

**4-Dimethylamino-3-hydroxymethyl-toluol (XX):** Bei einem weiteren Spaltungsansatz von 2.2 g *XVII* und 1.3 g *Acetylchlorid* wurde nach 24 stdg. Stehenlassen 20 ccm Wasser zugefügt und 2 Stdn. unter wiederholtem Umschwenken stehengelassen. Anschließend wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, getrennt, die äther. Phase über Calciumchlorid getrocknet und fraktioniert. Nach einem Vorlauf von *Essigsäure-diäthylamid* gingen 0.9 g (55% d. Th.) *XX* als gelbes, viskoses Öl über, Sdp.<sub>15</sub> 142–143°,  $n_D^{20}$  1.5385.

$C_{10}H_{15}NO$  (165.2) Ber. C 72.70 H 9.15 N 8.48 Gef. C 72.52 H 9.16 N 8.37

**4-Dimethylamino-3-chlormethyl-toluol (XVIII):** 4.4 g *XVII* wurden, wie vorstehend beschrieben, mit 1.7 g *Acetylchlorid* in äther. Lösung gespalten. Nach 24 stdg. Stehenlassen wurde von der geringen Menge ausgeschiedener Kristalle abgegossen und i. Vak. fraktioniert. Zunächst gingen 1.8 g (78% d. Th.) *Essigsäure-diäthylamid* über, Sdp.<sub>13</sub> 71–72°,  $n_D^{20}$  1.4400, sodann 2.1 g (56% d. Th.) *XVIII* (*Hal* = *Cl*) als gelbliche Flüssigkeit vom Sdp.<sub>15</sub> 126°,  $n_D^{20}$  1.5390. Beim Erhitzen mit Wasser löste sich die Flüssigkeit, und man konnte nach dem Abkühlen das gesamte Halogen nach VOLHARD titrieren.

$C_{10}H_{14}ClN$  (183.7) Ber. C 65.39 H 7.68 Cl 19.30 N 7.62  
Gef. C 65.65 H 7.92 Cl 18.85 N 7.94

HANS GEORG SCHLOSSBERGER und HEINZ KUCH

## Synthese des 5,6-Dihydroxy-tryptamins

Aus dem Max-Planck-Institut für Biochemie, München

(Eingegangen am 18. Februar 1960)

Ausgehend von 6-Nitro-3,4-dihydroxy-benzaldehyd bzw. 6-Nitro-3,4-dihydroxytoluol werden zwei Synthese-Wege zur Gewinnung von 5,6-Dibenzoyloxy-indol beschrieben. Dieses lässt sich über das Indolylglyoxylsäureamid IX durch Lithiummalanat-Reduktion und anschließende Hydrogenolyse in 5,6-Dihydroxy-tryptamin überführen, das entgegen den Erwartungen relativ beständig ist.

D. B. CARLISLE<sup>1)</sup> gelang der Nachweis eines Hormons in Pericardialorganextrakten von Crustaceen, das den Herzschlag reguliert und dessen chemisches Verhalten – Ähnlichkeit der Farbreaktionen mit denen des 5-Hydroxy-tryptamins (Serotonin), Inaktivierung durch Aminoxydase und Diphenoloxidase – auf das Vorliegen eines *o*-Dihydroxy-tryptamins deutet. Serotonin, das am Crustaceenherz eine ähnliche Wirkung auslöst, konnte in den Pericardialorganen nicht gefunden werden.

C. E. DALGLIESH<sup>2)</sup> diskutierte die Möglichkeit einer Oxydation von Serotonin im Stoffwechsel zu 4,5- bzw. 5,6-Dihydroxy-tryptamin. Es gelang ihm jedoch nicht, eines dieser Derivate nachzuweisen, was seiner Meinung nach aber auch auf einem raschen

<sup>1)</sup> Biochem. J. 63, 32 P [1956].

