

ZUR KONSTITUTION DER SANDARAKOPIMARSÄURE—III*

UEBER EINIGE CHEMISCHE UMWANDLUNGEN DER SANDARAKOPIMARSÄURE

J. KUTHAN, F. PETRŮ und V. GALÍK

Chemisch—Technologische Hochschule Prag, Prag—ČSSR

(Received in Germany 18 August 1966; accepted for publication 1 September 1966)

Zusammenfassung—Es wurde bestätigt, dass durch teilweise Dehydrierung mit Pd die Sandarakopimarsäure (I), bzw. die Pimarsäure (II) isomere Naphthalinkohlenwasserstoffe IIIa und IIIb mit entgegengesetzter spezifischer Drehung liefern. Durch Reduktion von I mit LAH entsteht das Sandarakopimarinol (V), aus dem durch Oxydation mit Chromtrioxid, durch Behandlung des gebildeten Aldehyds mit 1,2-Aethandithiol, und durch Schwefelabspaltung mit Raney—Nickel ein Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{32}$ (IX) erhalten wurde. Bei der Reduktion des Tosylats von V konnte neben V nur eine geringe Menge eines flüssigen Kohlenwasserstoffs $C_{20}H_{34}$ isoliert werden.

Abstract—The formation of isomeric, optically active naphthalene hydrocarbons IIIa and IIIb, with opposite specific rotations, by partial dehydrogenation (with Pd) of sandaracopimamic (I) and of pimamic (II) acids respectively, has been confirmed. The acid I, on treatment with LAH affords the sandaracopimarinol (V), which was oxidized with CrO_3 to the corresponding aldehyde VI. The product obtained on condensation of VI with ethane-dithiol on desulfuration with deactivated Raney nickel affords a hydrocarbon, $C_{20}H_{32}$ (IX). The tosylate of V with LAH regenerated alcohol V, and a small amount of a hydrocarbon $C_{20}H_{34}$, not investigated in detail.

IN EINER früheren Mitteilung¹ berichteten wir über die Dehydrierung der Sandarakopimarsäure² mit Selen. Es wurde dabei 1,7-Dimethylphenanthren (Pimanthren) erhalten und durch diesen Befund wurde die Angehörigkeit der Sandarakopimarsäure in die Reihe der Pimarsäure nachgewiesen. Aus den späteren Versuchen,^{3,4} deren Gegenstand eine teilweise Dehydrierung der Sandarakopimarsäure mit Pd war, ging hervor, dass die Sandarakopimarsäure stereoisomer zu der Pimarsäure ist. Inzwischen wurden diese Untersuchungen auch von anderen Forschergruppen begonnen und später z.T. abgeschlossen. Es wurde die absolute Konfiguration für die Atome C_4 , C_5 , C_9 und C_{10} abgeleitet,^{5,6} sowie die Korrelation mit der Pimarsäure am asymmetrischen Atom C_{13} . In Uebereinstimmung mit anderen Untersuchungen^{7–10} über die Stereochemie der Pimarsäure am Kohlenstoffatom C_{13} kann die Struktur der Sandarakopimarsäure mit der Formel I ausgedrückt werden, während der epimeren Pimarsäure die Strukturformel II gehört.

* Mitteilung II: V. Galík, F. Petrů u. J. Kuthan, *Tetrahedron* 7, 223 (1959).

¹ F. Petrů und V. Galík, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 18, 717 (1953).

² F. Balaš und J. Brzák, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 1, 306 (1929).

³ V. Galík, F. Petrů und J. Kuthan, *Naturwissenschaften* 46, 322 (1959).

⁴ V. Galík, F. Petrů und J. Kuthan, *Tetrahedron* 7, 223 (1959).

⁵ O. E. Edwards, A. Nicolson und M. N. Rodger, *Canad. J. Chem.* 38, 663 (1960).

⁶ J. W. Apsimon, B. Green und W. B. Whalley, *J. Chem. Soc.* 752 (1961).

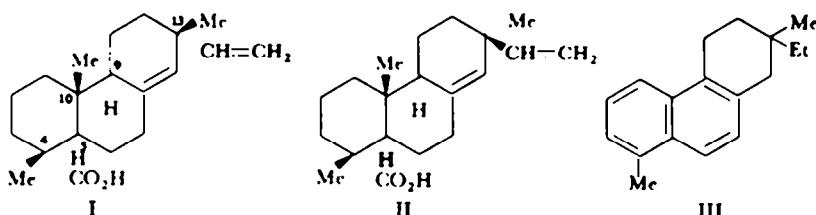
⁷ A. K. Bose, *Chem. & Ind.* 1104 (1960).

