

**Abbau von IV mit Kaliumpermanganat in Aceton:** In die Lösung von 618.7 mg IV in 100 ccm Aceton wurden 2.2 g KMnO<sub>4</sub> hineinextrahiert. In der Siedehitze ging die Oxydation rasch vor sich. Man gab 50 ccm kaltgesättigte währ. Natriumcarbonatlösung zu und destillierte bis zur Trockne. Der Rückstand wurde mit verd. Perchlorsäure angesäuert und zweimal ausgeäthert. Nach dem Eindunsten der mit entwässertem Natriumsulfat getrockneten Lösung kristallisierte man den Rückstand aus wenig Wasser um und erhielt 498.5 mg *o*-Brom-benzoësäure vom Schmp. 149.5° (89.2% der nach Gl. (1) zu erwartenden Menge).

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Br (201.0) Ber. C 41.82 H 2.51 Br 39.75 Gef. C 41.56 H 2.55 Br 39.72

**Magnetische Messung (Institut W. Klemm)**

(Die  $\chi$ -Werte sind mit 10<sup>6</sup> multipliziert, die Temperaturen absolute)

Substanz	90°	195°	293°	$\chi_{\text{Mol}}$ gef.	$\chi_{\text{Mol}}$ ber.
Blei-tetrakis- <i>o</i> -chlorbenzyl ...	-0.46	-0.46	-0.49	-347	-356

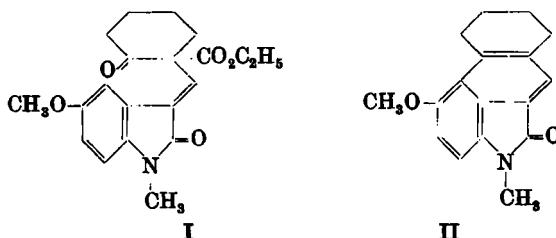
#### 84. Hans Plieninger und Tadashi Suehiro: Indolderivate, II. Mitteil.<sup>1)</sup>: Cyclisierungen in der Indolreihe

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg]

(Eingegangen am 22. Januar 1955)

Es wird gezeigt, daß Skatylketone, die in der 5-Stellung des Indolringes eine Oxyfunktion tragen (IX und X), sich mit Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Bromwasserstoff-Eisessig in eine tetracyclische Verbindung XIII überführen lassen.

Vor kurzem<sup>2)</sup> konnte nachgewiesen werden, daß das Oxindolketon I mit Schwefelsäure leicht in ein Naphthostyrilderivat II übergeht.



Ähnliche Cyclisierungsversuche in der Indolreihe<sup>3)</sup> waren bisher erfolglos. Eine Arbeit von J. A. Barltrop und D. A. H. Taylor<sup>4)</sup>, in der über Kondensationsversuche in der Indolreihe mit dem gleichen Ziel berichtet wird, veranlaßt uns, unsere Versuche mit 5-oxy-substituierten Indolderivaten bekannt zu geben.

Indol-carbonsäuren-(2) sind für derartige Umsetzungen besonders geeignet, da die reaktive 2-Stellung blockiert ist und die Verbindungen gut kristallisieren.

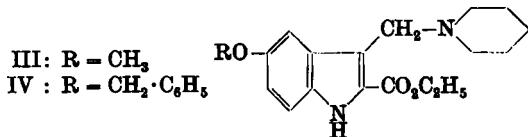
<sup>1)</sup> I. Mitteil.: Chem. Ber. 87, 228 [1954].

<sup>2)</sup> H. Plieninger u. E. Castro, Chem. Ber. 87, 1760 [1954].

<sup>3)</sup> H. Plieninger, Chem. Ber. 86, 404 [1953].

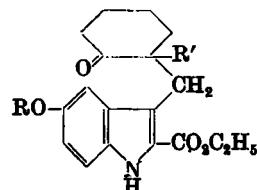
<sup>4)</sup> J. chem. Soc. [London] 1954, 3399.

Ausgehend von 5-Methoxy- und 5-Benzylxy-indol-carbonsäure-(2)-ester haben wir die Mannich-Basen III und IV dargestellt.