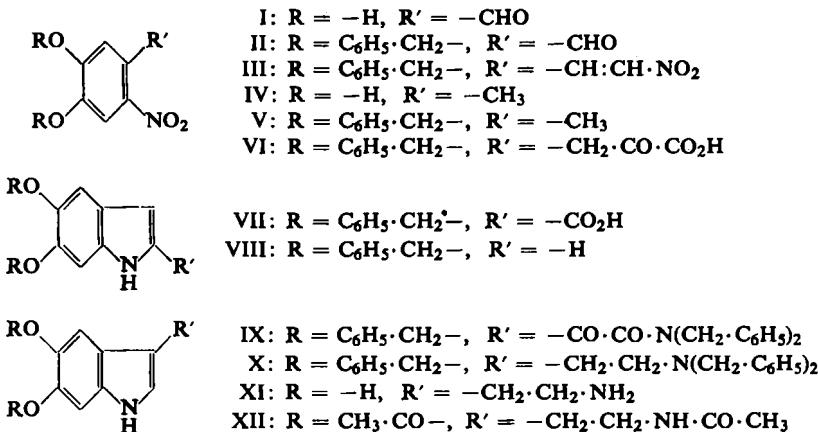
<sup>2)</sup> C. E. DALGLIESH in „Proceedings of the symposium on 5-hydroxytryptamine“, Pergamon Press, Ltd., New York 1958, S. 58.

Abbau dieser Verbindungen beruhen könnte. S. UDENFRIEND<sup>3)</sup> hält 5,6-Dihydroxy-tryptamin für außerordentlich instabil.

W. M. MCISAAC und I. H. PAGE<sup>4,5)</sup> fanden bei Serotonin-Stoffwechseluntersuchungen in geringer Menge eine Substanz, die sie für ein Oxydationsprodukt des Serotonins halten. Gleichzeitig wird in einer dieser Arbeiten<sup>5)</sup> erwähnt, daß die vasopressorische Wirkung von 5,6-Dihydroxy-tryptamin geringer sei als die von 5-Hydroxy-tryptamin. Die Autoren machen keine Angaben über die Synthese bzw. über die Herkunft des von ihnen getesteten 5,6-Dihydroxy-tryptamins, auch wird die Verbindung nicht charakterisiert, und in einer Tabelle, in der die  $R_F$ -Werte von 22 Indolderivaten aufgeführt sind, wird sie nicht erwähnt.

5,6-Dimethoxy-tryptamin wurde von C. F. HUEBNER und Mitarbb. synthetisiert und als oxydationsempfindliche Substanz beschrieben<sup>6)</sup>. Ein Versuch von J. HARLEY-MASON und A. H. JACKSON, 5,6-Dihydroxy-tryptamin in Analogie zu ihrer Serotonin-Synthese zu gewinnen, führte nicht zum Ziel; dagegen gelang ihnen die Darstellung des 5,6-Dihydroxy- $N^{\omega},N^{\omega}$ -dimethyl-tryptamins<sup>7)</sup>.

Wegen der möglichen Bedeutung des 5,6-Dihydroxy-tryptamins im Stoffwechsel sind wir seit längerer Zeit an dieser Substanz interessiert; vor kurzem gelang uns ihre Synthese, die im folgenden beschrieben wird.



Das als Ausgangsmaterial benötigte 5,6-Dibenzoyloxy-indol (VIII) wurde auf zwei verschiedenen Wegen synthetisiert: 1. In Anlehnung an A. EK und B. WITKOP<sup>8)</sup> wurde aus 6-Nitro-3,4-dihydroxy-benzaldehyd (I) durch Benzylierung 6-Nitro-3,4-dibenzoyloxy-benzaldehyd (II) gewonnen, der mit Nitromethan in 6, $\omega$ -Dinitro-3,4-dibenzoyloxy-styrol (III) übergeführt wurde. Reduktion mit Eisenpulver ergab VIII. 2. In Anlehnung an A. STOLL und Mitarbb.<sup>9)</sup> wurde durch Benzylierung von 6-Nitro-3,4-dihydroxy-

<sup>3)</sup> S. UDENFRIEND in I. c.<sup>2)</sup>, S. 62.

