

après un temps cent fois plus grand, il n'apparaît ni proline, ni glycine. – L'attaque à la *chymotrypsine* à pH 8,5 (9 mg d'octapeptide + 0,9 mg de chymotrypsine dans 0,32 ml de tampon à 22°) provoque en moins de 1 h la transformation complète de l'octapeptide ($E_{1,9} = 1,1$ Glu) en un peptide de $E_{1,9} = 1,0$ Glu qui demeure inchangé ensuite (H-Arg-Pro-Pro-Gly-Phé-OH!) et un peptide de $E_{1,9} = 1,2$ Glu (H-Sér-Phé-Arg-OH!) identique à celui produit intermédiairement par l'action de la chymotrypsine sur le tétrapeptide XXIa. Ce second peptide se transforme en quelques jours en arginine ($E_{1,9} = 1,8$ Glu) et en un peptide de $E_{1,9} = 0,9$ Glu (H-Sér-Phé-OH!) identique au produit final de l'action de la chymotrypsine sur le tétrapeptide XXIa, et négatif comme celui-ci au réactif de SAKAGUCHI.

Les déterminations d'*activité biologique* indiquent^{1) 9)} que l'octapeptide est sans action sur l'iléum isolé de cobaye jusqu'à une dose de $2,5 \cdot 10^{-6}$ g/ml. Il est également sans action sur la pression sanguine du rat et sur la bronchoconstriction expérimentale du cobaye.

SUMMARY

By condensing N-CBO-nitro-L-arginyl-L-prolyl-L-prolyl-glycyl azide or the corresponding p-nitrophenyl ester with L-phenylalanyl-L-seryl-L-phenylalanyl-nitro-L-arginine p-nitrobenzyl ester, N-CBO-nitro-L-arginyl-L-prolyl-L-prolyl-glycyl-L-phenylalanyl-L-seryl-L-phenylalanyl-nitro-L-arginine p-nitrobenzyl ester has been obtained. The same protected octapeptide has also been prepared by condensing N-CBO-nitro-L-arginyl-L-proline with L-prolyl-glycyl-L-phenylalanyl-L-seryl-L-phenylalanyl-nitro-L-arginine p-nitrobenzyl ester. Catalytic hydrogenation of the protected octapeptide affords L-arginyl-L-prolyl-L-prolyl-glycyl-L-phenylalanyl-L-seryl-L-phenylalanyl-L-arginine, the identity of which has been checked by several methods. This octapeptide does not possess any of the biological properties of bradykinin; it also differs from the latter by its comportment toward chymotrypsin.

Laboratoires de chimie pharmaceutique SANDOZ, Bâle

184. Infrarot-Spektren der Cyclane und Cyclanone

VI. CH-stretching- und CH₂-bending-Schwingungen von Cyclanonen

von Th. BÜRER und Hs. H. GÜNTARD

(24. VI. 60)

1. Einleitung

Bei früheren Untersuchungen^{1) 2)} der Infrarotspektren von Cyclanonen C_nH_{2n-2}O in flüssiger und fester Phase konnten wir die CH-stretching- ($\nu(\text{CH})$ -) und CH₂-bending- ($\delta(\text{CH}_2)$ -) Banden nicht näher diskutieren. Unter den damaligen Messbedingungen (Schichtdicke, Auflösungsvermögen), speziell bei tiefen Temperaturen, erwiesen sich die beobachteten Banden-Enveloppen als zu ungenau.

In dieser Arbeit berichten wir über die $\nu(\text{CH})$ - und $\delta(\text{CH}_2)$ -Banden der Cyclanone mit $n = 5$ bis 15, welche an Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff bei Zimmertemperatur mit Lithiumfluorid- resp. Calciumfluorid-Auflösung gemessen wurden. Da über die

¹⁾ TH. BÜRER & HS. H. GÜNTARD, *Helv.* 40, 2054 (1957).

²⁾ TH. BÜRER, Dissertation ETH Zürich, 1958.