Daraus wurden durch Mannichschen Austausch mit Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester die Ketoester V und VI gewonnen. Ganz analog wurden mit Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-benzylester<sup>2)</sup> die Ketoester VII und VIII dargestellt.

V: R = CH <sub>3</sub>	R' = CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
VI: R = CH <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	R' = CO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
VII: R = CH <sub>3</sub>	R' = CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
VIII: R = CH <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	R' = CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
IX: R = CH <sub>3</sub>	R' = H
X: R = H	R' = H

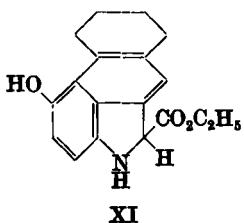


Unter dem Einfluß von Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Bromwasserstoff-Eisessig konnte in keinem Fall eine Cyclisierung beobachtet werden. Die Verbindungen werden gespalten, wobei Geruch nach Cyclohexanon-carbonsäure-ester auftritt und der Indolanteil polymerisiert.

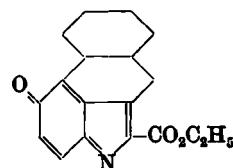
Hydriert man die Ketoester VII und VIII mit Palladium auf Kohle in Eisessiglösung, so erhält man unter Decarboxylierung die Ketone IX und X. Die Ketogruppe wird hierbei nicht angegriffen.

Die so gewonnenen Ketone lassen sich mit Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Bromwasserstoff-Eisessig cyclisieren. Dabei wurde aus beiden Verbindungen das gleiche rote kristallisierte Produkt der Zusammensetzung C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N erhalten. Es löst sich in organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe, während in Natronlauge ein Umschlag nach Rot eintritt. Die alkalische Lösung ist stabil, was gegen die Annahme einer Chinonstruktur spricht. Mit Diazomethan in Äther behandelt, erhält man einen orangefarbenen Methyläther. Reduktion mit Zink-Eisessig führt zu einer schwach gelben Lösung, die beim Stehenlassen an der Luft wieder orange wird.

Als Ringgerüst kommt, nachdem der Ketonsauerstoff bei der Behandlung mit Schwefelsäure eliminiert wurde, sehr wahrscheinlich ein Benz-(cd)-indol-



XI

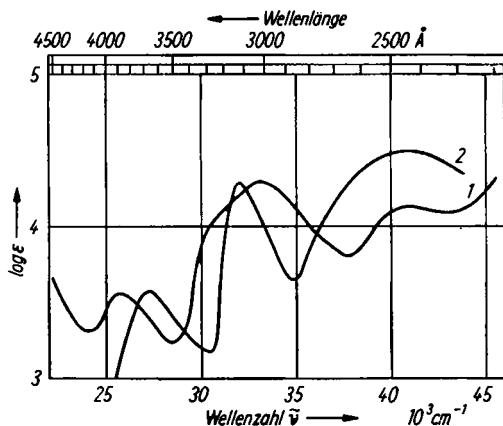


XII

System in Frage. Naheliegend wäre eine Struktur XI mit Benz-(cd)-indolin-System, von dem wir wissen, daß es energetisch äußerst begünstigt ist. Diese Verbindungsklasse ist jedoch nur schwach farbig.

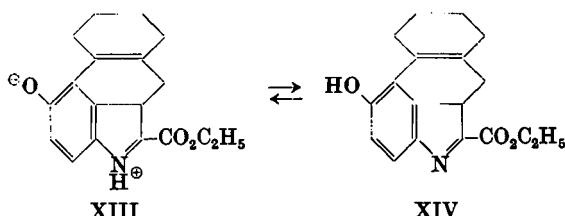
Die Struktur eines Naphthochinon-imins XII scheidet wegen der großen Beständigkeit und wegen der Bildung eines Methyläthers aus.

Beim Vergleich des UV-Spektrums der Verbindung mit anderen Indol- bzw. Indoleninderivaten fällt eine Ähnlichkeit mit dem Alkaloid Serpentin bzw. Alstonin auf<sup>5)</sup> (Abbild. 1). Wir halten eine Formulierung XIII, ähnlich einer „Anhydroniumbase“, wie sie das Alstonin darstellt, für wahrscheinlich.