<sup>4)</sup> Science [Washington] **128**, 537 [1958].

<sup>5)</sup> J. biol. Chemistry **234**, 858 [1959].

<sup>6)</sup> C. F. HUEBNER, H. A. TROXELL und D. C. SCHROEDER, J. Amer. chem. Soc. **75**, 5887 [1953].

<sup>7)</sup> J. chem. Soc. [London] **1954**, 1165.

<sup>8)</sup> J. Amer. chem. Soc. **76**, 5579 [1954].

<sup>9)</sup> A. STOLL, F. TROXLER, J. PEYER und A. HOFMANN, Helv. chim. Acta **38**, 1452 [1955].

toluol (IV) das 6-Nitro-3,4-dibenzylxyloxy-toluol (V) gewonnen. Die Reissert-Synthese führte über 6-Nitro-3,4-dibenzylxyloxy-phenylbrenztraubensäure (VI) zur 5,6-Dibenzylxyloxy-indol-carbonsäure-(2) (VII), deren Decarboxylierung ebenfalls VIII lieferte. Nach M. E. SPEETER und Wm. C. ANTHONY<sup>10)</sup> wurde daraus mit Oxalylchlorid das [5,6-Dibenzylxyloxy-indolyl-(3)]-glyoxylsäurechlorid gewonnen, dessen Behandlung mit Dibenzylamin [5,6-Dibenzylxyloxy-indolyl-(3)-l-glyoxylsäure-dibenzylamid (IX) lieferte. Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid führte zum 5,6-Dibenzylxyloxy-*N*<sup>ω</sup>.*N*<sup>ω</sup>-dibenzyl-tryptamin (X), aus dem das Hydrochlorid und das Hydrogenoxalat dargestellt wurden. Durch katalytische Hydrierung von X und den genannten Salzen wurden 5,6-Dihydroxy-tryptamin (XI), das entsprechende Hydrochlorid bzw. das Oxalat erhalten. Außerdem wurden der Kreatininsulfat-Komplex und die Triacetylverbindung XII dargestellt.

XI kann unter Luftausschluß längere Zeit aufbewahrt werden. An der Luft tritt nach einigen Stunden Zersetzung ein (Braunfärbung). In wäßriger Lösung geht die Zersetzung bedeutend rascher vonstatten, dagegen weniger schnell in absol. Äthanol. Hydrochlorid, Oxalat und Kreatininsulfat sind in trockenem Zustand gut haltbar. Die zeitliche Verfolgung der UV-Absorption zeigt, daß der Kreatininsulfat-Komplex in Phosphat-Puffer (Soerensen) in Gegenwart von Luft bei *pH* 6 während 60 Minuten weitgehend stabil ist. Bei *pH* 7 tritt dagegen nach 30 Minuten eine Änderung des Spektrums ein, die nach 60 Minuten ausgeprägt ist; sie ist bei *pH* 8 bereits nach 5 Minuten zu beobachten. Die Lösungen zeigen dann im Gegensatz zum Ausgangsmaterial ein ausgeprägtes Absorptionsmaximum um 230 mμ; bei der Zersetzung bildet sich ein dunkler Niederschlag.

Herrn Professor Dr. A. BUTENANDT sind wir für die wohlwollende Förderung der Arbeit und sein ständiges Interesse zu Dank verpflichtet. Herrn Professor Dr. H. DANNENBERG danken wir für die Diskussion der UV-Spektren.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE<sup>11)</sup>

#### 5,6-Dibenzylxyloxy-indol (VIII)

a) aus 6-Nitro-3,4-dihydroxy-benzaldehyd (I)<sup>8)</sup>

6-Nitro-3,4-dibenzylxyloxy-benzaldehyd (II): 18.3 g 6-Nitro-3,4-dihydroxy-benzaldehyd (I) werden mit 28.0 g Benzylchlorid und 27.6 g Kaliumcarbonat in 200 ccm Dimethylformamid unter Rühren 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Eingießen des Reaktionsgemisches in Eiswasser scheidet sich der Aldehyd II ab, der aus Äthanol in lichtempfindlichen gelben Nadelchen vom Schmp. 138.5–139° kristallisiert. Ausb. 29.0 g (80% d. Th.).