$\nu(\text{CH})$ -Banden langer offener Kohlenwasserstoffketten eine Reihe von Untersuchungen bekannt sind³⁾, scheint ein Vergleich mit den Cyclanonen von Interesse. Bei langkettigen Alkanen im flüssigen oder gelösten Zustand wird jeder CH_2 -Gruppe ein symmetrischer Grundton $\nu_s(\text{CH})$ bei 2853 cm^{-1} und ein antisymmetrischer $\nu_a(\text{CH})$ bei 2926 cm^{-1} zugeordnet, und die Kopplung zwischen den $\nu(\text{CH})$ -Schwingungen der einzelnen Gruppen als verschwindend klein angenommen. Wird eine CO-Gruppe in ein langkettiges Alkan eingeführt, scheint diese Zuordnung für die CH_2 -Gruppen nicht mehr durchwegs zu gelten, jedenfalls nicht bei den bisher untersuchten kürzeren Ketten (z. B. Diäthylketon⁴⁾). Auch die für Alkane beobachteten Bandenintensitäten⁵⁾ werden in unübersichtlicher Weise geändert, wenn eine Ketongruppe eingeführt wird.

In bezug auf die $\nu(\text{CH})$ -Frequenzen führt vorliegende Arbeit zur Ansicht, dass die α -ständigen CH_2 -Gruppen zu bestimmten «stretching» Absorptionsbanden Anlass geben, welche für Cyclanone mit $6 \leq n \leq 14$ mit Lithiumfluorid-Auflösung beobachtbar sind. Beim Cyclopentanon, welches in Lösung nur in *einer* Konstellation vorkommt, treten ähnliche Absorptionen auf, wie sie von NOLIN & JONES⁴⁾ bei aliphatischen Ketonen und kürzlich auch für Cyclopentanon gefunden wurden⁶⁾.

2. Experimentelles

2.1. Für Herstellung und Reinigung der Cyclanone siehe¹⁾; die Tetradeutero-cyclanone wurden daraus erhalten durch Austausch in schwerem Wasser in mehreren Schritten⁷⁾.

Als Lösungsmittel wurde Tetrachlorkohlenstoff BAKER cp grade, Sdp. = $76,1\text{--}76,5^\circ$, Dichte $1,589\text{ g/ml}$ (25°), verwendet.

2.2. Die Messungen im $\nu(\text{CH})$ -Gebiet wurden auf einem PERKIN-ELMER 12C single-beam Spektrometer mit LiF-Prisma unter folgenden Bedingungen ausgeführt: Spaltbreite: $0,040\text{ mm}$ (spektrale Spaltweite ca. 3 cm^{-1}); Frequenzbereich: $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$; «scanning speed»: $15\text{ cm}^{-1}\text{min}^{-1}$; Eichung⁸⁾: HCl(g) ; Schichtdicke: $0,52\text{ mm}$.

2.3. Die Messungen im $\delta(\text{CH}_2)$ -Gebiet erfolgten auf einem PERKIN-ELMER 112C double-pass Spektrometer mit CaF_2 -Prisma. Spaltbreite: $0,140\text{ mm}$ (spektrale Halbwertsbreite ca. $1,5\text{ cm}^{-1}$); «Scanning speed»: $15\text{ cm}^{-1}\text{min}^{-1}$; Eichung⁸⁾: $\text{H}_2\text{O(g)}$.

2.4. Die Frequenzmessung dürfte auf $\pm 3\text{ cm}^{-1}$ absolut genau sein; indessen können die Fehler innerhalb unserer Frequenzangaben als erheblich niedriger angesehen werden.

3. Resultate

In Fig. 1 sind die an den Cyclanonen mit 5 bis 15 Ringgliedern beobachteten $\nu(\text{CH})$ -Banden-Enveloppen wiedergegeben. Die angegebenen Transmissionskurven wurden an Lösungen folgender Konzentrationen gemessen (Tab. 1).