⁸ R. E. Ireland und P. W. Schiess, *Tetrahedron Letters* 37 (1960).

⁹ G. W. A. Milne und H. Smith, *Chem. & Ind.* 1307 (1961).

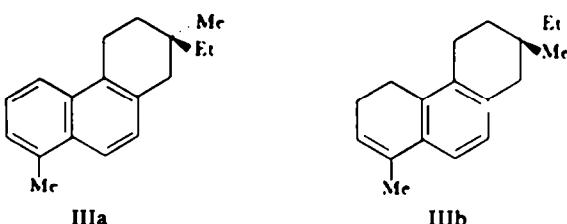
¹⁰ A. K. Bose und S. Harrison, *Chem. & Ind.* 254 (1963).

In dieser Mitteilung ergänzen wir unsere bisherigen Erkenntnisse über den Kohlenwasserstoff III um einige weitere Resultate, welche z.T. schon vorläufig¹¹ veröffentlicht wurden.



In unseren Versuchen zur Klärung der gegenseitigen Beziehung der Säuren I und II am Asymmetriezentrum C_{13} beschäftigte uns die Frage der optischen Aktivität des Dehydrierungsproduktes III. Wenn die Konstitution dieses Kohlenwasserstoffs richtig ist, entspricht das quartäre Kohlenstoffatom in seinem Molekül dem Asymmetriezentrum C_{13} in den Molekülen der Ausgangssäuren I und II.

Der Kohlenwasserstoff III wurde zuerst von Harris und Sanderson¹² durch Dehydrierung von II, bzw. der Iso-Pimarsäure, erhalten, seine optische Aktivität wurde jedoch nicht untersucht. Dasselbe gilt auch von einem, aus Rimuen gewonnenen Präparat.¹³ Da der von Nasipuri und Chaudhuri¹⁴ synthetisch dargestellte Kohlenwasserstoff III mit dem Präparat von Harris und Sanderson identisch erschien, wurde von Nasipuri und Chaudhuri angenommen, dass der aus den natürlichen Quellen gewonnene Kohlenwasserstoff razemisch ist.



Die Dehydrierungen mit Pd führten wir ähnlich aus wie Harris und Sanderson, nur die Temperatur war um etwa 20° niedriger. Die optische Aktivität der Präparate von III wurde zunächst mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops verfolgt. Da die Präparate den gleichen Drehungssinn zeigten, vermuteten wir, dass die Sandarakopimarsäure dieselbe Konfiguration am Asymmetriezentrum C_{13} besitzt, wie die Pimarsäure.^{3,4} Diese Annahme geriet jedoch in Widerspruch mit den, durch die Formeln I und II dargestellten Tatsachen, und das veranlasste uns zu einer neuen Untersuchung der optischen Eigenschaften von III.

Es wurde gefunden, dass der früher beobachtete gleiche Drehungssinn der beiden Präparate von III auf das Vorhandensein einer stark rechtsdrehenden Beimischung zurückzuführen ist. Die Beimischung liess sich spektroskopisch nicht nachweisen

¹¹ V. Galík, J. Kuthan und F. Petruš, *Chem. & Ind.* 722 (1960).

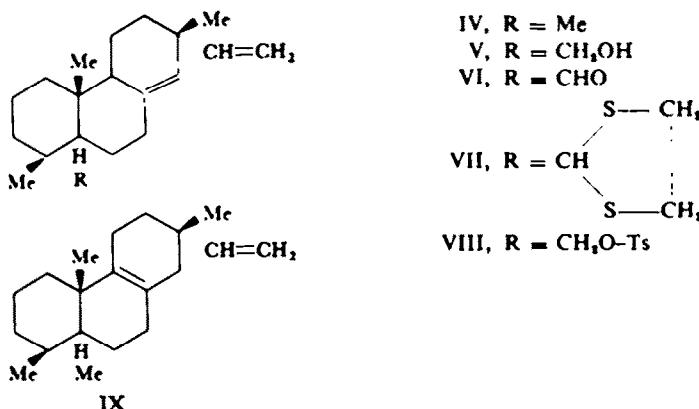
¹¹ G. C. Harris und T. F. Sanderson, *J. Am. Chem. Soc.* 70, 2081 (1948).

¹² L. H. Briggs, B. F. Cain und J. K. Wilshurst, *Chem. & Ind.* 599 (1958).

