mmol) 4-Hydroxy-3-phenylcumarin²¹ und 2,6 g Anilinhydrochlorid werden in 9,4 g Anilin (100 mol) 12 h unter Rückfluß erhitzt (Ölbadtemperatur 230 °C). Das Anilin wird durch Wasserdampfdestillation entfernt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 5,8 g (93%) gelbliche Prismen, Schmp. 210 °C aus Benzol.

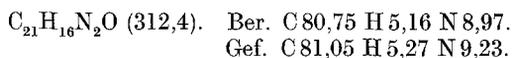


IR: 3320 s, 3100 w, 1 730 w, 1 680 s, 1 610 sh, 1 600 s, 1 560 s, 1 500 cm⁻¹ s.

MS: *m/e* = 341 (21), 313 (*M*⁺, 63), 312 (36).

4-Phenylamino-3-phenyl-chinolin-2(1H)-on (1c)

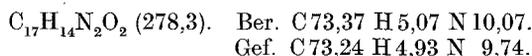
4,8 g (20 mmol) 4-Hydroxy-3-phenyl-2-chinolon¹⁴ werden wie bei **1b** beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet. Das kristalline Rohprodukt wird aus DMF umkristallisiert. Ausb. 5,8 g (93%) farblose Prismen, Schmp. 280 °C (Zers.).



IR: 3 350 s, 1 650 s, 1 595 cm⁻¹ s.

4-Acetylamino-3-phenyl-chinolin-2(1H)-on (1g)

2,36 g (0,01 mol) **1d**¹⁷ werden mit 5 ml Acetanhydrid in 15 ml Pyridin und 50 ml Dioxan 1 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, in Eiswasser gegossen und das Rohprodukt filtriert. Ausb. 1,8 g (65%) gelbliche Nadeln, Schmp. 235 °C aus 2-Propanol.



IR: 3 500—3 200 br, 3 100—2 700 m, 1 725 sh, 1 715 s, 1 655 s, 1 600 w, 1 570 cm⁻¹ w.

¹H-NMR: 2,1 (s, CH₃), 7,0—7,6 (m, 8 H), 7,8—8,0 (dd, *J* = 2 + 7 Hz, H an C-5), 12,2 (s, NH).

MS: *m/e* = 279 (21), 278 (48, *M*⁺), 277 (31).

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Indole 2a–g

3 mmol des entsprechenden 4-Amino-3-phenylcumarins (**1a, b**) oder 4-Amino-3-phenyl-2-chinolons (**1c–g**) werden in 30 ml Diphenylether mit 0,5 g Palladium/Aktivkohle (5%) unter Rückfluß und Luftdurchleiten 48 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten filtriert man vom Katalysator, kocht diesen mit heißem *DMF* aus und engt die vereinigten Filtrate im Vak. zur Trockne ein. Nach Anreiben mit dem entsprechenden Lösungsmittel wird umkristallisiert.

11H-[1]Benzopyrano[4,3–b]indol-6-on (2a)

Nach Anreiben mit Methanol 0,09 g (13%) farblose Prismen, Schmp. 258 °C (Zers.) aus Ethanol.

$C_{15}H_9NO_2$ (235,2). Ber. C 76,59 H 3,86 N 5,95.
Gef. C 76,32 H 3,94 N 6,07.

IR: 1 725 s, 1 670 w, 1 670 w, 1 620 m, 1 590 m, 1 500 cm^{-1} s.
MS: $m/e = 236$ (21), 235 (100, M^+), 234 (16).

11-Phenyl-11H-[1]benzopyrano[4,3–b]indol-6-on (2b)

Nach Anreiben mit Petrolether (Sdp. 40–60 °C) 0,84 g (90%) gelbe Nadeln, Schmp. 238 °C aus Chloroform/Petrolether.

$C_{21}H_{13}NO_2$ (311,3). Ber. C 81,01 H 4,21 N 4,49.
Gef. C 80,74 H 4,19 N 4,39.

