

**(±)-Ind-*N*-metylquebrachamín, štvrtý racemický alkaloid  
z *Vinca minor* L.\***

J. MOKRÝ, I. KOMPIŠ

ČSAV, Chemický ústav Slovenskej akadémie vied, Oddelenie chémie alkaloidov, Bratislava

Spomedzi sedemnástich alkaloidov, dodnes izolovaných zo zimozeleňa menšieho (*Vinca minor* L.) [1—14], má dnes už dvanásť známu štruktúru. Podľa základných skeletov môžeme ich rozdeliť do troch skupín:

1. *dihydroeburnamonínová skupina*: vinkamín (*I*) [7, 15—20], vinkaminín (*II*) [21], vincín (*III*) [12, 22], vincinín (*IV*) [21] a (±)-eburnamonín (= vinkanorín) (*V*) [17, 23];

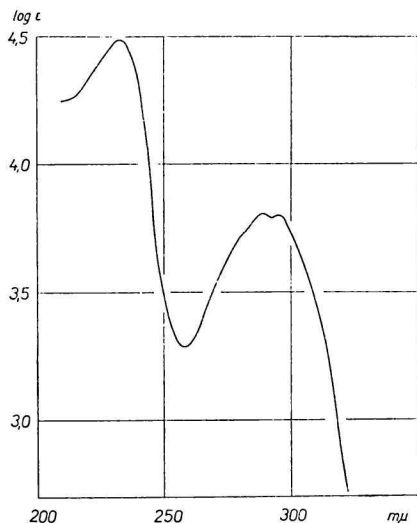
2. *quebrachamínová skupina*: vinkadín (*VI*) [11], vinkaminoreín (*VII*) [11] a vinkaminorín (*VIII*) [24];

3. *aspidospermidínová skupina*: (±)-vinkadiformín (*IX*), (—)-vinkadiformín (*XI*) [12, 25], (±)-minovín (*X*) [12, 13], minovincín (*XII*) [12], minovincinín (*XIII*) [12] a 16-metoxyminovincín (*XIV*) [12].

Ti z uvedených alkaloidov sú racemické: (±)-eburnamonín, (±)-minovín a (±)-vinkadiformín. Teraz opisujeme ďalší racemický alkaloid z tejto rastliny, ktorého štruktúru sme stanovili ako (±)-ind-*N*-metylquebrachamín (*XV*).

Ako sme už opísali [23], roztrepávaním frakcie R sme získali (±)-eburnamonín a amorfnú frakciu, ktorú sme označili ako VM-9. Spracovaním ďalšej frakcie

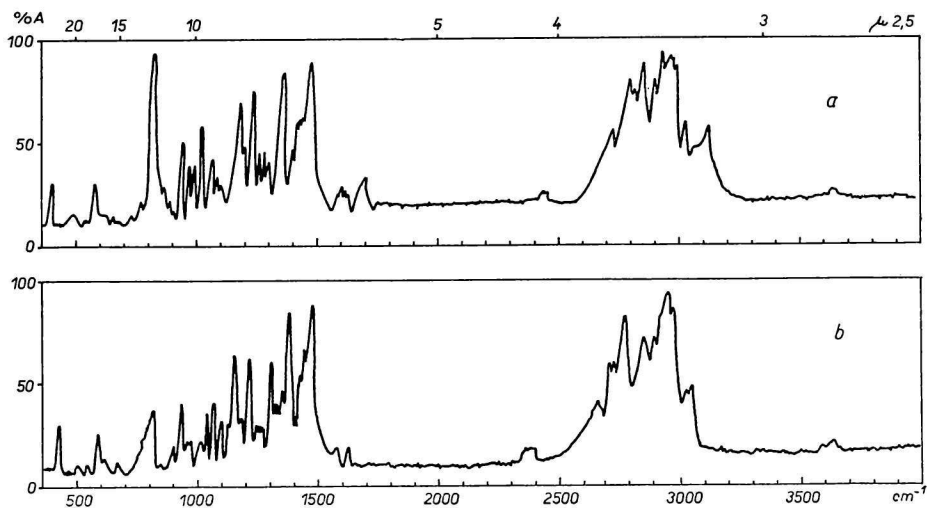
z roztrepávania sme získali už skôr z inej frakcie izolovaný vinkadín. Z frakcie VM-9 sme chromatografovaním na kysličníku hlinitom získali ďalší kryštalický alkaloid, ktorý po opakovanej kryštalizácii z heptánu mal b. t. 70—72 °C. Jeho ultrafialové spektrum (obr. 1) [ $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$  232, 289 a 296 m $\mu$  (log  $\epsilon$  4,49; 3,82 a 3,82),  $\lambda_{\min}^{\text{EtOH}}$  258 a 293 m $\mu$  (log  $\epsilon$  3,30 a 3,80)] naznačovalo, že je