¹⁴ D. Nasipuri und A. C. Chaudhuri, *J. Chem. Soc.* 4299 (1958).

konnte aber durch Kristallisation des "Charge-transfer-komplexes" von III mit s-Trinitrobenzol entfernt werden. Das auf diese Weise gereinigte Präparat von III, gewonnen aus I, zeigte $(\alpha)_D -6,1^\circ$, während das Präparat aus der C_{13} -epimeren Säure II $(\alpha)_D +6,4^\circ$ besaß. Auch nach fortgesetzter Reinigung blieb die optische Aktivität unverändert. Das Ergebnis stimmt mit der Epimerie der Säuren I und II am Asymmetriezentrum C_{13} überein. Der rechtsdrehenden Form von III gehört die Konfiguration R (IIIa), während die linksdrehende Form die Konfiguration S (IIIb) besitzt.

Da die früher¹⁶ vorgeschlagene absolute Konfiguration für das Diterpenoid-Kohlenwasserstoff Rimuen dem Sandarakopimaradien (IV) entsprechen würde,



versuchten wir die Umwandlung der Sandarakopimarsäure in IV*, zunächst nach dem Reaktionsschema: I \rightarrow V \rightarrow VI \rightarrow VII \rightarrow IV (Schema A). Aus der Säure I wurde durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid das Sandarakopimarinol V dargestellt†. Die Oxydation von V mit Chromtrixid lieferte den Aldehyd VI, welcher ohne Reinigung direkt in das cyclische Merkaptal übergeführt wurde. Durch Einwirkung von Raney-Nickel lieferte das Merkaptal einen Kohlenwasserstoff $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$, F. 51–52°, $(\alpha)_D +42^\circ$, den wir zunächst für das Rimuen hielten¹¹. Erst nach dem Vergleich mit dem natürlichen Rimuen (IR-Spektren, Mischschmelzpunkt) konnte die vermeintliche Identität mit Rimuen ausgeschlossen werden‡. In Bezug auf die von Church und Ireland²⁰ beobachtete Unwandlung des razemischen Kohlenwasserstoffs IV in IX, halten wir es für wahrscheinlich, dass unser Produkt entweder IX, oder

* In der Zeit der Ausführung dieser Versuche waren weder die endgültige Struktur des Rimuens (siehe^{16,17}), noch die Darstellung des optisch aktiven Sandarakopimaradiens (IV) (siehe¹⁸) bekannt.

† Nach einer vor unlängst erschienenen Mitteilung¹⁹ gelang die Isolierung von Sandarakopimarinol aus einer natürlichen Quelle, dem Sugi-Oel (aus *Cryptomeria Japonica*).

‡ Für die Ueberlassung des authentischen Rimuens danken wir Hrn. Prof. Dr L. H. Briggs, von der Universität in Auckland, Neuseeland.

¹⁶ L. H. Briggs, B. F. Cain, B. R. Davis und J. K. Wilmsurst, *Tetrahedron Letters* No. 8, 13 (1959).

¹⁷ R. E. Corbett und S. G. Wyllie, *Tetrahedron Letters* 1903 (1964).

¹⁸ J. D. Connolly, R. McCrindle, R. D. H. Murray und K. H. Overton, *Tetrahedron Letters* 1983 (1964).

¹⁹ M. Fetizon, *Thin Layer Chromatogr., Proc. Symp.* p. 69. Rome (1963); *Chem. Abstr.* 62, 6521f (1965).

²⁰ S. Nagahama, *Bull. Chem. Soc. Japan* 37, 886 (1964).

²¹ F. Church und R. E. Ireland, *J. Org. Chem.* 28, 17 (1963).

ein Gemisch von IV und IX vorstellt. Die Bildung von IX liesse sich durch Verschiebung der endocyclischen Doppelbindung erklären, wohl bei der Darstellung des Merkaptales VII in der Gegenwart von Salzsäure (ähnliche Fälle siehe^{5,6,21}).

