

Riassunto. — Gli AA. riportano le proprietà spettrofotometriche di alcuni derivati furocumarinici (Psoralene, Angelicina, Bergaptolo, Bergaptene, Xantotoxolo e Xantotoxina) in alcol etilico, acido perclorico al 60% e in idrato sodico N/10. Vengono studiate, in modo particolare, le variazioni che subiscono, con il tempo, le soluzioni alcaline di questi derivati. In tali condizioni si trasformano negli acidi cumarinici (*cis*-o-ossicinnamici) e, successivamente, specialmente se le soluzioni alcaline vengono lasciate alla luce diffusa, in acidi cumarici (*trans*-o-ossicinnamici). Quest'ultima trasformazione irreversibile è particolarmente rapida per bergaptolo e xantotoxolo, lo è meno per bergaptene, xantotoxina, psoralene e angelicina e per alcuni di questi avviene solo nelle soluzioni lasciate alla luce diffusa.

Résumé. — Les Auteurs ont examiné les propriétés spectrophotométriques des solutions alcooliques, alcalines (hydrate de sodium N/10) et dans l'acide perchlorique de certaines furocoumarines (Psoralène, Angélicine, Bergaptol, Bergaptène, Xanthotoxole et Xanthotoxine). D'une façon particulière sont mises en évidence les variations que subissent, avec le temps, les solutions alcalines de ces composés. Dans ces conditions, elles se transforment dans les acides coumariniques (*cis*-o-hydroxycinnamiques) et, ensuite, en acide coumariques (*trans*-o-hydroxycinnamiques), surtout si les solutions alcalines restent à la lumière diffusée. Cette dernière transformation irréversible est particulièrement rapide pour la Bergaptol et la Xanthotoxole; elle l'est moins pour la Bergaptène, la Xanthotoxine, la Psoralène et l'Angélicine et, pour quelques uns de ces dernières, elle se vérifie seulement dans les solutions laissées à la lumière diffusée.

Summary. — The spectrophotometric properties of some furocoumarine derivatives (Psolarene, Angelicine, Bergaptol, Bergaptene, Xanthotoxol and Xanthotoxin) in ethanolic, perchloric acid and N/10 sodium hydroxide solutions were studied. In particular, the changes which alkaline solutions of those substances undergo with time, were studied. Under such conditions they are converted into coumarinic acids (*cis*-o-hydroxycinnamic acids) and thence, especially in alkaline solutions left in

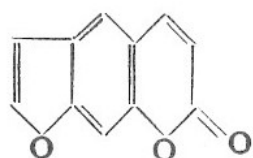
(*) Comunicazione all'VIII Congresso della Società chimica Italiana tenuto congiuntamente alla Society of Chemical Industry - Torino, 26 maggio-2 giugno 1958.

diffused light, into coumaric acids (*trans*-o-hydroxycinnamic acids). This latter change is irreversible and particularly rapid for bergaptol and xanthotoxol but is slower for bergaptene, xanthotoxine, psoralene and angelicine and for some of these it occurs only if the solution is left in diffused light.

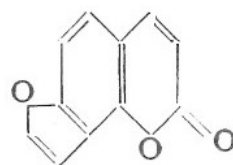
Zusammenfassung. — Die Verfasser schildern die spektralfotometrischen Eigenschaften einiger furokumarinischen Derivate (Psoralen, Angelicin, Bergaptol, Bergapten, Xanthotoxol, Xanthotoxin) in Äthylalkohol, 60% Hyperchlorsäure und N/10 Natronlauge. Im Besonderen werden die Veränderungen studiert die diese Derivate im Laufe der Zeit in alkalischen Lösungen erleiden. Unter diesen Bedingungen verwandeln sie sich in die Kumarinsäuren (*cis*-o-oxy-Zimtsäuren) und dann, besonders wenn die alkalischen Lösungen im diffusen Licht stehen gelassen werden, in kumarische Säuren (*trans*-o-oxy Zimtsäuren). Die letzte Umwandlung ist irreversibel und ist besonders rasch für das Bergaptol und das Xanthotoxol, weniger rasch für das Bergapten, Xanthotoxin, Psoralen und Angelicin; für einige dieser Verbindungen kommt sie nur dann zu Stande wenn die alkalische Lösung der Wirkung des diffusen Lichtes ausgesetzt wird.

In alcune Note precedentemente pubblicate uno di noi ha riportato le proprietà spettrofotometriche di numerosi derivati cumarinici naturali e sintetici ed ha anche studiato il comportamento spettrofotometrico delle soluzioni di questi composti in solventi diversi (alcol etilico, acido perclorico al 60% ed idrato sodico N/10) (^{1, 2, 3}).

