

Eb_{0,7} = 85-90°, puis recristallisation dans l'éther de pétrole, il reste 0,48 g (22 %) de diméthyl-1,2 indole, F = 53-54°, haussé à 54-55° après 3 recristallisations dans l'éther de pétrole; picrate, F = 121-122°. La littérature (10) indique F = 55-56°, picrate, F = 124-125°.

Éthyl-1 méthyl-2 indole.

A 1,96 g (0,1 mole) de méthyl-2 indole dissous dans 70 cm³ d'acétone anhydre, on ajoute 4,65 g de potasse en poudre, puis, après avoir porté le mélange au reflux, une solution de 7,7 g de sulfate d'éthyle dans 6,5 cm³ d'acétone. On maintient le reflux pendant 2 h, puis extrait comme dans l'expérience précédente. On distille et conserve la fraction (1,54 g) Eb_{0,8} = 80-90°, que l'on traite par une solution chaude de 2,6 g d'acide picrique dans 8 cm³ d'éthanol. Au refroidissement, il précipite 2,8 g (0,0072 mole) de picrate d'éthyl-1 méthyl-2 indole, rouge, qui recristallise de l'éthanol en fines aiguilles, F = 96-97°.

VERKADE et coll. (10) indiquent F = 84-85°.

Analyse C₁₇H₁₆O₇N₄: Calc. %: C 52,58 H 4,15 N 14,43
Tr. : 52,67 4,31 14,33.

L'éthyl-1 méthyl-2 indole est régénéré de son picrate par filtration sur alumine suivie de distillation, n_D¹⁸ = 1,5873; Eb_{0,8} = 85-90°.

BIBLIOGRAPHIE.

(1) Voir par exemple, *The chemistry of indoles*, par P. L. JULIAN, E. W. MEYER et H. C. PRINCE dans R.C. Ederfeld, *Heterocyclic compounds*, J. Wiley et Sons, N. Y. 1952, vol. 3, p. 1.
(2) F. MOHLAU, *Ber.*, 1882, 15, 2480; 1881, 14, 173; 1885, 18, 165.

- (3) A. BISCHLER et H. BRION, *Ber.*, 1892, 25, 2860.
- (4) A. BISCHLER et FIREMAN, *Ber.*, 1893, 26, 1336.
- (5) F. R. JAPP et T. S. MURRAY, *Ber.*, 1893, 26, 2638.
- (6) N. CAMPBELL et R. C. COWPER, *J. chem. Soc.*, 1935, p. 1208.
- (7) P. E. VERKADE et E. F. J. JANETSKY, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1943, 62, 763.
- (8) H. F. CROWTHER, F. G. MANN et D. PURDIE, *J. chem. Soc.*, 1943, p. 58.
- (9) J. T. FITZPATRICK et R. D. HISER, *J. org. Chem.*, 1957, 22, 1703.
- (10) P. E. VERKADE, J. LIESTE et F. W. MEERBURG, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1946, 64, 897.
- (11) E. F. J. JANETSKY, P. E. VERKADE et J. LIESTE, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1946, 65, 193.
- (12) M. JULIA et G. TCHERNOFF, *Bull. Soc. chim.*, 1960, p. 741; — M. JULIA et J. LENZI, *ibid.*, 1962, p. 1051.
- (13) M. JULIA et J. LENZI, *Bull. Soc. chim.*, 1962.
- (14) J. W. MAGEE et H. R. HENZE, *J. amer. chem. Soc.*, 1940, 62, 910.
- (15) A. I. VOGEL, *A. Textbook of practical organic Chemistry*, Longmans, Third Edition, p. 1068.
- (16) E. F. J. JANETSKY, P. E. VERKADE et J. LIESTE, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1946, 65, 691.
- (17) E. F. J. JANETSKY et P. E. VERKADE, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1946, 65, 905.
- (18) P. E. VERKADE et E. F. J. JANETSKY, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1943, 62, 775.
- (19) W. H. INCE, *Ann. Chem.*, 1889, 253, 35.
- (20) B. WITKOP et J. B. PARRICK, *J. amer. chem. Soc.*, 1953, 75, 2572.
- (21) R. C. G. MOGGIDGE et S. G. P. PLANT, *J. chem. Soc.*, 1937, p. 1125.
- (22) P. H. CARTER, S. G. P. PLANT et M. TOMLINSON, *J. chem. Soc.*, 1957, p. 2210.