Abbild. 1. UV-Spektrum der Verbindung XIII in Methanol (Kurve 1). UV-Spektrum des Serpentins in Äthanol (nach F. Bader und H. Schwarz<sup>5</sup>) (Kurve 2)

nur daß hier die negative Ladung nicht am Stickstoff, sondern am phenolischen Sauerstoff auftritt. Die Verbindung kann im Gleichgewicht stehen mit der Phenolbase XIV.



Daß bei der Cyclisierung eine Dehydrierung zu der Verbindung  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$  stattgefunden hat, ist auszuschließen. Die Wasserstoffbestimmung ist zwar um 0.20 % tiefer als für  $\text{H}_{19}$  erwartet, aber doch weit über dem für  $\text{H}_{17}$  berechneten Wert.

Das IR-Spektrum (Abbild. 2) zeigt folgendes: In der Ausgangsverbindung und im Reaktionsprodukt sind starke Carbonylbanden vorhanden. Die Ausgangsverbindung zeigt noch die Indol-NH-Bande bei  $3.0 \mu$ , welche beim Reaktionsprodukt kaum mehr zu finden ist; dieses weist dagegen eine neue Bande bei  $6.37 \mu$  auf, die man beim Serpentin der  $>\text{C}=\text{N}$ -Gruppe zuschreibt und die

<sup>5)</sup> F. Bader u. H. Schwarz, Helv. chim. Acta **35**, 1595 [1952].

mit der Struktur des Indoleninderivates gut übereinstimmen würde. Diese Bande, die noch im Doppelbindungsbereich liegt, läßt aber keinen eindeutigen Schluß zu. Dagegen kann eine  $>\text{C}=\text{N}$ -Gruppe verantwortlich sein für die neue Bande bei  $6.06\ \mu$ .

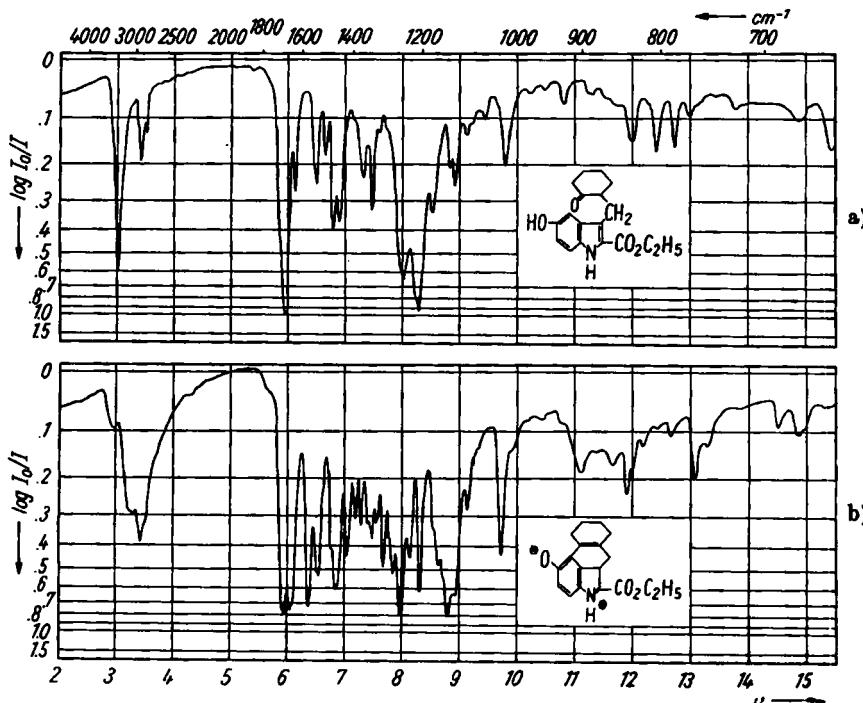
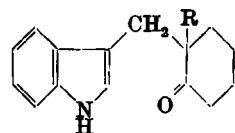


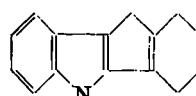
Abbildung 2. IR-Spektren. a) 1-[5-Oxy-2-carbäthoxy-skatyl]-cyclohexanon-(2) (X) und b) Verbindung XIII (als Kristallpulver)

Die neuen Banden bei  $3.23$  und  $3.32\ \mu$  weisen auf starke Assoziation oder Zwitterionenstruktur hin, die ebenfalls der angegebenen Formel XIII entspricht.