In Tab. 2 sind die unter unseren Versuchsbedingungen aufgefundenen Inflexionen und Minima der Transmissionskurven zwischen 2840 und 2980 cm^{-1} zusammengestellt. Dabei wurde eine Inflexion als anwesend betrachtet, wenn ihre Abweichung von der «glatten» Kurve grösser als der «peak-to-peak noise level» bei der Messung war.

³⁾ Vgl. z. B. die Übersicht über Zuordnungen an Alkanen bei R. N. JONES & C. SANDORFY, *Technique of Organic Chemistry* (A. WEISSBERGER), Vol. IX, p. 338–351.

⁴⁾ B. NOLIN & R. N. JONES, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 5626 (1953).

⁵⁾ S. A. FRANCIS, *J. chem. Physics* **18**, 861 (1950); **19**, 942 (1951).

⁶⁾ R. N. JONES and co-workers, *Spectrochimica Acta* **1959**, 926.

⁷⁾ TH. BÜRER & HS. H. GÜNTARD, in Vorbereitung.

⁸⁾ A. R. DOWNIE, M. C. MAGOON, T. PURCELL & B. CRAWFORD, *J. opt. Soc. America* **43**, 941 (1953).

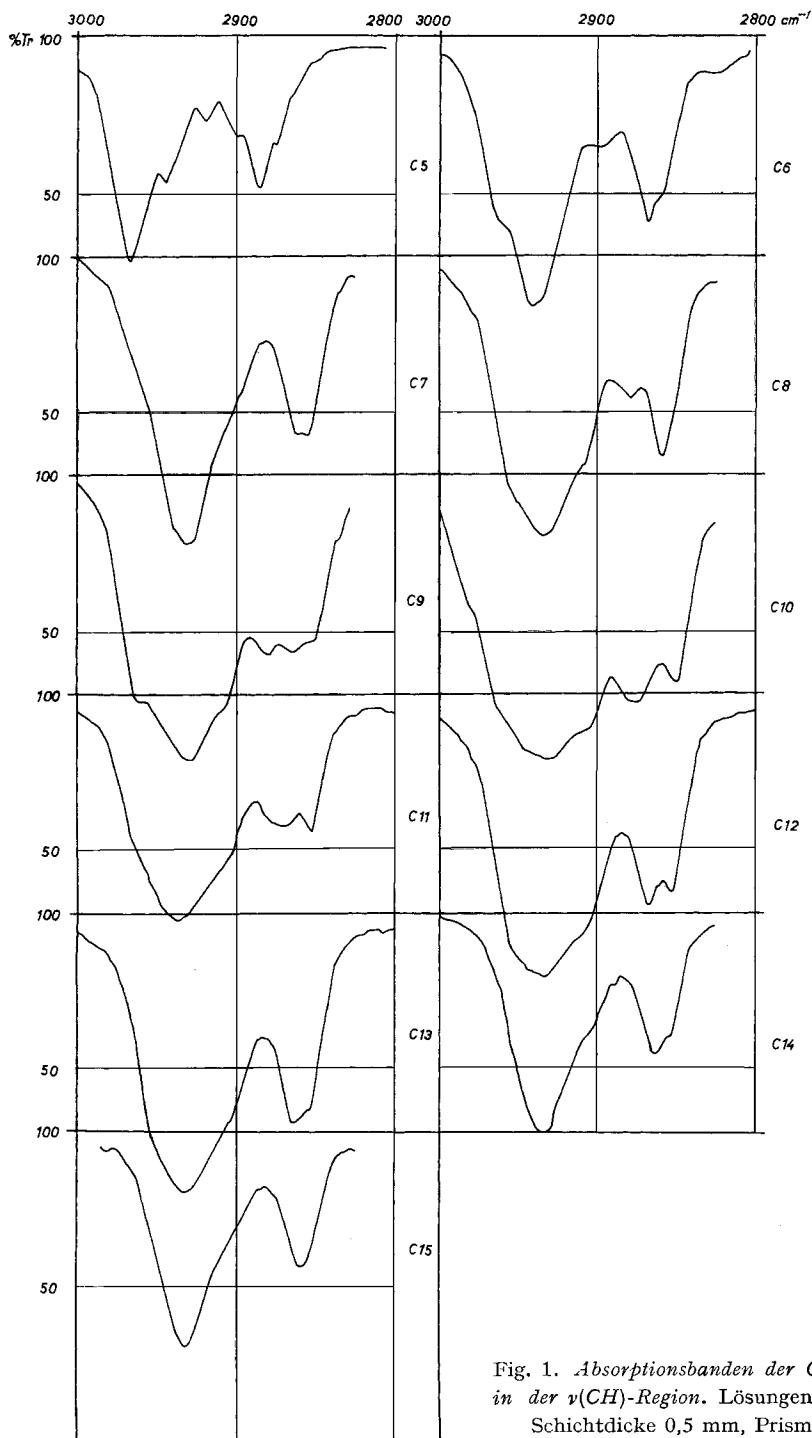


Fig. 1. Absorptionsbanden der Cyclanone in der $\nu(\text{CH})$ -Region. Lösungen in CCl_4 , Schichtdicke 0,5 mm, Prisma LiF

Tabelle 1. Konzentrationen der Cyclanonlösungen

n	C mol/l	n	C mol/l
5	$97,0 \times 10^{-3}$	11	$33,1 \times 10^{-3}$
6	93,7 „	12	55,2 „
7	86,0 „	13	62,0 „
8	79,0 „	14	17,8 „
9	79,8 „	15	14,3 „
10	89,0 „		

Tabelle 2. $\nu(\text{CH})$ der Cyclanone $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}$