N° 387. — Recherches en série indolique.

VIII (*). Préparation d'indoles non substitués sur l'azote à partir d'anilines cyanoéthylées,

par Marc JULIA et M^{me} Jeanne LENZI

(E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5^e.)

(Manuscrit reçu le 27.11.62.)

On a utilisé le nitrile acrylique pour bloquer un hydrogène d'amine aromatique primaire et parvenir, par la réaction de BISCHLER, à des indoles non substitués sur l'azote.

On a vu dans les mémoires précédents de cette série que la réaction des amines aromatiques secondaires avec les esters β-cétoniques γ-bromés constituait une voie d'accès commode aux dérivés indoliques substitués en 3. Le fait que les amines aromatiques primaires ne se prêtent pas à la même réaction, constitue une limitation regrettable. Ce fait, que nous avons signalé (11), a été confirmé récemment par MORELLI et STEIN (1) qui ont obtenu un dérivé du pyrrole.

L'intérêt des composés indoliques non substitués sur l'azote nous a conduits à rechercher s'il n'y aurait pas moyen de surmonter cette difficulté. Une solution de ce problème a été apportée (2) en utilisant des anilines substituées par un groupe benzyle. Elles se prêtent à la réaction de BISCHLER avec le γ-bromoacétate d'éthyle et le dérivé N-benzyl indolyl-3 acétique obtenu se laisse N-débenzyler avec de bons rendements par le sodium dans l'ammoniac liquide.

Nous avons envisagé en même temps d'autres possibilités de « bloquage » et « débloquentage » de l'hydrogène.

La simple acylation ne semble pas convenir; ainsi la

N-acétyl N-phénylacylaniline, qui est inchangée par chauffage à 180° avec du chlorure de zinc (3), nous a donné par chauffage avec du chlorhydrate d'aniline à 170-180° du phényl-2 indole. Ceci s'explique probablement par désacétylation et cyclisation bien connue de la phénylacylaniline (14).

La réversibilité de l'addition des amines non tertiaires sur les doubles liaisons « activées » offre un moyen de bloquer temporairement un hydrogène d'amine.

Notre attention a été attirée par les travaux de TERENCEFF, KOST et SMIT (4, 5). Ces auteurs confirment une observation plus ancienne de REPPE et UFFER (6), à savoir que l'indole est cyanoéthylé en 3 dans le benzène en présence d'acide acétique, d'acide borique et d'acétate de cuivre, mais montrent que, par contre, il est cyanoéthylé sur l'azote en milieu alcalin. Par traitement à la vapeur d'eau à 280°, ils peuvent détacher un groupe β-carboxyéthyle de l'azote indolique du β-carboxyéthyl-1 indole ou du bis-(β-carboxyéthyl)-1,3 indole (4). Le bis-(β-cyanoéthyl)-1,3 indole est pyrolysé en β-cyanoéthyl-3 indole (4). Par action de la soude concentrée puis de la vapeur d'eau surchauffée à 280°, le β-cyanoéthyl-1 méthyl-2 éthoxycarbonyl-3 méthoxy-5 indole conduit (7) à l'acide méthyl-2 méthoxy-5 indolyl-3 carboxylique.

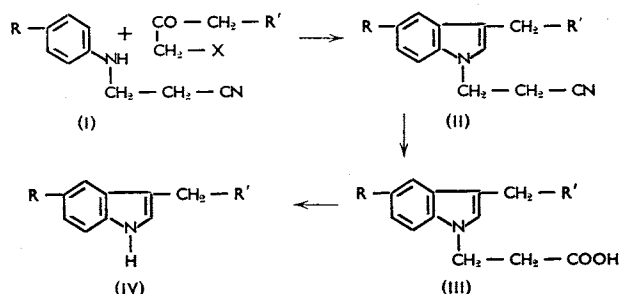
(*) Mémoire n° VII, *Bull. Soc. chim.*, 1962, 2263.

Plus récemment la décycanoéthylolation a continué à attirer l'attention (8, 9).

Nous avons essayé d'utiliser cette propriété des groupes β -cyano- ou β -carboxyéthyle d'être détachés de l'azote indolique.

Les N- β -cyanoéthyl-aniline et *p*-anisidine (I) ont été préparées d'après ELDERFIELD et coll. (10) à partir des amines correspondantes et de nitrile acrylique en présence d'acide acétique.