Ausserdem versuchten wir zu IV nach dem Schema B (in der Analogie zu²²) zu gelangen: I → V → VIII → IV. Der Alkohol V wurde durch Umsetzung mit Tosylchlorid in Pyridin in den Ester VIII verwandelt, der in ätherischer Lösung mit Lithium-aluminiumhydrid behandelt wurde. Es konnte jedoch nur der Ausgangsalkohol erhalten werden (einen ähnlichen Fall siehe bei²³), neben einer kleinen Menge eines flüssigen, optisch inaktiven Kohlenwasserstoffs $C_{20}H_{34}$, der weiter nicht untersucht wurde. Es sei noch an einige andere Versuche^{8,10,24} zur Darstellung von IV hingewiesen werden. Die erhaltenen Produkte waren von dem nach dem Schema A gewonnenen verschieden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Angaben der Temperatur sind nicht korrigiert. Die Schmelzpunkte wurden im Kofler-Block bestimmt. Polarimetrische Messungen wurden bei 20° ausgeführt, unter Anwendung von Mikro-küvetten (0,5 dm, 0,5 ml). Die IR-Spektren wurden mit Hilfe mit einem Apparat von C. Zeiss (Jena), Modell UR 10, gemessen.

(--)2,8-Dimethyl-2-Aethyl-1,2,3,4-tetrahydronanthren (IIIb)

Als Ausgangsstoff diente ein durch Dehydrierung der Sandarakopimarsäure (mit Pd) erhaltenes Präparat⁴: $(\alpha)_D + 8,5^\circ$ (Chloroform), $+ 8,4^\circ$ (Aethanol), $4,8^\circ$ (Dioxan). Eine Lösung von 78 mg Kohlenwasserstoff (III) in 2 ml Aethanol wurde mit einer Lösung von 70 mg *s*-Trinitrobenzol in 5 ml Aethanol versetzt. Nach zweitägigem Stehen bei der Zimmertemperatur wurden die abgeschiedenen gelben Kristalle des "Charge-transfer-komplexes" von IIIb abgenutscht und zweimal aus Aethanol umkristallisiert: Ausbeute 61 mg, F. 119–120°. Die Substanz wurde in einer Mischung von Cyclohexan und Benzol (1:1) gelöst, und die Lösung wurde unter Verwendung von 3 g Al_2O_3 (Aktivität 1, Säule: 70 mm) chromatographiert. Zur vollständigen Abtrennung von Trinitrobenzol wurde die Chromatographie wiederholt. Man erhielt 28 mg einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp._{0,1} 130–140° (Badtemperatur), $(\alpha)_D - 6,1^\circ$ (Chloroform), $-6,0^\circ$ (Aethanol). (Gefunden: C, 90,40, H, 9,59, $C_{18}H_{32}$ verlangt: C, 90,70, H, 9,30%).

(+)2,8-Dimethyl-2-Aethyl-1,2,3,4-tetrahydronanthren (IIIa)

Die Darstellung von IIIa war analog derjenigen von IIIb, als Ausgangsstoff diente jedoch der Kohlenwasserstoff III, erhalten aus der Pimarsäure.⁴ Ursprüngliche Drehung: $(\alpha)_D + 15,8^\circ$ (Chloroform), $+ 14,6^\circ$ (Aethanol). Nach der Entfernung von optischen Verunreinigungen über den "Charge-transfer-komplex" mit *s*-Trinitrobenzol (85 mg) wurden 40 mg einer farblosen Flüssigkeit erhalten, mit Sdp._{0,1} 145–150° (Badtemperatur), $(\alpha)_D + 6,4^\circ$ (Chloroform), $+ 5,3^\circ$ (Aethanol). (Gefunden: C, 90,37, H, 9,64, $C_{18}H_{32}$ verlangt: C, 90,70, H, 9,30%). Die IR-Spektren von IIIa und IIIb sind identisch.

Sandarakopimarinol (V)

Zu einer Lösung von 1 g LAH in 100 ml Aether wurde im Laufe von 30 Minuten eine Lösung von 2 g Sandarakopimarsäure⁴ (F. 170°, $(\alpha)_D - 21,1^\circ$, in Aethanol) in 100 ml Aether zugetropft. Nach dreistündigem Erhitzen unter Rückfluss, wurde das Gemisch unter wirksamem Rühren der Reihe nach mit 2,2 ml Wasser, 1,7 ml Natronlauge (20%-ig) und 2,4 ml Wasser versetzt. Der abgeschiedene anorganische Niederschlag wurde abfiltriert und gründlich mit Aether gewaschen. Der über $MgSO_4$ getrocknete ätherische Auszug hinterliess nach dem Abdestillieren des Lösungsmittel 2,0 g eines

²¹ O. E. Edwards und R. Howe, *Canad. J. Chem.* 37, 760 (1959).

²² F. E. King und G. Jones, *J. Chem. Soc.* 658 (1955).

²³ E. Wenkert, V. I. Stenberg und P. Beak, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 2320 (1961).