Schließlich haben wir noch untersucht, in welcher Weise ähnliche Indolketone reagieren, deren 2-Stellung frei ist. Durch Umsetzung von 3-Piperidino-methyl-indol mit Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-benzylester haben wir den Ketoester XV dargestellt. Nach Hydrierung mit Palladium erhielten wir das Keton XVI als Öl (Semicarbazone Schmp.  $187^\circ$ ).



XV: R =  $\text{CO}_2\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$   
XVI: R = H

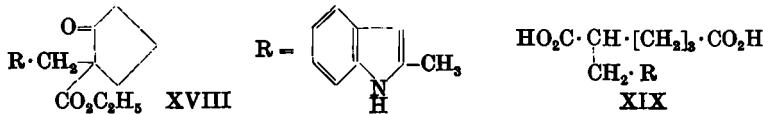


XVII

Dieses Keton verändert sich nach dem Lösen in Bromwasserstoff-Eisessig schon nach kurzer Zeit. Nach dem Aufarbeiten erhielten wir eine krist. Verbin-

dung, deren Analyse auf die Summenformel  $C_{15}H_{15}N$  stimmt. Sehr wahrscheinlich handelt es sich um 1,2,3,4,5,10-Hexahydro-indeno[1,2-*b*]indol (XVII).

Die anfangs beschriebenen Ketoester unterliegen leicht einer Säurespaltung. In einem Fall haben wir die Reaktion näher untersucht und aus dem Ketoester XVIII in guter Ausbeute  $\alpha$ -[2-Methyl-skatyl]-adipinsäure (XIX) erhalten.



Herrn Dr. W. Otting vom hiesigen Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung sind wir verbunden für die Aufnahmen und die Diskussion der IR-Spektren.

T. Suehiro dankt der Humboldt-Stiftung für ein Stipendium. Die Arbeit wurde durch eine Sachbeihilfe der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

Herrn Dr. h. c. Fr. Richter danken wir für seinen Rat in Nomenklaturfragen, der Badischen Anilin- & Soda-fabrik, Ludwigshafen/Rh., für die großzügige Überlassung von Chemikalien.

## Beschreibung der Versuche

3-Piperidinomethyl-5-methoxy-indol-carbonsäure-(2)-äthylester (III): 7 g 5-Methoxy-indol-carbonsäure-(2)-äthylester werden mit einer Mischung aus 4 g Piperidin, 8 ccm 60-proz. Essigsäure und 3.5 ccm 35-proz. Formalin auf dem Wasserbad 1 Stde. erwärmt. Es wird mit 50 ccm Wasser versetzt und durch Extraktion mit Äther etwas Ausgangsmaterial entfernt. Die wäsr. Lösung wird mit Natriumcarbonatlösung alkalisch gemacht, wobei die Mannich-Base als Kristallmasse ausfällt. Aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 157°; Ausb. 6.5 g.

$C_{18}H_{24}O_3N_2$  (316.2) Ber. C 68.37 H 7.60 N 8.86 Gef. C 68.56 H 7.90 N 8.26

3-Piperidinomethyl-5-benzyloxy-indol-carbonsäure-(2)-äthylester (IV): 2.5 g 5-Benzylxy-indol-carbonsäure-(2)-äthylester werden mit einer Mischung aus 1.5 g Piperidin, 5 ccm 60-proz. Essigsäure, 2 ccm 35-proz. Formalin und 10 ccm Alkohol auf dem Wasserbad 3 Stdn. erwärmt. Die weitere Aufarbeitung ist genau wie im vorigen Versuch beschrieben. Aus Alkohol umkristallisiert, erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 130–132°; Ausb. 1.75 g.