n								
5	2969 s	2947 m		2920 m	2898 w	2885 s	2875 w	2863 sh
6	2963 sh	2941 s	2921 sh	2897 w		2868 s	2858 m	2830 sh
7	2965 sh	2932 s		2906 sh		2862 s	2855 s	
8	2956 sh	2933 s		2906 sh	2878 m	2860 s		
9	2962 sh	2931 s		2906 sh	2878 m	2864 m	2854 m	
10	2964 sh	2930 s		2907 sh	2876 m	2868 m	2851 m	
	2945 sh							
	2988 sh							
11	2962 sh	2933 s		2905 sh	2878 sh	2866 m	2853 m	
12	2956 sh	2934 s		2906 sh		2868 m	2853 m	
13	2956 sh	2935 s		2905 sh		2865 m	2855 m	
14	2956 sh	2934 s		2906 sh		2863 m	2855 m	
15		2932 s		2905 sh		2860 m	2857 m	
Zuordnung:								
	$\nu_{\text{a}}(\alpha\text{CH}_2)$	$\nu_{\text{a}}(\text{CH}_2)$		$\nu_{\text{s}}(\alpha\text{CH}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$			
s = stark; m = mittel; w = schwach; sh = Schulter.								

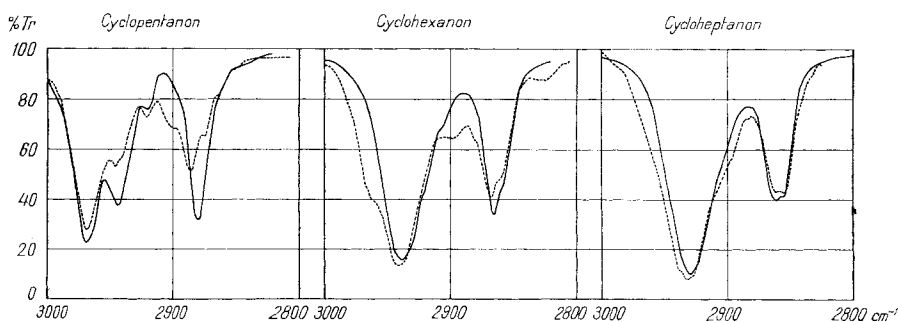
In analoger Weise wie in Tab. 2 sind die Absorptionsfrequenzen der α, α', α' -Tetradeutero-cyclanone mit $n = 5$ bis 7 in Tab. 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. $\nu(\text{CH})$ von α, α', α' -Tetradeutero-cyclanonen

n						
5	2969 s	2943 m	2920 w	2880 s		
6		2940 s		2866 s	2858 w	
7		2930 s		2861 m	2855 m	

Die Spektren sind in Fig. 2 dargestellt, wobei zur Verdeutlichung der Unterschiede auch die entsprechenden nicht-deutierten Verbindungen eingezeichnet sind.