IR: 1 730 s, 1 670 w, 1 635 w, 1 615 m, 1 595 m, 1 585 m, 1 500 cm^{-1} m.
MS: $m/e = 312$ (35), 311 (72, M^+), 310 (23).

11-Phenyl-11H-indolo[3,2–c]chinolin-6(5H)-on (2c)

Farblose Prismen, Schmp. 281 °C aus *DMF*, Ausb. 0,88 g (95%).

$C_{21}H_{14}N_2O$ (310,4). Ber. C 81,28 H 4,54 N 9,03.
Gef. C 81,41 H 4,65 N 8,45.

IR: 3 200–2 600 m, 1 655 s, 1 595 cm^{-1} s.
 1H -NMR: 6,85–7,25 (m, 12 H), 8,3–8,45 (m, H an C-7).
MS: $m/e = 311$ (29), 310 (100, M^+), 309 (19).

11H-Indolo[3,2–c]chinolin-6(5H)-on (2d)

Ausb. 0,1 g (15%) farblose Nadeln aus *DMF*, Zers. bei 340 °C (Lit. Zers. 280 °C², Schmp. über 360 °C^{4,8}).

IR- und Massenspektren in Übereinstimmung mit den Literaturwerten^{2,4}.

5-Methyl-11H-indolo[3,2–c]chinolin-6(5H)-on (2e)

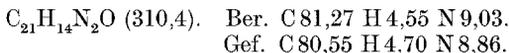
Nach Anreiben mit Methanol 0,17 g (24%) gelbliche Prismen, Schmp. 265 °C (Zers.) aus Ethanol.

$C_{16}H_{12}N_2O$ (248,3). Ber. C 77,40 H 4,87 N 11,28.
Gef. C 77,45 H 4,65 N 10,84.

IR: 3 200 m, 1 630 s, 1 605 s, 1 565 m, 1 510 cm^{-1} w.
MS: $m/e = 249$ (12), 248 (22, M^+).

5-Phenyl-11H-indolo[3,2-c]chinolin-6(5H)-on (2f)

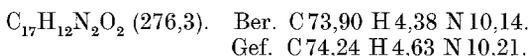
Nach Anreiben mit Methanol 0,27 g (29%) gelbliche Prismen, Schmp. 305 °C (Zers.) aus Ethanol.



IR: 3 350 m, 3 050–2 900 w, 1 655 sh, 1 635 s, 1 565 m, 1 500 cm^{-1} w.
MS: $m/e = 311$ (14), 310 (33, M^+), 309 (22).

11-Acetyl-11H-indolo[3,2-c]chinolin-6(5H)-on (2g)

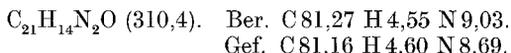
Nach Anreiben mit Petrolether 0,14 g (17%) gelbliche Prismen, Schmp. 205 °C aus Dichlormethan/Petrolether.



IR: 3 200–2 600 m, 1 710 m, 1 645 s, 1 600 m, 1 570 cm^{-1} m.
MS: $m/e = 277$ (2), 276 (5, M^+), 260 (5), 233 (8), 171 (24), 170 (100).

4-Amino-5-phenyl-pyridof[3,2,1-d,e]carbazol-6-on (3)

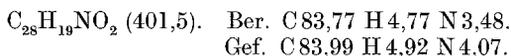
2,17 g (7 mmol) Phenylmalonylcarbazol¹⁸ und 2,2 g Benzylammoniumchlorid werden 15 min bei 300 °C gehalten, dann in Wasser eingetragen und nach gutem Zerkleinern und filtrieren mit 0,05 N NaOH 30 min gerührt. Das filtrierte und getrocknete Rohprodukt wird mit 200 ml heißem Cyclohexan digeriert und der Rückstand aus Ethanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 0,57 g (26%) farblose Prismen, Schmp. 212 °C aus Ethanol/Wasser.