$C_{24}H_{28}O_3N_2$  (392.5) Ber. C 73.44 H 7.19 N 7.14 Gef. C 73.02 H 7.31 N 5.94

1-[5-Methoxy-2-carbäthoxy-skatyl]-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (V): 5.2 g Mannich-Base III werden in 20 ccm Alkohol mit 1.95 g Dimethylsulfat versetzt. Nach 30 Min. hat sich alles gelöst. Darauf versetzt man mit 2.8 g Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester und gibt die Mischung in eine Natriumäthylatlösung aus 0.38 g Natrium in 5 ccm Alkohol. Nachdem man 10 Min. auf dem Wasserbad erwärmt hat, verdünnt man mit 50 ccm Wasser und extrahiert mit Äther. Die äther. Schicht wird mit verd. Essigsäure und mit Natriumcarbonatlösung gewaschen und nach dem Trocknen eingedampft. Es hinterbleibt ein Rückstand, der aus Alkohol zweimal umkristallisiert wird. Schmp. 130°; Ausb. 2.5 g.

$C_{22}H_{22}O_7N$  (401.4) Ber. C 65.82 H 6.78 N 3.49 Gef. C 65.87 H 6.50 N 3.54

1-[5-Methoxy-2-carbäthoxy-skatyl]-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-benzylester (VII): 1.55 g Mannich-Base III werden in 10 ccm Benzylalkohol mit 0.58 g Dimethylsulfat umgesetzt. Zu der Lösung des quartären Salzes fügt man 1.14 g Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-benzylester und gibt das Gemisch in eine Kaliumbenzylatlösung aus 0.19 g Kalium in 15 ccm Benzylalkohol. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbad wird mit verd. Essigsäure verdünnt und mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wäscht man mit Natriumcarbonatlösung, trocknet und dampft ein. Der Benzylalkohol wird i.Vak. abgedampft, wobei eine krist. Verbindung ausfällt. Sie wird aus einem Gemisch Alkohol-Toluol umkristallisiert und zeigt dann einen Schmp. von 200-201°. Ausb. 1.2 g. Die Verbindung ist in Alkohol und Äther ziemlich schwer löslich.

$C_{21}H_{20}O_4N$  (463.5) Ber. C 69.96 H 6.31 N 3.02 Gef. C 69.82 H 6.44 N 2.99

**1-[5-Benzyl-oxo-2-carbäthoxy-skatyl]-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (VI):** Diese Verbindung wird analog dem Keton V aus 2 g Mannich-Base IV gewonnen. Nur muß hier bei der Umsetzung mit Dimethylsulfat kurz erwärmt werden. Das Reaktionsprodukt schmilzt, aus Alkohol umkristallisiert, bei 164°. Ausb. 1.23 g.

$C_{28}H_{31}O_6N$  (477.5) Ber. C 70.42 H 6.54 N 2.93 Gef. C 70.69 H 6.49 N 3.33

**1-[5-Benzyl-oxo-2-carbäthoxy-skatyl]-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-benzylester (VIII):** Diese Verbindung wird analog dem Keton VII aus 8.45 g Mannich-Base IV hergestellt. Sie kristallisiert aus Toluol in sehr feinen Nadeln vom Schmp. 186°; Ausb. 9.5 g.

$C_{33}H_{35}O_6N$  (539.6) Ber. C 73.43 H 6.17 N 2.60 Gef. C 73.85 H 6.35 N 2.68

**1-[5-Methoxy-2-carbäthoxy-skatyl]-cyclohexanon-(2) (IX):** 1 g des Ketoesters VII wird in 100 ccm Eisessig mit etwa 0.5 g 4-proz. Palladium auf Kohle hydriert. Nach der Aufnahme der für die Hydrogenolyse berechneten Menge Wasserstoffs ist die Reaktion beendet. Der Katalysator wird abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingengt, wobei ein krist. Rückstand hinterbleibt. Die Verbindung, aus Alkohol-Wasser umkristallisiert, schmilzt bei 166–168°. Ausb. 300 mg.