Die wichtigsten Absorptionsfrequenzen der Cyclanone in der $\delta(\text{CH}_2)$ -Region sind in Tab. 4 zusammengestellt (CCl_4 -Lösung). Da die $\delta(\text{CH}_2)$ -Banden mit CaF_2 -Prisma auf einem single-beam Spektrographen untersucht wurden, störte die atmosphärische Wasserdampfabsorption den Nachweis schwacher Banden bzw. Inflexionen. In Tab. 4 sind daher nur sicher erkennbare Absorptionsmaxima aufgenommen.

Fig. 2. $\nu(\text{CH})$ der $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetradetero-cyclanone (---) und der entsprechenden Cyclanone (—)Tabelle 4. $\delta(\text{CH}_2)$ -Frequenzen von Cyclanonen

n	n' beob					n's	n'	
6	1450s		1430m		1423m	3	≥ 5	3
7	1454s		1445w		1411m	3	≥ 4	3
8	1464s		1447m		1412m	3	5	4
9	1474s		1450s		1422w	3	5	4
10	1475s	1457w	1445s		1418w	4	7	5
11	1471s	1462sh	1445s		1412w	4	≥ 5	5
12	1472s		1446m	1438sh	1416w	4	3	6
13	1464s		1445m		1409m	3	≥ 5	6
14	1464s		1443m		1410w	3	≥ 7	7
15	1462s		1445w		1413m	3	≥ 6	7

n' beob: Zahl der deutlich erkennbaren $\delta(\text{CH}_2)$ -Banden
n's : Zahl der im Festkörper-Spektrum beobachteten Absorptionsbanden bei -170° , NaCl-Auflösung
n' : Zahl der unter C_8 - oder C_2 -Symmetrie nichtäquivalenten CH_2 -Gruppen.

4. Diskussion

4.1. $\nu(\text{CH})$ -Region. In Übereinstimmung mit der Erwartung zeigen die niedrigen und mittleren Cyclanone $6 \leq n \leq 14$ in der 3000 cm^{-1} -Region zwei ausgeprägte Gebiete starker Absorption, bei $2860 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_s(\text{CH})$) und $2930 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_a(\text{CH})$), analog zu den Alkanen. Cyclopentanone macht hievon eine Ausnahme, da die stärksten Absorptionsmaxima bei 2885 und 2965 cm^{-1} liegen.

Die Banden-Enveloppen sind jedoch kompliziert und weisen eine ausgesprochene Individualität und zahlreiche Maxima und Inflexionen (s. Tab. 2) im Gebiet der beiden Grundtöne $\nu_a(\text{CH})$ und $\nu_s(\text{CH})$ auf. Für $n > 14$ werden die Banden-Enveloppen denen der Alkane wieder ähnlich.

Fig. 3 gibt die «Breite»⁹⁾ B_a bzw. B_s der Absorptionsgebiete von $\nu_a(\text{CH})$ und $\nu_s(\text{CH})$ wieder. Danach durchlaufen beide Bandenbreiten Maxima bei $9 \leq n \leq 11$, d. h. den typischen mittleren Ringen. Beide Eigenschaften sind nichtalternierend.