IR: 3 440 m, 3 180 m, 1 640 sh, 1 620 sh, 1 590 s, 1 570 s, 1 540 cm^{-1} m.
MS: $m/e = 311$ (3), 310 (6, M^+), 309 (3), 167 (18), 120 (100), 118 (48).

5-Benzyl-5-phenyl-pyridof[3,2,1-d,e]carbazol-4,6(5H)-dion (5)

Die bei der Herstellung von **3** anfallende Cyclohexan-Mutterlauge wird auf etwa 1/4 des Volumens eingeeengt und filtriert. Ausb. 0,15 g (7%) farblose Prismen, Schmp. 201 °C aus Ligroin.



IR: 3 040 w, 1 705 s, 1 670 s, 1 600 m, 1 490 cm^{-1} m.
MS: $m/e = 402$ (12), 401 (36, M^+), 400 (7), 91 (100).

6-Phenyl-dibenzo[c,h][1,6]naphthyridin-11(12H)-on (6)

Aus dem Benzylamino-2-chinolon **1h**¹⁵ nach der allgemeinen Methode für die Indole **2**; Ausb. 0,37 g (38%) farblose Prismen, identisch mit der in Lit.¹⁵ beschriebenen Verbindung.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Isochinolone 8

2,5 g Diphenylcarbonat und 4 mmol der entsprechenden Aminverbindungen **1** werden 24 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, zur Entfernung von Phenol das zerriebene Rohprodukt mit ca. 100 ml 10proz. Sodalösung digeriert

und der Rückstand mit wenig Essigester angerieben. Nach dem Filtrieren wird aus dem angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert.

[1]Benzopyrano[4,3-c]isochinolin-5,12(11H)-dion (8a)

Ausb. 0,16 g (15%) gelbliche Nadeln, Schmp. 312 °C aus 2-Propanol (Lit. Schmp. 310 °C²³).

IR: 3 300–2 800 m, 1 770 s, 1 660 s, 1 630 m, 1 600 m, 1 580 m, 1 515 cm⁻¹ m.
MS: *m/e* = 264 (19), 263 (95, *M*⁺).

11-Phenyl-[1]benzopyrano[4,3-c]isochinolin-5,12(11H)-dion (8b)

a) Nach der allgemeinen Herstellungsvorschrift, Ausb. 0,42 g (31%) orange Nadeln, Schmp. 228 °C aus Ligroin.

b) 0,95 g (4 mmol) des Chinolons **7** werden mit 2,1 g (0,01 mol) Diphenylcarbonat unter Stickstoff 8 h auf 250 °C erhitzt und dann der zerriebene Schmelzkuchen mit Aceton angerieben. Die Mutterlauge wird eingeeengt und fraktioniert aus Ligroin umkristallisiert. Ausb. 0,16 g (15%), identisch mit der nach Methode a) erhaltenen Verbindung. Daneben werden noch 0,11 g (9%) **1c** isoliert.

C₂₂H₁₃NO₃ (339,4). Ber. C 77,87 H 3,86 N 4,13.
Gef. C 77,83 H 3,79 N 4,14.

IR: 3 100 m, 1 770 s, 1 755 s, 1 720 sh, 1 640 s, 1 620 s, 1 610 s, 1 560 cm⁻¹ m.
MS: *m/e* = 339 (8), 338 (16).

5-Phenyl-dibenzo[c,h][1,6]naphthyridin-6,11(5H,12H)-dion (8c)

Ausb. 0,62 g (46%) gelbe Prismen, Schmp. 235 °C aus Ethanol.

C₂₂H₁₄N₂O₂ (330,4). Ber. C 78,10 H 4,14 N 8,28.
Gef. C 77,89 H 4,21 N 7,98.

IR: 1 655 sh, 1 645 s, 1 600 sh, 1 590 s, 1 560 cm⁻¹ m.
MS: *m/e* = 339 (10), 338 (*M*⁺, 15).

2-Methyl-dibenzo[c,h][1,6]naphthyridin-6,11(5H,12H)-dion (8d)

Ausb. 0,72 g (65%) gelbliche Prismen, Schmp. 420 °C (Zers.) aus *DMSO*.