²⁴ R. E. Ireland und P. W. Schiess, *J. Org. Chem.* 28, 6 (1963).

zähflüssigen Oels, welches beim Stehen über Nacht auskristallisierte (F. 58–60°).* Nach der Destillation (Sdp., 179–180°) schmolz der Alkohol bei 60–61°. (α)_D –6,4° (Chloroform). IR-Spektrum

(in CCl_4): 913 cm^{-1} $\left(\delta =\text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array} \right)$, 811 cm^{-1} $\left(\delta \text{ H} \begin{array}{c} \text{H} \\ \backslash \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{C} \\ \backslash \end{array} \right)$, 1640 cm^{-1} (ν C=C), 3083 cm^{-1} (ν H=C=), 3639 cm^{-1} (ν H—O).

Das 3,5-Dinitrobenzoat von V schmolz bei 147,5–148° und gab keine Depression mit dem aus dem natürlichen Sandarakopimarinol erhaltenen Präparat.† Auch die IR-Spektren der beiden Substanzen waren identisch.

Versuch der Darstellung von IV aus V (nach dem Schema A)

Zu einer gekühlten Lösung von 1,5 g V in 10 ml Benzol und 2 ml Eisessig wurde im Laufe von 3 Std. eine Lösung von 0,4 g CrO_3 in 15 ml Eisessig zugetroft. Das Reaktionsgemisch wurde dann weitere 3 Std. gerührt. Nach 15-stündigem Stehen bei 20° wurde der Ueberschuss des Oxydationsmittels mit 3 ml MeOH entfernt. Nach Zusatz von 150 ml Wasser wurde die wässrige Schicht abgetrennt und mit Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Auszüge wurden mit 5% Bikarbonatlösung und dann mit Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Der Rückstand nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde mit 20 ml Petroläther (Sdp. 40–50°) verrieben. Nach dreitägigem Stehen bei der Zimmertemperatur wurde der ungelöste Anteil (F. 139–149°) abfiltriert und das Filtrat zur Trockene abgedampft. Man erhielt 1,17 g Rohaldehyd VI (IR-Spektrum: 1720 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}}$. Siehe²⁴: 1724 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}}$, und F. 49–50°). Seine Lösung in 10 ml Chloroform wurde nach Zusatz von 0,5 g 1,2-Aethandithiol während 15 Min. bei –5° mit HCl gesättigt. Das Reaktionsgemisch wurde zweimal mit gleichen Volumina einer ges. Na-Bikarbonatlösung und mit Wasser ausgeschüttelt und über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Chlороforms blieb ein glässiger Rückstand (VII) zurück, welcher, in 60 ml Dioxan gelöst, mit 15 g teilweise desaktivierten Raney-Nickels 11 Std. gekocht wurde. Der Rückstand nach dem Entfernen des Katalysators und des Lösungsmittels wurde unter Anwendung von 30 g Al_2O_3 (Aktivität I) chromatographiert:

Fraktion	Lösungsmittel	Menge in ml	Produkt in mg	Beschaffenheit
1	Benzol	25	110	farbloses Oel
2	Benzol	25	500	gelbliches Oel
3	Benzol	150	380	gelb, glasig

Die ersten zwei Fraktionen wurden vereinigt, mit 50 ml Petroläther digeriert (vom Sdp. 55–60°), und der lösliche Anteil wurde auf 8 g Al_2O_3 (Aktivität I) chromatographiert:

Fraktion	Lösungsmittel	Menge in ml	Produkt in mg	Beschaffenheit
1	Petroläther	8	4	—
2	Petroläther	8	87	farbloses, teilweise kristallisierendes Oel
3	Petroläther	8	39	gelbes Oel
4	Petroläther	16	13	gelbes Glas

Aus dem Anteil 2 konnte durch wiederholte Kristallisation aus Aethanol eine farblose mikrokristalline Substanz vom F. 51–52° abgetrennt werden. (α)_D +42,2° (Chf). (Gefunden: C, 88,33, H, 11,72, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}$ verlangt: C, 88,16, H, 11,84%). IR-Spektrum (in CCl_4): 822 cm^{-1} sehr schwach $\left(\delta \text{ H} \begin{array}{c} \text{H} \\ \backslash \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{C} \\ \backslash \end{array} \right)$, 912 , 1001 cm^{-1} (δ —CH=CH₂), 1646 cm^{-1} (ν C=C) 3079 cm^{-1} (ν H=C=).