Obr. 1. Ultrafialové spektrum (±)-ind-*N*-metylquebrachamínu (*XV*) v 95% etanole. Koncentrácia 10<sup>-3</sup> až 10<sup>-5</sup> M.

\* XII. oznámenie. XI. oznámenie pozri: Mokry J., Shamma M., Soyster H. E., *Tetrahedron Letters*, 1963, 999.

to indolový alkaloid. Sumárny vzorec  $C_{20}H_{28}N_2$ , stanovený elementárnou analýzou za predpokladu dvoch dusíkov v molekule, ukázal, že táto bezkyslíkatá báza by mala obsahovať iba štyri kruhy v skelete podobne ako alkaloidy quebrachamínovej skupiny. Od samotného quebrachamínu sa podľa sumárneho vzorca líši o jednu metylovú skupinu. Pretože na infračervených spektrách (obr. 2) chýba maximum zodpovedajúce voľnej skupine  $NH$ , predpokladali sme, že ide o ind-*N*-metylquebrachamín. Túto štruktúru sme

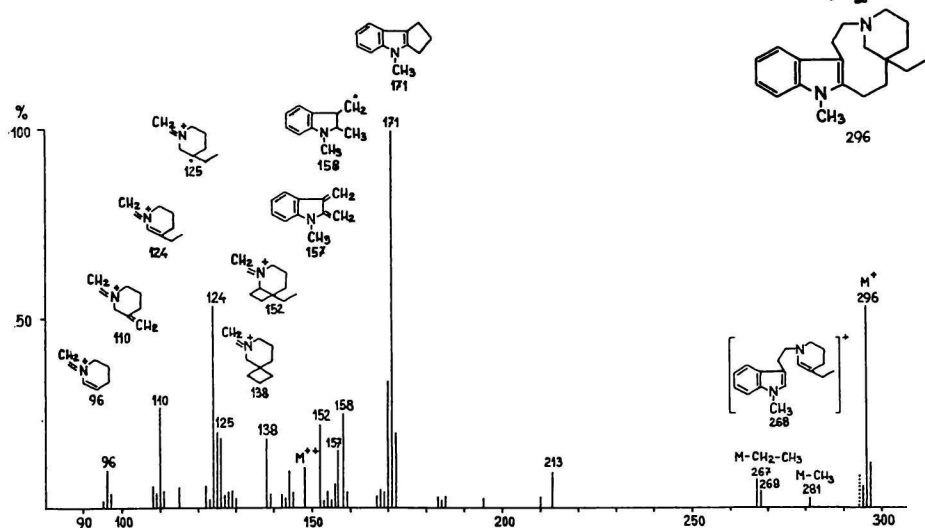


Obr. 2. Infračervené spektrá (±)-ind-*N*-metylquebrachamínu (XV).  
a) v KBr; b) v 1 % roztoku  $CCl_4$  v 1 mm kvyete z KBr s kompenzáciou.

potvrdili hmotovou spektrometriou. Na hmotovom spektre (obr. 3)\*\* okrem molekulového iónu pri  $m/e$  296, potvrdzujúceho molekulovú váhu a tým i sumárny vzorec nového alkaloidu, sú v podstate dve skupiny maxim, z ktorých prvá pri  $m/e$  96, 110, 124, 138 a 152 svedčí o prítomnosti typických fragmentov z piperidínovej časti molekuly quebrachamínu a aspidospermínu, tak ako ich prví charakterizovali K. Biemann a G. Spiteller [26], kým fragmenty v druhej skupine s maximami pri  $m/e$  157, 158 a najmä s výrazným maximom pri  $m/e$  171 sú o 14 molekulových jednotiek väčšie než príslušné fragmenty v hmotovom spektre quebrachamínu [27] a svedčia o prítomnosti metylovej