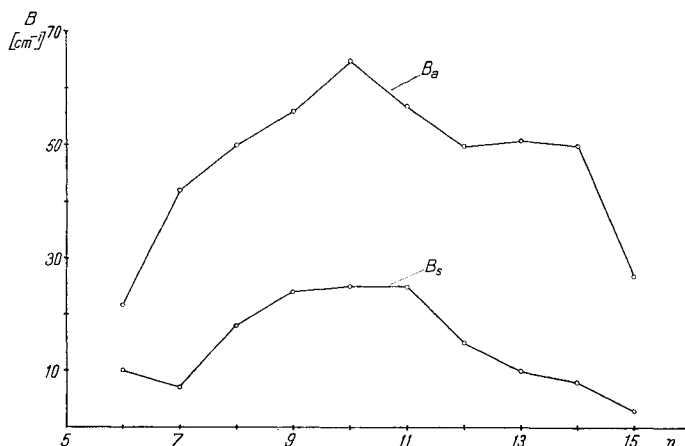
Aus dem Vergleich der $\nu(\text{CH})$ -Banden der d_0 - und d_4 -Isotopen (s. Fig. 2) lassen sich zu einem gewissen Grad $\nu_a(\text{CH})$ - und $\nu_s(\text{CH})$ -Banden der $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppen lokali-

⁹⁾ Als Breite definieren wir willkürlich das Maximum des Frequenzunterschiedes von Transmissionsminima bzw. Inflexionen im konventionellen $\nu_a(\text{CH})$ - bzw. $\nu_s(\text{CH})$ -Gebiet.

sieren. Für die Cyclanone mit $n = 6$ und 7 zeigt sich nämlich, dass die Absorption auf der kurzwelligen Seite der $\nu_a(\text{CH})$ -Bande bei ca. 2960 cm^{-1} und zwischen $\nu_a(\text{CH})$ und $\nu_s(\text{CH})$ bei ca. 2895 cm^{-1} fällt. Wir vermuten daher, dass $\nu_a(\alpha\text{CH})$ um $25 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ und $\nu_s(\alpha\text{CH})$ um ca. $40 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ höher liegen als die entsprechenden Banden der normalen CH_2 -Gruppen.

Tabelle 5. *Breite der Absorptionsgebiete*

n	B_s	B_a
6	10	?
7	7	42
8	18	50
9	24	56
10	25	65
11	25	57
12	15	50
13	10	51
14	8	50
15	3	27?

Fig. 3. «Breite» der Absorptionsgebiete B_a bzw. B_s von $\nu_a(\text{CH})$ bzw. $\nu_s(\text{CH})$ für die Cyclanone $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}$

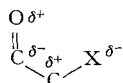
Zur Interpretation des Verlaufes der Breite der $\nu(\text{CH})$ -Banden kann man wohl von der für die mittleren Ringe charakteristischen transannularen Wechselwirkung zwischen den H-Atomen ausgehen, die zu erhöhter Linienbreite und Resonanzabstossung Anlass gibt¹⁰⁾. Schwerer verständlich ist die Erhöhung der $\nu(\text{CH})$ -Frequenzen der α -ständigen Methylengruppen. Nach der Auffassung von ZBINDEN¹¹⁾ kann diese Erhöhung erklärt werden durch Erhöhung der beiden Kraftkonstanten von $\nu_a(\text{CH})$ und $\nu_s(\text{CH})$, verursacht durch eine Reduktion der zugehörigen CCC-Bindungswinkel. Die numerische Auswertung nach dieser Methode ergibt für die

¹⁰⁾ Immerhin darf die Möglichkeit einer starken FERMI-Resonanz zwischen $\nu(\text{CH})$ und $2\delta(\text{CH}_2)$ nicht übersehen werden, da diese gleicherweise zu einer scheinbaren Verbreiterung der $\nu(\text{CH})$ -Regionen Anlass gäbe.

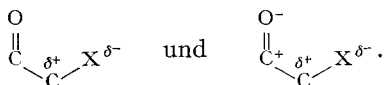
¹¹⁾ R. ZBINDEN & H. K. HALL, J. Amer. chem. Soc. 82, 1215 (1960).