C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>5</sub> (363.3) Ber. C 69.41 H 4.72 N 3.86 Gef. C 69.43 H 4.80 N 3.78

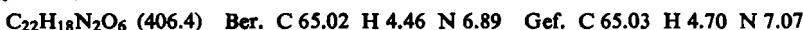
6,ω-Dinitro-3,4-dibenzylxyloxy-styrol (III)<sup>12)</sup>: Einer Suspension von 18.2 g II in 1 l Äthanol und 200 ccm Dioxan setzt man 4 ccm Nitromethan zu und läßt anschließend bei –12 bis –10°

<sup>10)</sup> J. Amer. chem. Soc. 76, 6208 [1954].

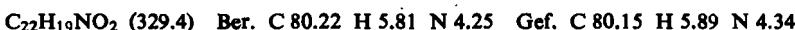
<sup>11)</sup> Alle angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Mikroanalysen von Dr. Ing. A. SCHOELLER, Kronach, und A. BERNHARDT, Mülheim (Ruhr).

<sup>12)</sup> Während der Ausführung der vorliegenden Arbeit erhielten wir Kenntnis von der Patentschrift von K. E. HAMLIN (Amer. Pat. Nr. 2862 034 vom 25. 11. 1958, C. A. 53, 7101 f [1959]), in welcher III ebenfalls beschrieben wird.

unter Röhren 7 g Kaliumhydroxyd, gelöst in 10 ccm Wasser und 100 ccm Äthanol, langsam zutropfen. Nach weiterem 2 stdg. Röhren bei  $-5^\circ$  werden bei  $-5$  bis  $0^\circ$  50 ccm verd. Salzsäure (1 : 4) tropfenweise zugefügt; danach wird die Reaktionsmischung in ca. 2 l Eiswasser gegossen. Der gelbe Niederschlag wird nach dem Trocknen zur Vervollständigung der Wassersabspaltung mit 20 g wasserfreiem Natriumacetat in 150 ccm Acetanhydrid 10 Min. auf  $120^\circ$  erhitzt, das Reaktionsgemisch nach dem Erkalten in Eiswasser gegossen und nach 2 Stdn. der Niederschlag von *III* abgesaugt, der für die Weiterverarbeitung rein genug ist. Eine Probe kristallisiert aus Essigester/Äthanol in gelben Nadeln vom Schmp. 162–163°. Ausb. 17.7 g (88% d. Th.).



*5,6-Dibenzylxyloxy-indol (VIII)*: 10.0 g rohes *III* werden unter Röhren mit 35 g Eisenpulver in 200 ccm Äthanol und 150 ccm Eisessig 20 Min. lang knapp unter dem Siedepunkt gehalten. Anschließend gießt man in Natriumhydrogensulfatlösung und extrahiert mehrmals mit Äther. Der beim Abdampfen des Äthers hinterbleibende Rückstand ergibt nach Chromatographie an neutralem Aluminiumoxyd (Akt.-St. III) und Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther farblose Nadeln vom Schmp. 115–115.5°. Ausb. 4.8 g (58% d. Th.).

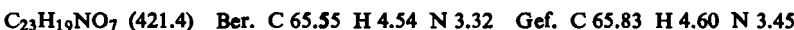


b) aus *6-Nitro-3,4-dihydroxy-toluol (IV)*<sup>9)</sup>

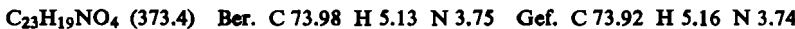
*6-Nitro-3,4-dibenzylxyloxy-toluol (V)* wird durch Benzylierung von *6-Nitro-3,4-dihydroxy-toluol (IV)*, analog der Darstellung von II, erhalten. Blaßgelbe Nadelchen (aus Äthanol) vom Schmp. 102–103°. Ausb. 86% d. Th.