\*\* Ďakujeme dr. G. Spitterovi z Ústavu organickej chémie univerzity vo Viedni za láskavé premeranie hmotového spektra. Pri interpretácii hmotového spektra sme postupovali podľa údajov z literatúry. Dr. Spiteller súhlasí s touto interpretáciou, potvrdzujúcou prítomnosť metylovej skupiny v indolovej časti molekuly quebrachamínu, avšak má doteraz neuverejnené dôkazy, podľa ktorých si treba vznik niektorých fragmentov ( $m/e$  138, 152 a 158) inak vysvetlovať.

## rac-ind-N-metyl-quebrachamín

Obr. 3. Hmotové spektrum ( $\pm$ )-ind-*N*-metylquebrachamínu (XV).

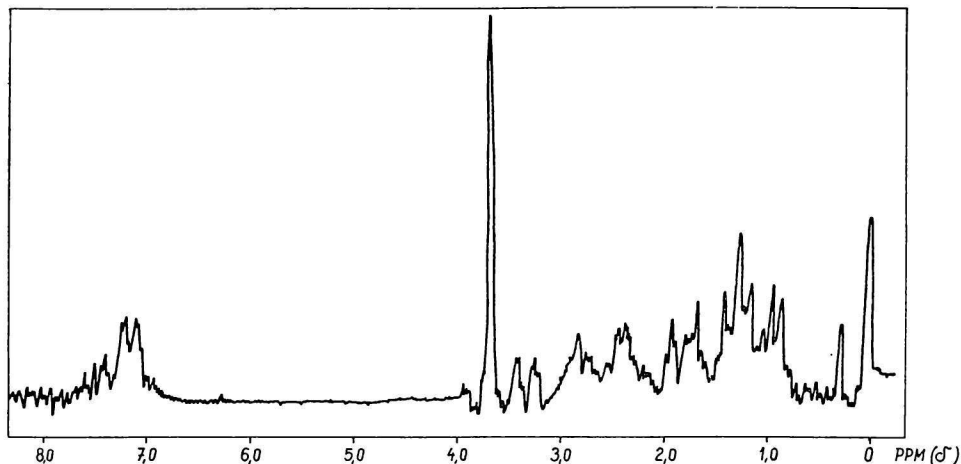
skupiny v indolovej časti molekuly. Potvrdenie, že metylová skupina je na indolovom dusiku, poskytlo spektrum jadrovej magnetickej rezonancie (obr. 4),\*\*\* pri ktorom maximum pri 3,69  $\delta$  svedčí jednoznačne o prítomnosti skupiny  $\text{NCH}_3$ .

Chemické potvrdenie štruktúry ( $\pm$ )-ind-*N*-metylquebrachamínu sme uskutočnili porovnaním s produktom získaným dekarbmetoxyáciou vinkaminoreínu (VII) v kyslom prostredí [11]. Ich ultrafialové a infračervené spektrá boli totožné. Podstatným rozdielom, ktorým sa nový alkaloid líšil od (+)-ind-*N*-metylquebrachamínu, získaného z vinkaminoreínu, bola jeho optická inaktivita  $[\alpha]_{\text{D}} = 0 \pm 2^\circ$  (chloroform; etanol) voči  $[\alpha]_{\text{D}} = +110^\circ$  (etanol) opticky aktívneho derivátu, ktorá svedčila, že je to natívny racemický alkaloid.