Das natürliche Rimuen (F. 54,5–55°) gibt mit dem oben beschriebenen Kohlenwasserstoff einen Mischschmelzpunkt 45–47°, und die IR-Spektren der beiden Präparate sind verschieden. Nach

* Ireland und Schiess²⁴ beschreiben den Alkohol V als eine glasige Substanz.

† Wir danken Hrn. Prof. Dr S. Nagahama (Dpt. of Organic Synthesis, Faculty of Engineering) von der Kyushu-Universität in Fukuoka (Japan), für ein Vergleichspräparat vom natürlichen Sandarakopimarinol und dessen IR-Spektrum.

Church und Ireland wird der Kohlenwasserstoff IX mit F. 52–53° und dem IR-Spektrum (910, 995, 1640 und 3080 cm^{-1}) charakterisiert, während bei Bory und Asselineau¹⁴ Sdp._{0–100} 90° und $(\alpha)_D +36^\circ$ angegeben wird.

Versuch der Darstellung nach dem Schema B

Ein Gemisch von 1,43 g V, 4 ml Pyridin und 1 g Tosylchlorid wurde 1,5 Std. auf 50° erhitzt. Der Rückstand nach dem Abdestillieren des Pyridins wurde mit 5 ml MeOH verrührt und 1 Std. auf 10° gekühlt. Die abgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt und mit Methanol gewaschen: Ausbeute 0,95 g, F. 100°. Aus der Mutterlauge konnten durch Verdünnen mit Wasser und Ausziehen mit Aether 0,54 g V zurückgewonnen werden, welches nochmals auf den Ester VIII verarbeitet wurde. Die Gesamtausbeute an VIII betrug 1,52 g, das aus EtOH umkristallisierte Präparat schmolz bei 100–101°. $(\alpha)_D +5,4^\circ$ (Chf). (Gefunden: C, 72,97, H, 8,48. $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{SO}_3$ verlangt: C, 73,26, H,

8,65%). IR-Spektrum (in CCl_4): 813 cm^{-1} $\left(\delta \text{ H---C---C---} \right)$, 911 cm^{-1} $\left(\delta =\text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} \right)$, 1640 cm^{-1}

($\nu \text{ C---C}$), 3085 cm^{-1} ($\nu \text{ H---C---}$).

Zu einer Lösung von 0,26 g LAH in 20 ml Aether wurde unter Rühren im Laufe von 15 Min. eine Lösung von 1,29 g VIII in 25 ml Aether zugetropft. Das Gemisch wurde 6 Stdn. unter Rückfluss gekocht, und nach Zusatz von 0,1 g LAH noch weitere 20 Stdn. Nach der Zugabe von 0,4 ml Wasser, 0,4 ml 15% NaOH und 1,1 ml Wasser, wurde der abgeschiedene Niederschlag abgesaugt und gründlich mit Aether gewaschen. Der Aetherrückstand wog 800 mg und wurde auf 40 g Al_2O_3 (Aktivität I) chromatographiert:

Fraktion	Lösungsmittel	Menge in ml	Produkt in mg	Beschaffenheit
1	Cyclohexan	45	40	farbloses Öl
2	Cyclohexan	50	—	—
3	Benzol	200	...	—
4	Chloroform	75	...	—
5	Chloroform	65	640	glasig, nach einer Woche Kristallabseidung, F. 57–59°, identisch mit Sandarakopimarinal
6	Chloroform	15	—	—

Die Fraktion 1 blieb flüssig. Sdp._{0–100} 125–130° (Badtemperatur). $(\alpha)_D \pm 0^\circ$ (Chf). (Gefunden: C, 87,35, H, 12,48. $\text{C}_{20}\text{H}_{34}$ verlangt: 87,51, H, 12,49%). IR-Spektrum (in CCl_4): 915 cm^{-1}

$\left(?\delta \text{---C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} \right)$, 1640 cm^{-1} ($\nu \text{ C---C}$), 3084 cm^{-1} ($\nu \text{ H---C---}$).

Wir danken Hrn. Prof. Dr E. Wenkert (Iowa State University Ames, Iowa) und Hrn. Prof. Dr R. E. Ireland (The University of Michigan, Ann Arbor, Michigan) für einige Auskünfte vor deren Veröffentlichung. Für technische Mithilfe danken wir an unserer Hochschule Fr. A. Kohoutová (IR-Spektren) und Fr. B. Dědková (Elementaranalysen).

¹⁴ S. Bory und C. Asselineau, *Bull. Soc. Chim. Fr* 1355 (1961).