$C_{19}H_{23}O_4N$  (329.4) Ber. C 69.28 H 7.04 N 4.25 Gef. C 69.17 H 7.41 N 4.41

**1-[5-Oxy-2-carbäthoxy-skatyl]-cyclohexanon-(2) (X):** Die Verbindung wird analog dem Keton IX durch katalytische Hydrierung des Ketoesters VIIII gewonnen. Sie zeigt einen Schmp. von 168–170° und ist in verd. Alkalilösung löslich.

$C_{18}H_{21}O_4N$  (315.3) Ber. C 68.55 H 6.71 N 4.44 Gef. C 68.80 H 6.99 N 4.58

**1-[5-Oxy-2-carbäthoxy-skatyl]-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester:** Diese Verbindung wird analog den vorigen Verbindungen durch Hydrogenolyse aus 4 g des Ketoesters VI gewonnen. Aus währ. Alkohol umkristallisiert, Schmp. 174°; Ausb. 1.4 g.

$C_{21}H_{25}O_5N$  (387.4) Ber. C 65.10 H 6.51 N 3.61 Gef. C 65.07 H 6.82 N 3.58

**6-Oxy-4,5-tetramethylen-2a,3-dihydro-benz[cd]indol-carbonsäure-(2)-äthylester (XIII):** a) 80 mg des Ketons IX werden in 1 ccm 30-proz. Bromwasserstoff-Eisessig unter Rotfärbung gelöst. Nach 5 Min. wird mit Wasser versetzt, dann mit Äther extrahiert, die äther. Schicht mit Natriumcarbonatlösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Den Ätherrückstand löst man in wenig Alkohol, wobei sich nach einiger Zeit eine krist. rote Verbindung vom Schmp. 255° abscheidet. (Da schon ab 220° eine leichte Zersetzung stattfindet, muß man schnell erwärmen.)

$C_{18}H_{19}O_3N$  (297.3) Ber. C 72.72 H 6.39 N 4.70 Gef. C 72.37 H 6.85 N 4.67

b) 500 mg des Oxyketons X werden in 5 ccm 85-proz. Phosphorsäure 5 Min. im siedenden Wasserbad erwärmt. Man gießt auf Eis und arbeitet, wie im letzten Versuch beschrieben, auf. Hierbei erhält man eine rote Verbindung vom Schmp. 268°.

Gef. C 72.39 H 6.19 N 4.79

Ein Teil der Verbindung war in Alkohol schwerer löslich und wurde aus Essigsäure umkristallisiert; Schmp. 255°.

Gef. C 72.47 H 6.24 N 4.69

Nach dem UV-Spektrum handelt es sich um zwei identische Verbindungen verschiedener Reinheit.

c) Aus dem Oxyketon X erhält man durch kurzes Erwärmen mit 90-proz. Schwefelsäure die gleiche Verbindung, ebenso mit Bromwasserstoff-Eisessig.

**6-Methoxy-4,5-tetramethylen-2a,3-dihydro-benz[cd]indol-carbonsäure-(2)-äthylester:** 50 mg der Verbindung XIII werden in 5 ccm Alkohol gelöst und mit einem Überschuß ätherischer Diazomethanlösung versetzt. Nach 3 Stdn. wird mit Äther verdünnt und mit Wasser und verd. Natronlauge ausgeschüttelt. Nach dem Eindampfen der äther. Lösung bleiben orangefarbene Kristalle zurück. Aus Alkohol umkristallisiert, Schmp. 191° (Zers.).

$C_{19}H_{21}O_5N$  (311.3) Ber. C 73.29 H 6.80 N 4.50 Gef. C 73.46 H 6.24 N 4.65

1-Skatyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-benzylester (XV): Die Verbindung wird analog der Herstellung des Ketons (VII) aus 3-Piperidinomethyl-indol und Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-benzylester gewonnen. Die Verbindung hat nach dem Umkristallisieren aus Alkohol einen Schmp. von 130–131°.