## Diskusia

Kým z rozličných rastlín sa doteraz izolovali iba tri racemické indolové alkaloidy [25, 28, 29] a jeden pár alkaloidov s antipodálnym základným skeletom [30, 31], vo *Vinca minor* L. sme dokázali prítomnosť štyroch racemických alkaloidov. Spôsob izolácie, ako aj ich pentacyklické, prípadne tetracyklické

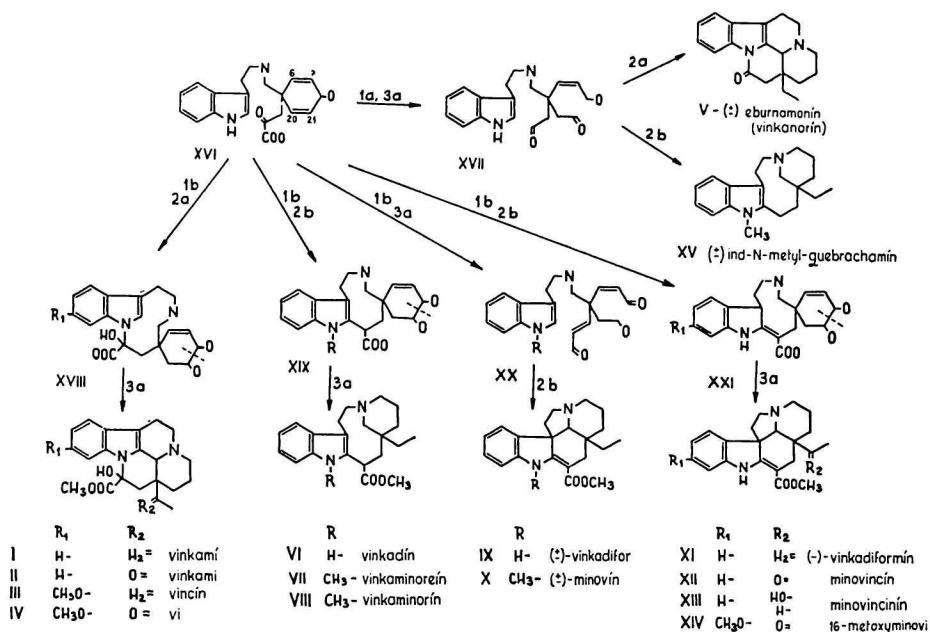
\*\*\* Ďakujeme prof. M. Shammovi z Chemického ústavu Štátnej univerzity v Pennsylvánii za láskavé premeranie NMR spektra na prístroji Varian A-60 v roztoku  $\text{CDCl}_3$  pri použití tetrametylsilánu ako interného štandardu ( $\delta = 0,0$ ). Hodnoty  $\delta$  v p. p. m.



Obr. 4. Spektrum jadrovej magnetickej rezonancie  $(\pm)$ -ind-*N*-metylquebrachamínu (XV).

skelety vylučujú možnosť ich vzniku racemizáciou opticky aktívnych alkaloidov. Ich prítomnosť treba preto vysvetliť sledom reakcií v priebehu biosyntézy.

Možno považovať za dokázané, že indolová časť molekuly tejto skupiny alkaloidov vznikla z tryptamínu, resp. z tryptofánu [32]. Na vznik alicyklickej zložky takýchto alkaloidov je však viac názorov [33—38]. E. Leete v súhlase s acetát-malonát-formaldehydovou hypotézou dokázal zabudovanie acetátu [39] a malonátu [42] do molekuly ajmalínu a serpentínu. Táto hypotéza však nevysvetľuje vznik racemických alkaloidov. E. Wenkert [38] prednedávnom navrhol hypotézu vzniku aspidospermových a ibogových alkaloidov, podľa ktorej alicyklická časť vzniká zo *seco*-prefenátformaldehydu. I keď táto hypotéza uvažuje o možnosti vzniku racemátov, ťažko podľa nej vysvetliť súčasnú prítomnosť alkaloidov odvodených od toho istého prekursora, ktoré by však boli alebo opticky aktívne (vinkadín, vinkaminoreín), alebo racemické [ $(\pm)$ -vinkadiformín,  $(\pm)$ -minovín,  $(\pm)$ -ind-*N*-metylquebrachamín], ako je to napríklad vo *Vinca minor* L. Hypotézou biogenézy  $(\pm)$ -eburnamonínu a vinkamínu a ich vzťahom k (+)-eburnamonínu sme sa zaoberali v našich predchádzajúcich prácach [17, 23]. Túto, ako jednu z možných hypotéz vzniku racemických alkaloidov, možno rozšíriť na všetky alkaloidy doteraz izolované z *Vinca minor* L. Vychádzajúc z pôvodnej Wenkertovej prefenátovej hypotézy [36], možno predpokladať, že spoločným prekursorom je kondenzačný produkt tryptamínu a redukovanej, neprešmyknutej formy prefenátu (XVI). Na základe dnes dostupných experimentálnych údajov treba v zmysle Leeteho [39, 42] pokusov uvažovať o možnosti vzniku takéhoto medziproduktu z iných jednoduchších zlúčenín (schéma na str. 856).