La première de ces amines a été transformée en β -cyanoéthyl-1 méthyl-3 indole (II, R = R' = H) par chauffage dans l'alcool avec la chloracétone (23 %) ou mieux (55 %)



la bromacétone. On obtient facilement (91 %) par hydrolyse à l'alcali dilué bouillant le β -carboxyéthyl-1 méthyl-3 indole (III, R = R' = H).

La pyrolyse du dérivé cyanoéthylé ne nous a donné que des traces de scatole.

Le chauffage dans la potasse glycolique bouillante pendant quelques heures a donné environ 25 % de scatole (IV, R = R' = H) le reste étant du β -carboxyéthyl-1 méthyl-3 indole.

Les meilleurs résultats ont été obtenus par ébullition dans la soude à 50 %; après dissolution on évapore à sec et chauffe le résidu vers 300°, le scatole distille (73 %) (IV, R = R' = H).

De même, à partir de la N- β -cyanoéthyl *p*-anisidine, nous avons obtenu le β -cyanoéthyl-1 méthyl-3 méthoxy-5 indole (38%) (II, R = MeO, R' = H) qu'on saponifie facilement (80%) en acide correspondant (III, R = MeO, R' = H).

Le traitement du nitrile par la potasse dans le diéthylène-glycol bouillant a donné (20%) le méthoxy-5 scatole (IV, R = MeO, R' = H); un rendement un peu meilleur (34%) a été obtenu en saponifiant par la soude à 50% évaporant à sec et pyrolysant. Apparemment, le groupement méthoxy rend la molécule moins capable de supporter le traitement alcalin très sévère.

Il était important de voir si une chaîne acide acétique en 3 résisterait, elle, à ce traitement. A partir de N- β -cyanoéthylaniline et de γ -bromoacétalacétate d'éthyle, on a préparé à la manière habituelle (11) le β -cyanoéthyl-1 indolyl-3 acétate d'éthyle (38%) (II, R = H, R' = COOEt) qui a été facilement hydrolysé en diacide (92%) (III, R = H, R' = COOH). La pyrolyse du sel de sodium a fourni l'acide indolyl-3 acétique attendu (42%), mais aussi du scatole (10%). La pyrolyse du β -cyanoéthyl-1 indolyl-3 acétate d'éthyle ne nous a pas conduits à l'indolylacétate d'éthyle.

Dans la série méthoxylée, la N- β -cyanoéthyl *p*-anisidine et le γ -bromoacétalacétate d'éthyle ont fourni (20%), le β -cyanoéthyl-1 méthoxy-5 indolyl-3 acétate d'éthyle (II, R = MeO, R' = COOEt), saponifié par hydrolyse alcaline en diacide correspondant (97%) (III, R = MeO, R' = COOH). Après chauffage du sel de sodium 1 h à 220-230°, le diacide a été récupéré inchangé mais après chauffage à 240-250° pendant 3 h, la fraction acide ne nous a pas donné de composé défini.

En conclusion, on peut utiliser le nitrile acrylique pour bloquer un hydrogène d'amine dans la synthèse des indoles d'après BISCHLER et parvenir à des composés indoliques

non substitués sur l'azote. Le succès de la méthode dépend de la résistance des autres groupements de la molécule aux conditions violentes de la réaction de déblocage.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

β -cyanoéthyl-1 méthyl-3 indole (II, R = R' = H).

1) A partir de N- β -cyanoéthylaniline et de chloracétone: 24,6 g (0,17 mole) de N- β -cyanoéthylaniline (10), F = 47-49° [litt. (12), F = 49°] et 7,8 g de chloracétone sont chauffés au reflux 22 h dans 30 cm³ d'éthanol absolu. Ensuite, on évapore l'éthanol sous vide, jette sur de l'acide chlorhydrique 4 N et extrait à l'éther. Après séchage et évaporation du solvant, il reste une huile claire qui cristallise en partie. Par cristallisation dans l'éthanol, on sépare 3,65 g (23 %) de β -cyanoéthyl-1 méthyl-3 indole, F = 88-89,5°.

Analyse C₁₂H₁₂N₂: Calc. %: C 78,23 H 6,57 N 15,21
Tr. : 78,12 6,70 15,15.