*6-Nitro-3,4-dibenzylxyloxy-phenylbrenztraubensäure (VI)*: Einer Lösung von 4.7 g Kalium in 25 ccm absol. Äthanol und 150 ccm absol. Äther werden 21 g *V* und 18 g *Oxalsäure diäthylester*, gelöst in 150 ccm absol. Toluol, unter Röhren und Eiskühlung langsam zugesetzt. Nach 3 tägigem Aufbewahren unter Feuchtigkeitsausschluß wird das ausgefallene Kaliumsalz von VI gründlich mit Äther gewaschen, in 300 ccm Äthanol und 100 ccm 2 n NaOH suspendiert und 2 Stdn. geschüttelt. Die durch Ansäuern mit verd. Salzsäure ausgefällte Säure *VI* bildet aus Benzol hellgelbe Kristalle vom Schmp. 153–154°. Ausb. 19 g (75% d. Th.).



*5,6-Dibenzylxyloxy-indol-carbonsäure-(2) (VII)* erhält man aus *VI* entsprechend der Darstellung von VIII. Eine Chromatographie des Rohprodukts erübrigts sich. Umkristallisieren aus Essigester/Petroläther ergibt farblose Kristalle vom Schmp. 196.5–197.5° (Zers.). Ausb. 61% d. Th.

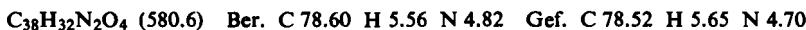


*5,6-Dibenzylxyloxy-indol (VIII)*: Die Decarboxylierung von *VII* wird in Chinaldin als Lösungsmittel unter Zusatz von etwas Kupferpulver bei 245–250° (Badtemperatur) vorgenommen. Man erhält *VIII* als farblose Nadeln vom Schmp. 115–115.5°. Ausb. 63% d. Th.

#### *5,6-Dihydroxy-tryptamin (XI)*

*[5,6-Dibenzylxyloxy-indolyl-(3)]-glyoxylsäure-dibenzylamid (IX)*: Eine Lösung von 2.0 g *VIII* in absol. Äther wird bei 0° tropfenweise mit 1.5 ccm *Oxalylchlorid* versetzt. Man läßt 15 Min. stehen und fällt das *IX* entsprechende Säurechlorid durch Zusatz von Petroläther aus. Ausb. 2.3 g (91% d. Th.). Das rohe Säurechlorid wird in kleinen Portionen unter Röhren in eine Lösung von 2.5 g *Dibenzylamin* in 100 ccm Äther eingetragen. Nach 3 stdg. Röhren wird abfiltriert und der Rückstand zur Entfernung des Dibenzylamin-hydrochlorids mit Wasser aus-

gekocht. Aus Essigester/Petroläther kristallisiert *IX* in farblosen Nadelchen vom Schmp. 162–163°. Ausb. 2.3 g (65% d. Th., bezogen auf *VIII*).



*5.6-Dibenzylxyloxy-N<sup>ω</sup>,N<sup>ω</sup>-dibenzyl-tryptamin (X):* Zu 1.0 g Lithiumaluminiumhydrid in 100 ccm Äther läßt man unter Rühren eine Suspension von 1.0 g *IX* in 100 ccm Benzol zufließen und erhitzt 3 Stdn. unter Rückfluß. Nach Hydrolyse mit Wasser wird filtriert und die Benzol/Äther-Lösung gewaschen und eingedampft. Das als bräunlicher Rückstand hinterbleibende Amin *X* (940 mg) wird über das *Hydrochlorid* (farblose, rosettenähnliche Kristalle aus Äthanol/Äther, Schmp. 216–217°, Zers.; Ausb. 75% d. Th.) oder das *Hydrogenoxalat* (farblose Rosetten aus Äthanol/Äther, Schmp. 208–209°, Zers.; Ausb. 78% d. Th.) gereinigt. Aus Benzol/Petroläther erhält man so *X* in farblosen Kristallen vom Schmp. 89–90°. Ausb. 67% d. Th., bez. auf *IX*.