Cyclanone mit $n = 6$ bis 15 nach unseren Frequenzmessungen die folgenden CCC-Bindungswinkel: für den Fall der α -ständigen CH_2 -Gruppen: $95^\circ \pm 1^\circ$, und für den Fall der nicht- α -ständigen CH_2 -Gruppen: 103 – 109° . Da anderseits mittels röntgenographischer Methoden an Kristallen von Cyclanderivaten und an Cyclododecan durchwegs CCC-Bindungswinkel von 109° bis 124° festgestellt wurden¹²⁾, muss daher auch für die Cyclanone in Lösung mit der Möglichkeit gerechnet werden, dass die CCC-Bindungswinkel die Grösse des Tetraederwinkels überschreiten. Die Relation von ZBINDEN ist auf diesen Fall nicht ohne weiteres anwendbar, da sie u. W. nur für CCC-Winkel $\leq 109^\circ 28'$ definiert ist.

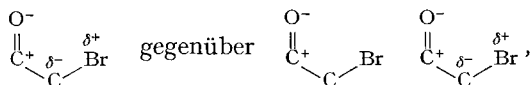
Eine andere Möglichkeit der Erklärung besteht in der Annahme analoger Effekte, wie sie für die Interpretation der $N(\text{CO})$ -Frequenzen von α -Halogenketonen benützt wurden¹³⁾. Hier tritt eine Erhöhung von $N(\text{CO})$ um mindestens 20 cm^{-1} auf bei annähernd coplanarer Stellung des α -Halogenatoms; über etwelche Änderungen von $N(\alpha\text{C-X})$ ist u. W. nichts bekannt. Der $N(\text{CO})$ -shift wird erklärt z. B. als Folge der Zunahme des Gewichts der polaren Grenzstruktur



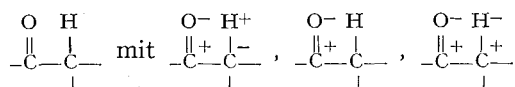
gegenüber den beiden Grenzformen:



Dasselbe gilt wohl auch für die Grenzstruktur



so dass analog auch eine Frequenzerhöhung von $N(\text{CBr})$ bei coplanarer Konstellation zu erwarten ist. Überträgt man dies auf die Gruppierung



als ionische Grenzstrukturen (u. a.), so wird bei coplanarer Konstellation das Gewicht der letzten erhöht und jenes der ersten vermindert, d. h. $\nu(\text{CH})$ erhöht werden.

Auch die Existenz von Hyperkonjugation im System CO-CH_2 mit C_s -Konstellation würde wegen der Verkürzung der CH-Bindungslänge zur Erhöhung von $\nu(\text{CH})$ Anlass geben.

Beim Cyclopentanon liegen allerdings spezielle Verhältnisse vor, indem $\nu_a(\text{CH})$ und $\nu_s(\text{CH})$ höhere Frequenzen aufweisen als bei den höheren Homologen. Diese

¹²⁾ R. F. BRYAN & J. D. DUNITZ, *Helv.* **43**, 3 (1960); J. D. DUNITZ & H. M. M. SHEARER, *Helv.* **43**, 18 (1960); E. HUBER-BUSER & J. D. DUNITZ, *Helv.* **43**, 760 (1960).

¹³⁾ Vgl. etwa die Literaturzusammenstellung bei L. J. BELLAMY, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, New York 1954, p. 120 ff, i. bes. R. N. JONES, P. HUMPHRIES, F. HERLING & K. DOBRINER, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 2820 (1952).

Ausnahmestellung zeigt sich auch im Protonenresonanzspektrum, aus welchem ein sehr geringer Unterschied des «chemical shift» der α - und β -Protonen folgt¹⁴⁾.