Základným predpokladom pre tvorbu racemátov je opticky inaktívny dialdehyd typu *XVII* a *XX*, ktorý môže vzniknúť z tohto prekurzora. Na možnosť vzniku akuamicínového skeletu kondenzáciou z analogického dialdehydu poukázal E. E. van Tamelen [40]. Pre vznik jednotlivých základných skeletov (pozri schému 1) sú okrem reakcií vedúcich k žiadaným medziproduktom dôležité tri reakcie:

1. *dekarboxylácia* pôvodného prekurzora (*XVI*), označená ako (1a) alebo bez dekarboxylácie (1b),

2. *adícia* (uzavretie kruhu) alebo do polohy ind-*N-H* (2a), alebo do polohy C-2 (2b),

3. *Woodwardovo štiepenie* po hydratácii jednej z rovnocenných dvojtych väzieb časti prefénovej kyseliny. Polohu tejto hydratácie v určitej rastline považujeme za špecifickú, napríklad vo *Vinca minor* L. medzi C-20 a C-21 (3a), v *Hunteria eburnea* medzi C-6 a C-7 (3b).

Kombináciou poradia týchto reakcií môžeme dospieť k jednotlivým skupinám alkaloidov:

1a — 3a — 2a — ( $\pm$ )-eburnamonín (*V*),

1a — 3a — 2b — ( $\pm$ )-ind-*N*-metylquebrachamín (*XV*),

1b — 2a — 3a — skupina vinkamínu (*I—IV*),

1b — 2b — 3a — skupina vinkadínu (*VI—VIII*),

- 1b — 3a — 2b — skupina (±)-vinkadiformínu (IX—X),  
 1b — 2b — 3a — skupina (—)-vinkadiformínu (XI—XIV).

Racemický vinkadiformín izolovali M. M. Janot a spolupracovníci [41] z *Vinca difformis* POURR. Identický alkaloid spolu s jeho ind-*N*-metylderivátom — minovínom — sme izolovali z *Vinca minor* L. [13]. Z tejto rastliny však v poslednom čase opísali M. M. Janot a spolupracovníci [12] izoláciu opticky aktívneho (—)-vinkadiformínu a jeho 20-keto-derivátov, resp. 20-hydroxy-derivátu. Vysvetlenie tejto skutočnosti môžeme vidieť iba v možnosti, že v tej istej rastline za rozličných vegetačných podmienok je jedna z dvoch reakcií — adícia, resp. hydratácia — viac preferovaná, takže vedie k opticky aktívnemu, resp. racemickému alkaloidu.

Na experimentálnom vysvetlení biogenézy racemických indolových alkaloidov sa pracuje.

### Experimentálna časť

Body topenia sa stanovili na Koflerovom bloku s presnosťou  $\pm 2$  °C. Vzorky pre analýzy sa sušili 5 hodín pri 20 °C vo vákuu 0,01 tor nad P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Ultrafialové spektrá sa merali na univerzálnom spektrofotometri Zeiss, infračervené spektrá na spektrofotometri Zeiss UR 10.

#### *Izolácia amorfných frakcií VM-9 a R<sub>3</sub>*

17,9 g frakcie R [23] sa roztrepávalo v sústave rozpúšťadiel benzén—butanol-(1)—kyselina mravčia 85 %—McIlvainov tlmivý roztok o hodnote pH 3,5 (25 : 5 : 1 : 31) pri 200 posunoch základného roztrepávania a 200 posunoch jednostranného odberu. Roztrepávaciu krivku sa vyhodnotila titráciou 2 ml hornej fázy každej tretej roztrepávačky 0,01 N-HClO<sub>4</sub> v dioxáne. Obsah roztrepávačiek r 141—183 sa spojil, alkalizoval épavkom, extrahoval benzénom, spojené extrakty sa premyli destilovanou vodou a odparili sa do sucha. Získalo sa 1,73 g žltej amorfnej frakcie VM-9. Podobne sa spracoval obsah roztrepávačiek r 184—200 a q 175—200 a získalo sa 1,15 g amorfnej frakcie označenej ako R<sub>3</sub>.