#### *Hydrochlorid*



*Hydrogenoxalat:* UV-Spektrum (in Äthanol):  $\lambda_{\max}$  297 m $\mu$  ( $\log \epsilon$  3.944). Die Phenylgruppen machen sich durch kleine Maxima bei 258, 264 und 269 m $\mu$  bemerkbar.

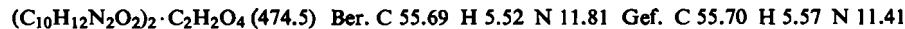


*5.6-Dihydroxy-tryptamin (XI):* 553 mg *X* werden in 100 ccm Äthanol bei 35° in Gegenwart von Palladium hydriert. Nach 24 Stdn. ist etwa die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Hierauf wird vom Katalysator abfiltriert, das Filtrat i. Vak. unter Stickstoff weitgehend eingeengt und durch Zusatz von Petroläther *XI* als farbloser Niederschlag ausgefällt. Ausb. 180 mg (95% d. Th.). Die Verbindung konnte nicht kristallisiert erhalten werden. UV-Spektrum (in Wasser):  $\lambda_{\max}$  216, 280 (Inflexion), 299 m $\mu$  ( $\log \epsilon$  4.301, 3.644, 3.790).

In gleicher Weise führt die Hydrogenolyse des *X*-Hydrochlorids bzw. des *X*-Hydrogenoxalats zum *Hydrochlorid* (farblose Täfelchen, Schmp. 212–214°, Zers.) bzw. zum *Oxalat von XI* (farblose, lanzenförmige Kristalle, Schmp. 237–239°, Zers.).

*Hydrochlorid:* UV-Spektrum (in Wasser):  $\lambda_{\max}$  216, 280 (Inflexion), 298 m $\mu$  ( $\log \epsilon$  4.294, 3.634, 3.793).

*Oxalat:* UV-Spektrum (in Wasser):  $\lambda_{\max}$  216, 280 (Inflexion), 298 m $\mu$  ( $\log \epsilon$  4.689, 4.024, 4.185).  $R_f$ -Wert in Partridge-Lösung 0.29.



*5.6-Dihydroxy-tryptamin-kreatininsulfat:* 96 mg *XI* und 81 mg neutrales *Kreatininsulfat* werden in 5 ccm 0.1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst; nach Zufügen von Aceton zu der warmen Lösung kristallisiert *XI*-Kreatininsulfat in farblosen Nadelchen vom Schmp. 180–182° (Zers.) aus. Ausb. 165 mg (82% d. Th.).

UV-Spektrum (in Phosphat-Puffer  $p_H$  6):  $\lambda_{\max}$  217, 280 (Inflexion), 298–299 m $\mu$  ( $\log \epsilon$  4.472, 3.740, 3.900).



Im Hochvak. bei 100° tritt Gewichtsverlust ein, der annähernd 2 Moll. Wasser entspricht.

Lösungen von 5.6-Dihydroxy-tryptamin und den beschriebenen Salzen färben sich mit Ehrlichs Reagens grün; nach längerer Zeit geht die Farbe in Blau über. Farbreaktion mit FeCl<sub>3</sub> blau.

*5,6-Diacetoxy-N<sup>o</sup>-acetyl-tryptamin* (XII) erhält man aus dem *XI-Oxalat* durch Acetylierung mit *Acetanhydrid*/Pyridin unter Stickstoff bei 20°. Es bildet aus Essigester/Petroläther farblose Kristalle vom Schmp. 135–136°.