C₁₇H₁₂N₂O₂ (276,3). Ber. C 73,90 H 4,38 N 10,13.
Gef. C 73,97 H 4,37 N 10,03.

IR: 3 200–2 800 m, 1 655 sh, 1 635 s, 1 600 sh, 1 550 m, 1 500 cm⁻¹ w.
MS: *m/e* = 277 (19), 266 (100, *M*⁺), 265 (14).

Literatur

- ¹ Saxton J. E., in: The Alkaloids (*Manske*, Hrsg.), Bd. VII, S. 4 ff. (1960); Bd. VII, S. 1 ff. (1965). New York-London: Academic Press; *Hesse M.*, Alkaloidchemie, 1. Aufl., S. 20. Stuttgart: G. Thieme. 1978.
- ² Winterfeldt E., *Altmann H. J.*, *Angew. Chem.* **80**, 486 (1968); Intern. Ed. Engl. **7**, 466 (1968).
- ³ Bergman J., Carlsson R., Sjöberg B., *J. Heterocycl. Chem.* **14**, 1123 (1977).
- ⁴ Dave V., Warnhoff E. W., *Tetrahedron* **31**, 1255 (1975).
- ⁵ Bourdais J., Lorre A., *J. Heterocycl. Chem.* **12**, 1111 (1975).

- ⁶ Braunkholtz J. T., Mann F. G., J. Chem. Soc. **1955**, 381.
- ⁷ De Diesbach H., Gross J., Tschannen W., Helv. Chim. Acta **34**, 1050 (1951).
- ⁸ Walser A., Silverman G., Flynn T., Fryer R. I., J. Heterocycl. Chem. **12**, 351 (1975).
- ⁹ Trkovic M., Djudjic R., Tabakovic I., Kules M., Org. Prep. Proc. Int. **14**, 21 (1982); Osman A. M., Hammam A. S., Khalil Z. H., Yanni A. S., Ind. J. Chem. **21 B**, 325 (1982); Dagher C., Hanna R., Terentiev P. B., Boundel Y. G., Kost A. N., Maksimov B. I., J. Heterocycl. Chem. **19**, 645 (1982).
- ¹⁰ Kappe Th., Schmidt H., Org. Prep. Proc. Int. **4**, 233 (1972).
- ¹¹ Kappe Th., Brandner A., Z. Naturforsch. **29 b**, 292 (1974).
- ¹² Stadlbauer W., Kappe Th., Z. Naturforsch. **30 b**, 139 (1975).
- ¹³ Ahluwalia V. K., Prakash V., Rani N., Ind. J. Chem. **16 B**, 372 (1978).
- ¹⁴ Stadlbauer W., Schmut O., Kappe Th., Monatsh. Chem. **111**, 1005 (1980).
- ¹⁵ Stadlbauer W., Kappe Th., Monatsh. Chem. **113**, 751 (1982).
- ¹⁶ Curd F. H. S., Raison C. G., Rose F. L., J. Chem. Soc. **1947**, 899.
- ¹⁷ Stadlbauer W., Kappe Th., Synthesis **1981**, 833.
- ¹⁸ Baumgarten P., Riedel M., Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 984 (1942).
- ¹⁹ Jacobs R. T., Wright A. D., Smith F. X., J. Org. Chem. **47**, 3769 (1982).
- ²⁰ Stadlbauer W., Ghobrial N., Kappe Th., Z. Naturforsch. **35 b**, 892 (1980).
- ²¹ Stadlbauer W., Kappe Th., Monatsh. Chem. **109**, 1485 (1978).
- ²² Kessar S. V., Pahwa P. S., Pawanjit S. P., Gupta Y. P., Ind. J. Chem. **16 B**, 92 (1978).
- ²³ Chatterjea J. N., Banerjee B. K., Prasad N., J. Ind. Chem. Soc. **42**, 283 (1965).