#### *Izolácia (±)-ind-*N*-metylquebrachamínu*

1,73 g amorfnej frakcie VM-9 sa chromatografovalo na 800 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (aktivita II podľa Brockmanna) za použitia benzénu ako eluenta. Objem jednotlivých frakcií bol 200 ml. Frakcie sa vyhodnocovali chromatografiou na tenkej vrstve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (benzén) po detekcii Dragendorffovým činidlom [(±)-ind-*N*-metylquebrachamín mal *R<sub>F</sub>* 0,9]. Spojená tretia a štvrtá frakcia (340 mg) po opakovanej kryštalizácii z heptánu poskytla 189,1 mg (±)-ind-*N*-metylquebrachamínu o b. t. 70—72 °C;  $[\alpha]_D^{20} = 0 \pm 2^\circ$  (*c* = 0,86; etanol).

Pre C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub> (*M* = 296,44)

vypočítané:	81,03 % C,	9,52 % H,	9,45 % N;
zistené:	81,04 % C,	9,62 % H,	9,32 % N.

### Izolácia vinkadínu

1,15 g amorfnej frakcie R<sub>3</sub> sa chromatografovalo na 600 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (aktivita II podľa Brockmanna) za použitia zmesi benzén—petroléter (1 : 1) ako eluenta. Objem jednotlivých frakcií bol 150 ml. Frakcie sa vyhodnocovali chromatografiou na tenkej vrstve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (benzén) (vinkadín mal R<sub>F</sub> 0,7). Zo spojených frakcií 4 a 5 vykryštalizovalo 493 mg vinkadínu (VI), ktorý po kryštalizácii z petroléteri mal b. t. 78—82 °C;  $[\alpha]_D^{20} = +86 \pm 2^\circ$  (*c* = 0,86; chloroform) a jeho ultrafialové a infračervené spektrá boli identické s autentickým vinkadínom [8].

### Dekarbmetoxylácia vinkaminoreínu

150 mg vinkaminoreínu (VII) sa 3 hodiny zahrievalo s 20 ml kyseliny solnej (zriedenej 1 : 1) na vodnom kúpeli. Roztok sa potom alkalizoval čpavkom a extrahoval 5 × 20 ml éteru. Spojený éterový extrakt sa premyl malým množstvom destilovanej vody, vysušil Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a oddestiloval sa do sucha. Z odparku (117,2 mg) sa preparatívnu chromatografiou na tenkej vrstve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (aktivita II podľa Brockmanna — rozmery platne 40 × 24 cm) sústavou rozpúšťadiel benzén—petroléter (1 : 2) po detekcii okrajov chromatogramu Dragendorffovým činidlom izoloval podiel o R<sub>F</sub> 0,8, ktorý po extrakcii éterom a kryštalizáciou odparku z heptánu poskytol (+)-ind-*N*-metylquebrachamín, b. t. 86 až 87 °C;  $[\alpha]_D^{22} = +110 \pm 2^\circ$  (*c* = 0,95; chloroform).

Pre C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub> (*M* = 296,44)

vypočítané:	81,03 % C,	9,52 % H,	9,45 % N,	5,45 % [N]CH <sub>3</sub> ;
zistené:	80,96 % C,	9,47 % H,	9,53 % N,	5,07 % [N]CH <sub>3</sub> .

Jeho ultrafialové a infračervené spektrá boli v dobrej zhode so spektrami (+)-ind-*N*-metylquebrachamínu.

Ďakujeme pracovníkom fyzikálnochemického a analytického oddelenia nášho ústavu (vedúci inž. M. Fedoroňko, C. Sc., a inž. C. Peciar) za premeranie ultrafialových a infračervených spektier a za vykonanie analýz. Súdruhom J. Kostercovi a M. Dobrovodskému ďakujeme za technickú spoluprácu.