$C_{23}H_{23}O_3N$  (361.4) Ber. C 76.43 H 6.41 N 3.87 Gef. C 76.51 H 6.45 N 4.02

1-Skatyl-cyclohexanon-(2) (XVI): Die Verbindung wird durch Hydrierung des Ketoesters XV in Eisessig mit Palladium auf Kohle gewonnen. Sie kristallisiert nicht, bildet jedoch ein krist. Semicarbazone vom Schmp. 187°.

Cyclisierung von Skatylcyclohexanon: 0.5 g des ölichen Ketons XVI werden in 3 ccm 30-proz. Bromwasserstoff-Eisessig gelöst. Nach kurzer Zeit gießt man auf Eis und extrahiert mit Äther. Die Ätherlösung wird mit Natriumcarbonatlösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand kristallisiert bei längerem Stehenlassen in währ. Alkohol. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser-Alkohol schmilzt die Verbindung bei 179°; ab 140° verfärbt sie sich.

$C_{15}H_{15}N$  (209.3) Ber. C 86.07 H 7.23 N 6.69 Gef. C 86.10 H 7.16 N 7.18

1-[2-Methyl-skatyl]-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (XVIII): Die Verbindung wird analog den früher beschriebenen Umsetzungen aus 2-Methyl-3-piperidinomethyl-indol und Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester dargestellt; Schmp. 103°.

$C_{18}H_{21}O_3N$  (299.3) Ber. N 4.77 Gef. N 4.75

$\alpha$ -[2-Methyl-skatyl]-adipinsäure (XIX): 5 g der Verbindung XVIII werden in 20 ccm 2n NaOH auf dem Wasserbad 1 Stde. erwärmt. Man extrahiert mit Äther, um Ausgangsmaterial zu entfernen, und säuert mit verd. Salzsäure an. Hierbei fallen 2,2 g einer farblosen Verbindung aus, die nach dem Umkristallisieren bei 170–173° schmilzt.

$C_{16}H_{19}O_4N$  (299.3) Ber. C 66.50 H 6.58 N 4.84 Gef. C 66.29 H 6.64 N 5.00

## 85. Fritz Kaiser: Die papierchromatographische Trennung von Herz-giftglykosiden

[Aus dem Chemischen Forschungslaboratorium der C. F. Boehringer & Soehne G.m.b.H., Mannheim, Leiter: E. Haack]

(Eingegangen am 29. Januar 1955)

Mit den neuen Lösungsmittelgemischen: I. Xylol-Methyläthylketon 1:1, gesättigt mit Formamid, und II. Chloroform-Tetrahydrofuran-Formamid 50:50:6.5, gelingt eine vollständige chromatographische Trennung von Digitalis-Glykosiden und Aglykonen inn aufsteigenden Lauf auf mit Formamid imprägniertem Papier. Gemisch I ist für zahlreiche andere wenig wasserlösliche Herzgiftglykoside gut verwendbar. Es werden weitere Lösungsmittelsysteme für spezielle Trennungen und die  $R_F$ -Werte der wichtigsten in Herzgiften vor-kommenden Zucker in verschiedenen Fließmitteln angegeben.

Durch Mehrfachchromatographie in den Gemischen Xylol-Methyl-äthylketon 2:1 oder 3:1 werden die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formen von Acetyl-digitoxin, Acetylgitoxin und Acetyldigoxin getrennt und identifiziert.

Über die Papierchromatographie von Digitalis- und anderen Herz-giftglykosiden sind in den letzten Jahren mehrere Arbeiten<sup>1–4)</sup> bekannt geworden,

<sup>1)</sup> E. Habermann, W. Müller u. A. Schregelmann, Arzneimittel-Forsch. 3, 30 [1953]. <sup>2)</sup> R. Tschesche, G. Grimmer u. F. Seehofer, Chem. Ber. 86, 1235 [1953].

<sup>3)</sup> E. Schenker, A. Hunger u. T. Reichstein, Helv. chim. Acta 37, 680 [1954].

<sup>4)</sup> R. Tschesche u. F. Seehofer, Chem. Ber. 87, 1108 [1954].