2) A partir de N- β -cyanoéthylaniline et de bromacétone: 27,4 g de N- β -cyanoéthylaniline et 12,9 g de bromacétone sont chauffés au reflux 24 h dans 35 cm³ d'éthanol anhydre. Après extraction conduite de la même manière, on obtient 9,6 g du même indole (55 %).

Au cours d'autres essais, nous avons remarqué que si le chauffage n'était que de 16 h, le rendement baissait à 33 %; si le chauffage est prolongé 48 h, le rendement est 51 %.

β -carboxyéthyl-1 méthyl-3 indole;

acide (méthyl-3' indolyl-1')-3 propionique (III, R = R' = H).

1,84 g (0,1 mole) de β -cyanoéthyl-1 méthyl-3 indole est hydrolysé par chauffage au reflux 1,5 h avec 10 cm³ de potasse aqueuse à 10 %. La solution parfaitement claire est extraite une fois à l'éther, puis acidifiée. Il précipite 1,86 g (91 %) de β -carboxyéthyl-1 méthyl-3 indole qui cristallise en aiguilles blanches, F = 84-85° (éther de pétrole Eb = 60-80°).

Analyse C₁₂H₁₃O₂N: Calc. %: C 70,91 H 6,45 N 6,89
Tr. : 71,16 6,53 7,08.

Obtention de scatole à partir de β -cyanoéthyl-1 méthyl-3 indole:

A. Traitement par la potasse glycolique:

1^{er} Essai: 1,84 g (0,01 mole) de β -cyanoéthyl-1 méthyl-3 indole est chauffé 4 h au reflux dans 10 cm³ de potasse glycolique 4 N. On constate un dégagement d'ammoniac. On jette ensuite sur 100 cm³ d'eau et extrait à l'éther. On obtient ainsi 0,26 g de scatole (19 %), F = 84-86°. Échantillon authentique, F = 91-93°; mélange, F = 85-87°.

La solution aqueuse donne par acidification 1,49 g (73 %) de β -carboxyéthyl-1 méthyl-3 indole.

2^e Essai: 1,84 g de β -cyanoéthyl-1 méthyl-3 indole est chauffé au reflux 6 h dans 10 cm³ de potasse glycolique 8 N. On obtient 0,37 g (28 %) de scatole.

3^e Essai: 1,84 g de β -cyanoéthyl-1 méthyl-3 indole est chauffé au reflux 22 h dans 10 cm³ de potasse glycolique 8 N. On obtient 0,32 g (24 %) de scatole et 1,57 g (75 %) de β -carboxyéthyl-1 méthyl-3 indole.

B. Traitement par la soude aqueuse à 50 % et pyrolyse du sel de sodium.

3,1 g de β -cyanoéthyl-1 méthyl-3 indole sont chauffés au reflux (160° environ) dans 15 cm³ de soude à 50 % (solution faite avec 50 g de soude en pastilles et 45 cm³ d'eau) pendant 1 h. Puis on évapore à sec: l'eau entraîne un peu de scatole déjà formé; et on pyrolyse le contenu du ballon pendant 2 h à 280-300° en recueillant ce qui distille. Par extraction des distillats à l'éther, on obtient 2,1 g d'une huile qui cristallise. Après recristallisation dans l'éther de pétrole, il reste 1,61 g (73 %) de scatole, F = 90-91,5°; échantillon authentique, F = 92-93°; mélange, F = 91-93°.

β -cyanoéthyl-1 indolyl-3 acétate d'éthyle (II, R = H, R' = COOEt).

1) Ébullition des réactifs dans l'éthanol absolu:

117 g (0,8 mole) de N- β -cyanoéthylaniline et 83,6 g (0,4 mole) de γ -bromoacétalacétate d'éthyle sont chauffés au reflux dans

180 cm³ d'éthanol absolu pendant 24 h. Après évaporation du solvant sous vide on jette, sur acide chlorhydrique 4 N, extrait au chloroforme, sèche et distille. On obtient 39 g (38 %) d'une huile très visqueuse, difficile à distiller, Eb_{0,8} = 180-200°. Le rendement reste le même si on chauffe 48 h.

2) Condensation puis cyclisation au chlorure de zinc:

A 29,2 g (0,2 mole) de N-β-cyanoéthylaniline, on ajoute 20,9 g (0,1 mole) de γ-bromoacétylacétate d'éthyle. Après 2 jours de repos, on reprend par le benzène anhydre et essore 21 g (92 %) de bromhydrate de l'amine de départ. La solution benzénique est évaporée, et l'huile restante est dissoute dans 80 cm³ d'éthanol contenant 13,6 g de chlorure de zinc anhydre. Le mélange est chauffé au reflux 24 h. Après extraction habituelle, on distille 5,5 g (21 %) de nitrile-ester attendu.