UV-Spektrum (in Äthanol):  $\lambda_{\text{max}}$  225, 288, 293–294 m $\mu$ . (Inflexion) ( $\log \epsilon$  4.480, 3.816, 3.793).

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (318.3) Ber. C 60.37 H 5.70 N 8.80 Gef. C 60.42 H 5.58 N 8.65

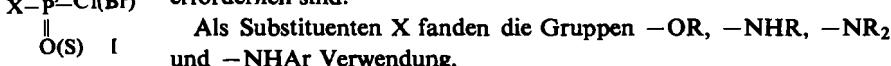
Die Verbindung gibt erwartungsgemäß mit FeCl<sub>3</sub> keine Farbreaktion.

## CLAUS STÖLZER und ARTHUR SIMON Über Fluorphosphorverbindungen, I

Aus dem Institut für Anorganische und Anorganisch-Technische Chemie  
der Technischen Hochschule Dresden  
(Eingegangen am 22. Februar 1960)

Darstellung und einige Reaktionen von Verbindungen der allgemeinen Formel XP(O, S)(Cl, Br)F werden beschrieben. Hierbei hat X die Bedeutung von –OR,  
–NHR, –NR<sub>2</sub>, –NAr.

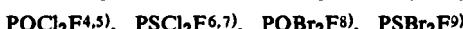
Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns mit der Darstellung und Untersuchung von Fluor-diphosphorsäureverbindungen. Hierüber wurde bereits kurz berichtet<sup>1)</sup>. Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind Verbindungen der allgemeinen Formel I, die als Ausgangsstoffe zur Herstellung von Fluor-diphosphorsäurederivaten erforderlich sind.



Zu Beginn unserer Arbeiten war als einziger definierter Vertreter dieser Stoffklasse nur das Thiophosphorsäure-äthylester-fluorid-chlorid bekannt. Es wurde aus der entsprechenden Dichlorverbindung durch Fluorierung mit SbF<sub>3</sub> erhalten<sup>2)</sup>. Diese Synthese ist jedoch keiner allgemeinen Anwendung fähig.

Daneben lag noch ein Hinweis auf die Verwendung eines P(O)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)ClF enthaltenden Reaktionsgemisches vor, das aus POCl<sub>2</sub>F und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH gewonnen worden war<sup>3)</sup>.

Wir benutzten ebenfalls die gemischten fluorhaltigen Phosphorylhalogenide



<sup>1)</sup> A. SIMON und C. STÖLZER, Naturwissenschaften 44, 314 [1957]; C. STÖLZER und A. SIMON, ebenda 46, 377 [1959]; 47, [1960], im Druck.

<sup>2)</sup> H. S. BOOTH, D. R. MARTIN und F. E. KENDALL, J. Amer. chem. Soc. 70, 2523 [1948].

<sup>3)</sup> H. G. COOK, J. D. ILETT, B. C. SAUNDERS, G. J. STACEY, H. G. WATSON, I. G. WILDING und S. J. WOODCOCK, J. chem. Soc. [London] 1949, 2921.

<sup>4)</sup> H. S. BOOTH und F. B. DUTTON, J. Amer. chem. Soc. 61, 2937 [1939].

<sup>5)</sup> N. B. CHAPMAN und B. C. SAUNDERS, J. chem. Soc. [London] 1948, 1010.

<sup>6)</sup> H. S. BOOTH und M. C. CASSIDY, J. Amer. chem. Soc. 62, 2369 [1940].

<sup>7)</sup> G. OLÁH und A. OSWALD, Liebigs Ann. Chem. 602, 118 [1957].

<sup>8)</sup> H. S. BOOTH und C. G. SEEGMILLER, J. Amer. chem. Soc. 61, 3120 [1939].

<sup>9)</sup> H. S. BOOTH und C. A. SEABRIGHT, J. Amer. chem. Soc. 63, 1834 [1943].