4.2. $\delta(\text{CH}_2)$ -Region. Die Cyclanone verhalten sich auch bezüglich der $\delta(\text{CH}_2)$ -Region gemäss allgemeiner Erwartungen. Bei fast allen von uns untersuchten Cyclanonen sind drei bis vier Transmissionsminima erkennbar (s. Tab. 4). Der kurzwellige Zweig nimmt ähnlich wie bei den $\nu(\text{CH})$ -Banden maximale Frequenz an bei $9 \leq n \leq 12$. Der mittlere Hauptzweig ($1445\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$) scheint nur wenig von n abhängig zu sein. Die nach R. N. JONES¹⁵⁾ den $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppen zuzuordnenden $\delta(\text{CH}_2)$ -Banden treten auf bei ca. $1410\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$ und durchlaufen ein wenig ausgeprägtes Frequenz-Maximum bei $n = 9$ und 10, ohne klar erkennbare Alternation.

Auf den Zusammenhang des Frequenzabstandes ΔCH_2 der beiden kurzwelligen Hauptzweige mit der Ringgrösse haben bereits CHIURDOGLU & TURSCH hingewiesen¹⁶⁾. Indessen können wir an Hand unserer Messungen mit CaF_2 -Auflösung die von TURSCH postulierte Arbeitshypothese über einen Zusammenhang der Zahl der beobachteten $\delta(\text{CH}_2)$ -Banden mit der Anzahl nichtäquivalenter CH_2 -Gruppen nicht bestätigen. In Tabelle 4 ist die Anzahl der beobachteten $\delta(\text{CH}_2)$ -Banden angegeben: $n_{\text{beob.}}$ für Cyclanone in CCl_4 -Lösung (mit CaF_2 -Prisma); n_s' für Cyclanone als Festkörper bei -170° C (mit NaCl -Prisma). Ferner ist noch die Anzahl der nicht äquivalenten CH_2 -Gruppen unter den Symmetriegruppen C_2 , C_s angeführt¹⁷⁾. Aus unseren Beobachtungen lässt sich keine Korrelation dieser Zahlen ableiten. In der Tat spielt bei der geringen Aufspaltung in den $\delta(\text{CH}_2)$ -Banden das Auflösungsvermögen eine zu bedeutende Rolle, wie man aus einem Vergleich der TURSCH'schen Angaben mit früheren Messungen an Cyclanen und speziell an Cyclodecan bei tiefer Temperatur feststellt¹⁸⁾.

SUMMARY

The vibrational spectra of the cyclanones with $5 \leq n \leq 15$ have been studied in CCl_4 -solution, in the CH -stretching and CH_2 -bending regions, using LiF - and CaF_2 -resolution respectively. Band shapes are found to be complex but fit fairly well with the generally accepted values assigned to CH_2 -stretching and -bending vibrations. By comparison with some $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetradeutero-cyclanones an assignment of the stretching bands of the $\alpha\text{-CH}_2$ -groups is suggested. These groups seem to absorb at about 20 cm^{-1} higher than the normal CH_2 -groups. Possible interpretations for this shift are discussed. The width of the strong absorption regions of the asymmetric and the symmetric stretching vibrations as well as that of the $\delta(\text{CH}_2)$ -bendings show pronounced correlation with ring size, exhibiting maximum width for the medium size rings with $n = 9, 10, 11$.

Physikalisch-chemisches Institut der ETH, Zürich

¹⁴⁾ H. PRIMAS, K. FREI & HS. H. GÜNTARD, *Helv.* **41**, 35 (1959).

¹⁵⁾ R. N. JONES, A. R. H. COLE & B. NOLIN, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 5662 (1952).

¹⁶⁾ G. CHIURDOGLU, TH. DOCHAERD & B. TURSCH, *Chemistry and Ind.* **1959**, 1453; B. TURSCH, These, Université Libre de Bruxelles, 1959.

¹⁷⁾ TH. BÜRER & HS. H. GÜNTARD, *loc. cit.*; E. BILLETER, TH. BÜRER & HS. H. GÜNTARD, *Helv.* **40**, 2046 (1957).

¹⁸⁾ E. BILLETER & HS. H. GÜNTARD, *Helv.* **41**, 338, 686 (1958).