### Súhrn

Z *Vinca minor* L. sa izoloval štvrtý racemický alkaloid a stanovila sa jeho štruktúra ako (±)-ind-*N*-metylquebrachamín (XV). Rozoberá sa možný vznik racemických a opticky aktívnych alkaloidov zo spoločného prekursora.

(±)-ИНД-*N*-МЕТИЛКВЕБРАХАМИН,  
ЧЕТВЕРТЫЙ РАЦЕМИЧЕСКИЙ АЛКАЛОИД ИЗ *Vinca minor* L.

Й. Мокри, И. Компеш

ЧСАН, Химический институт Словацкой академии наук, Отдел химии алкалоидов,  
Братислава

Из фракции R [23] алкалоидов из *Vinca minor* L. был изолирован уже известный винкадин (VI) и новый рацемический алкалоид, строение которого определилось с по-

мощью масс-спектрометрии и ЯМР как  $(\pm)$ -инд-*N*-метилквебрахамин. Химическое подтверждение строения было проведено сравнением с продуктом полученным декарбоментоксилированием винкаминореина (VII) [11].

Дискутируется возникновение рацемических и оптически активных алкалоидов с одинаковым скелетом во *Vinca minor* L. Предполагается, что основным промежуточным соединением для возникновения рацематов может быть оптически неактивный диальдегид типа XVII и XX. Этот может возникнуть или из более простых соединений или из продукта конденсации триптамина и восстановленной неперегруппированной формы префената (XVI). Из такого общего исходного вещества можно только комбинацией некоторых главных реакций [декарбоксилирование (1a, 1b), реакции присоединения в разные положения (2a, 2b) и расщепление Вудворда после гидрирования одной из двойных связей части префеновой кислоты (3a, 3b)] получить промежуточные продукты, из которых возникают отдельные группы рацемических или оптически активных алкалоидов.

$(\pm)$ -IND-*N*-METHYLQUEBRACHAMINE, THE FOURTH RACEMIC ALKALOID  
FROM *Vinca minor* L.

J. Mokřý, I. Kompiš

Czechoslovak Academy of Sciences, Chemical Institute of Slovak Academy of Sciences,  
Department of Chemistry of Alkaloids, Bratislava

From fraction R [23] of alkaloids from *Vinca minor* L. the already known vincadine (VI) and a new racemic alkaloid the structure of which was determined by means of mass spectrometry and NMR as  $(\pm)$ -ind-*N*-methylquebrachamine has been isolated. The chemical proof of the structure has been accomplished through comparison with the product obtained through decarbomethoxylation of vincaminoreine (VII) [11].

The rise of racemic and optical active alkaloids with equal skeletons in *Vinca minor* L. is discussed. The optical inactive dialdehyd of the type XVII and XX is supposed to be possible key-intermediate for the rise of racemates. This can rise either from simpler compounds or from the product of condensation of tryptamine and the reduced unrearranged form of prephenate (XVI). Such common precursor can afford only through combination of some of the important reactions [decarboxylation (1a, 1b), addition to different positions (2a, 2b) and Woodward's fission after hydration of one of the double bonds of prephenic acid part (3a, 3b)] the intermediates, leading to racemic- or optical active alkaloid group.

LITERATÚRA

1. Schlittler E., Furlenmeier A., *Helv. Chim. Acta* **36**, 2017 (1953).
2. Zabolotnaja E. S., *Trudy VILLAR*, zv. 10, 29. Moskva 1950.
3. Čekan Z., Trojánek J., Zabolotnaja E. S., *Tetrahedron Letters* **18**, 11 (1959).
4. Trojánek J., Štrouf O., Kavková K., Čekan Z., *Chem. Ind.* **1961**, 790.
5. Mokřý J., Kompiš I., Bauerová O., Tomko J., Bauer Š., *Experientia* **17**, 354 (1961).
6. Trojánek J., Kavková K., Štrouf O., Čekan Z., *Collection* **26**, 867 (1961).
7. Plat M., Manh D. D., LeMen J., Janot M. M., Budzikiewicz H., Wilson J. M., Durham L. J., Djerassi C., *Bull. Soc. chim. France* **1962**, 1082.