Acide β-carboxyéthyl-1 indolyl-3 acétique: (III, R=H, R'=COOH).

3,84 g de β-cyanoéthyl-1 indolyl-3 acétate d'éthyle sont chauffés au reflux avec 45 cm³ de potasse N pendant 3 h. Après refroidissement, on extrait une fois à l'éther, puis précipite par acidification 3,43 g (92 %) de l'acide attendu, qui est recristallisé dans le benzène (où il est très peu soluble) ou dans l'éthanol aqueux, F = 132-133,5°.

Analyse C₁₃H₁₃O₄N: Calc. %: C 63,15 H 5,30 N 5,67
Tr. : 63,21 5,27 5,92.

Acide indolyl-3 acétique.

1,24 g de l'acide β-carboxyéthyl-1 indolyl-3 acétique est dissous dans 12 cm³ de soude à 50 %. Puis on évapore la solution, chauffe progressivement à sec le sel de sodium et maintient le ballon 1 h à 285-300°. Ensuite, on reprend par l'eau, extrait à l'éther qui entraîne 0,130 g de scatole (10 %) et acidifie. On extrait de nouveau à l'éther et obtient 0,74 g d'un solide beige cristallisé. Après recristallisation dans le benzène, on obtient 0,37 g (42 %) d'acide indolyl-3 acétique, F = 155-157°, échantillon authentique, F = 159-160°; mélange, F = 156-158,5°.

β-cyanoéthyl-1 méthyl-3 méthoxy-5 indole: (II, R=MeO, R'=H).

52,8 g (0,30 mole) de N-β-cyanoéthyl p-anisidine (10), F = 58-60° [litt. (12) F = 57-58°] et 13,9 g (0,15 mole) de chloracétone sont chauffés au reflux 24 h dans 30 cm³ d'éthanol anhydre. Après traitement habituel, on sépare une huile insoluble dans l'acide chlorhydrique 4 N qui donne par cristallisation dans l'éthanol 12,7 g (38 %) de β-cyanoéthyl-1 méthyl-3 méthoxy-5 indole, aiguilles blanches, F = 79-80°.

Analyse C₁₃H₁₄O₂N: Calc. %: C 72,87 H 6,59 N 13,08
Tr. : 73,12 6,61 13,19.

β-carboxyéthyl-1 méthyl-3 méthoxy-5 indole; acide (méthyl-3' méthoxy-5' indolyl-1')-3 propionique (III, R=MeO, R'=H).

6,42 g (0,03 mole) de β-cyanoéthyl-1 méthyl-3 méthoxy-5 indole sont chauffés au reflux 2,5 h dans 35 cm³ de potasse à 10 % avec agitation constante. Après refroidissement, la solution parfaitement claire est extraite à l'éther, puis acidifiée; il précipite 6,9 g de β-carboxyéthyl-1 méthyl-3 méthoxy-5 indole, qui, par recristallisation dans le benzène-éther de pétrole (Eb = 60-80°), donnent 5,65 g (80 %) de produit purifié, F = 86-87°.

Analyse C₁₃H₁₆O₃N: Calc. %: C 66,93 H 6,48 N 6,01
Tr. : 66,71 6,34 6,06.

Méthyl-3 méthoxy-5 indole; méthoxy-5 scatole (IV, R=MeO, R'=H).

1) Traitement par la soude aqueuse à 50 %.

2,14 g (0,1 mole) de β-cyanoéthyl-1 méthyl-3 méthoxy-5 indole sont chauffés au reflux (170° environ) pendant 1 h dans 10 cm³

de soude à 50 %. Puis on évapore à sec. L'eau entraîne une huile qui cristallise dans le réfrigérant. On chauffe 2 h à 270-290° (en refroidissant de temps en temps pour ajouter un peu d'eau afin de favoriser la distillation). Le distillat est extrait à l'éther; le contenu du ballon de pyrolyse est repris par l'eau et extrait également. Les solutions étherées renferment 0,94 g d'une huile qui a été traitée par une solution de 1,6 g d'acide picrique dans 8 cm³ d'éthanol. Le picrate rouge foncé qui précipite est détruit par filtration sur alumine dans le benzène. On obtient ainsi 0,56 g (34 %) de méthyl-3 méthoxy-5 indole, F = 62-64° (après une recristallisation dans l'éther de pétrole). La littérature (13) indique F = 66°.

2) Traitement par la potasse dans le diéthylène glycol:

1,07 g de β-cyanoéthyl-1 méthyl-3 méthoxy-5 indoles sont chauffés au reflux (190-210°) dans 10 cm³ de diéthylène glycol contenant 3 g de potasse (solution 5 N) pendant 4 h. Après refroidissement, on verse sur 100 cm³ d'eau et extrait à l'éther 0,18 g (20 %) de méthyl-3 méthoxy-5 indole, F = 60-62°.

β-cyanoéthyl-1 méthoxy-3 indolyl-3 acétate d'éthyle (II, R=MeO, R'=COOEt).

52,8 g (0,3 mole) de N-β-cyanoéthyl p-anisidine et 31,3 g de γ-bromo acétylacétate d'éthyle sont chauffés au reflux 24 h dans 75 cm³ d'éthanol anhydre. L'extraction habituelle donne une huile visqueuse brune, et par cristallisation dans l'éthanol, on obtient 8,5 g (20 %) de nitrile-ester attendu, F = 84-86°.

Analyse C₁₆H₁₈O₃N₂: Calc. %: C 67,11 H 6,34 N 9,78
Tr. : 67,34 6,27 9,71.

Acide β-carboxyéthyl-1 méthoxy-5 indolyl-3 acétique (III, R=MeO, R'=COOH).

On hydrolyse 1,43 g (0,005 mole) de l'ester-nitrile précédent par 15 cm³ de potasse aqueuse à 10 %, en chauffant au reflux pendant 2 h 30 avec agitation constante. On obtient 1,35 g (97 %) du diacide (III, R=MeO, R'=COOH), F = 187-188° (éthanol-eau).

Analyse C₁₄H₁₆O₅N: Calc. %: C 60,64 H 5,45 N 5,05
Tr. : 60,68 5,59 5,16.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) G. MORELLI et L. M. STEIN, *J. méd. pharm. Chem.*, 1960, 2, 79.
- (2) M. JULIA, Ph. MANOURY et J. IGOLEN, *C. R. Acad. Sci.*, 1960, 251, 394.
- (3) H. F. CROWTHER, F. G. MANN et D. PURDIE, *J. chem. Soc.*, 1943, p. 58.
- (4) A. P. TERENTIEFF, A. N. KOST et V. A. SMIT, *Zh. obshch. Khim.*, 1955, 25, 1959; *Chem. Abstr.*, 1956, 50, 4910.
- (5) A. P. TERENTIEFF, A. N. KOST et V. A. SMIT, *Zh. obshch. Khim.*, 1956, 26, 557; *Chem. Abstr.*, 1956, 50, 13871.
- (6) W. REPPE et H. UFFER, *Br. all.*, 698273; *Chem. abstr.*, 1941, 35, 6807.
- (7) A. N. GRINEV, N. E. RODZEVITCH et A. P. TERENTIEFF, *Zh. obshch. Khim.*, 1957, 27, 1690; *Chem. abstr.*, 1958, 52, 3762.
- (8) P. F. BUTSKUS, *Usp. Khim.*, 1961, p. 1352; *Russ. chem. Rev.*, 1961, p. 583.
- (9) P. F. BUTSKUS et N. V. RAGUOTINE, *Zhur. obshch. Khim.*, 1961, p. 3639; *J. gen. Chem.*, U.S.S.R., 1961, p. 3395.
- (10) R. C. ELDERFIELD, W. J. GENSLER, T. H. BEMBY, C. B. KREMER, F. BRODY, H. A. HAGEMAN et J. D. HEAD, *J. amer. chem. Soc.*, 1946, 68, 1262.
- (11) M. JULIA et G. TCHERNOFF, *Bull. Soc. chim.*, 1960, p. 741.
- (12) A. F. BEKHLI, *Zh. obshch. Khim.*, 1951, 21, 86.
- (13) K. G. BLAICKIE et W. H. PERKIN, *J. chem. Soc.*, 1924, p. 296.
- (14) P. E. VERKADE et E. F. J. JANETSKY, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1943, 62, 763.