8. Mokřý J., Dúbravková L., Šefčovič P., *Experientia* **18**, 564 (1962).
9. Trojánek J., Hoffmannová J., Štrouf O., Čekan Z., *Collection* **24**, 526 (1959).
10. Trojánek J., Štrouf O., Kavková K., Čekan Z., *Collection* **25**, 2045 (1960).
11. Mokřý J., Kompíš I., Dúbravková L., Šefčovič P., *Tetrahedron Letters* **1962**, 1185.
12. Plat M., LeMen J., Janot M. M., Budzikiewicz H., Wilson J. M., Durham L. J., Djerassi C., *Bull. Soc. chim. France* **1962**, 2237.
13. Mokřý J., Kompíš I., Dúbravková L., Šefčovič P., *Experientia* **19**, 311 (1963).
14. Mokřý J., Kompíš I., *Naturwiss.* **50**, 93 (1963).
15. Trojánek J., Štrouf O., Holubek J., Čekan Z., *Tetrahedron Letters* **1961**, 702.
16. Mokřý J., Kompíš I., Suchý J., Šefčovič P., Votický Z., *Chem. zvesti* **16**, 140 (1962).
17. Mokřý J., Kompíš I., Šefčovič P., *Tetrahedron Letters* **1962**, 433.
18. Mokřý J., Kompíš I., Suchý J., Šefčovič P., Votický Z., *Chem. zvesti* **17**, 41 (1963).
19. Clauder O., Gesztes K., Szász K., *Tetrahedron Letters* **1962**, 1147.
20. Mokřý J., Shamma M., Soyster H. E., *Tetrahedron Letters* **1963**, 999.
21. Trojánek J., Štrouf O., Kavková K., Čekan Z., *Collection* **27**, 2801 (1962).
22. Štrouf O., Trojánek J., *Chem. Ind.* **1962**, 2037.
23. Mokřý J., Kompíš I., Šefčovič P., Bauer Š., *Collection* **28**, 1309 (1963).
24. Mokřý J., Kompíš I., Dúbravková L., Šefčovič P., *II. medzinárodné sympóziium o chémii prírodných látok*, IUPAC, Praha 1962.
25. Djerassi C., Budzikiewicz H., Wilson J. M., Gosset J., LeMen J., Janot M. M., *Tetrahedron Letters* **1962**, 235.
26. Biemann K., Spitteller G., *Tetrahedron Letters* **1961**, 299.
27. Biemann K., Spitteller G., *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4578 (1962).
28. Edwards P. N., Smith G. F., *Proc. Chem. Soc.* **1960**, 215.
29. Badger G. M., Cook J. W., Ongley P. A., *J. Chem. Soc.* **1950**, 867.
30. Djerassi C., Gilbert B., Shoolery J. N., Johnson L. F., Biemann K., *Experientia* **17**, 162 (1961).
31. McLean S., Palmer K., Marion L., *Can. J. Chem.* **38**, 1547 (1960).
32. Leete E., *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 6338 (1960).
33. Woodward R. B., *Angew. Chem.* **68**, 13 (1956).
34. Robinson R., *Tetrahedron Letters* **1960**, 14.
35. Wenkert E., *Experientia* **15**, 165 (1959).
36. Wenkert E., Bringi N. V., *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 1474 (1959).
37. Thomas R., *Tetrahedron Letters* **1961**, 544.
38. Wenkert E., *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 98 (1962).
39. Leete E., Ghosal S., Edwards P. N., *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1068 (1962).
40. Tamelen E. E. van, Dolby J. L., Lawton R. G., *Tetrahedron Letters* **1960**, 30.
41. Gosset J., LeMen J., Janot M. M., *Ann. Pharm. France* **20**, 448 (1960).
42. Leete E., Ghosal S., *Tetrahedron Letters* **1962**, 1179.

Do redakcie došlo 14. 6. 1963

*Adresa autorov:*

*Inž. Jozef Mokřý, C. Sc., inž. Ivan Kompíš, C. Sc., ČSAV, Chemický ústav SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.*