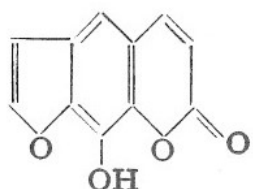
In questa Nota riferiamo sulle proprietà spettrofotometriche nell'U.V. delle seguenti furocumarine: psoralene, angelicina, xantotoxolo, xantotoxina, bergaptolo e bergaptene.



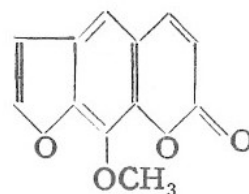
psoralene



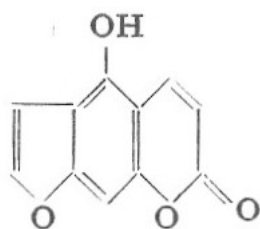
angelicina



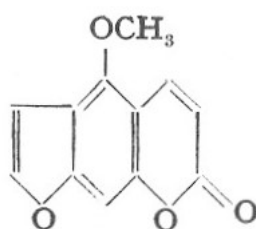
xantotoxolo



xantotoxina



bergaptolo



bergaptene

Tra queste sostanze presentano attività fotodinamica sulla cute (in ordine decrescente di attività): psoralene, xantotoxina, bergaptene ed angelicina, mentre bergaptolo e xantotoxolo sono inattive (^{4, 5, 6}).

Anche per questa ragione abbiamo ritenuto interessante studiarle dettagliatamente dal punto di vista spettrofotometrico.

Per alcuni di questi composti si trovano, già sparse nella letteratura, alcune notizie sulle proprietà spettrofotometriche (⁷).

Inoltre Böhme H. e Severin T. hanno di recente riferito estesamente sulle caratteristiche spettrofotometriche nell'U.V. di cumarine semplici e di alcune furocumarine (⁸). Questi AA., ignorando quanto in questo campo era stato fatto negli ultimi anni da MANGINI A. e PASSE-
RINI R. (^{9, 10}) da uno di noi (^{1, 2, 3}), da GOODWIN R. H. e POLLOCH B. M. (¹¹), MATTOO B. N. (^{12, 13, 14}), FOFFANI A. (^{15, 16}), pervengono, dopo questo studio, a conclusioni già note.

Le osservazioni che noi abbiamo potuto fare possono così essere esposte:

1) Negli spettri di assorbimento delle soluzioni alcoliche delle furocumarine si può ravvisare, rispetto a quelli delle semplici cumarine, un ampliamento dell'assorbimento della banda situata nel primo U.V. Questo ampliamento può essere attribuito alla congiunzione del ciclo furanico col ciclo cumarinico, essendo notorio che la saldatura con nuovi cicli comporta uno spostamento verso il rosso. Ciò è anche in accordo con quanto reso noto recentemente da ANDRISANO R. e PAPPALARDO G. (¹⁷) sulle modificazioni dello spettro del furano rispetto al benzofurano, ed è confermato dal confronto degli spettri di assorbimento (soluzioni alcoliche) della cumarina e delle furocumarine più semplici: psoralene ed angelicina (fig. 1).

2) L'introduzione di sostituenti (ossidrili o metossili) nelle posizioni libere dell'anello benzenico del psoralene (bergaptolo, bergaptene, xantotoxolo e xantotoxina) induce delle variazioni che sono perfettamente compatibili con quanto è stato detto sopra: rispetto ai derivati cumarinici corrispondenti (3-ossi-, 5-metossi-, 8-ossi- e 8-metossicumarina) le quattro furocumarine presentano un assorbimento più elevato nella prima banda e un movimento batocromo; alle lunghezze d'onda più

alte l'andamento delle curve tipiche di assorbimento è simile a quello dei corrispondenti derivati cumarinici (fig. 2). La sostituzione con l'ossidrile o con il metossile, non provoca, nelle soluzioni alcoliche, variazioni apprezzabili, come già è stato messo in evidenza per i derivati cumarinici semplici.

3) Le soluzioni in acido perclorico al 60% mostrano, come era prevedibile, curve di assorbimento che hanno un andamento molto simile a quello delle soluzioni alcoliche e ciò indica l'integrità dell'anello lattonico. Talvolta si osserva un'involuzione dei massimi e, sempre, un effetto batocromo. Ciò è evidentemente dovuto a un ampliamento del sistema risonante per ionizzazione della forma neutra (1, 2, 3, 9, 10) (figg. 1 e 2).

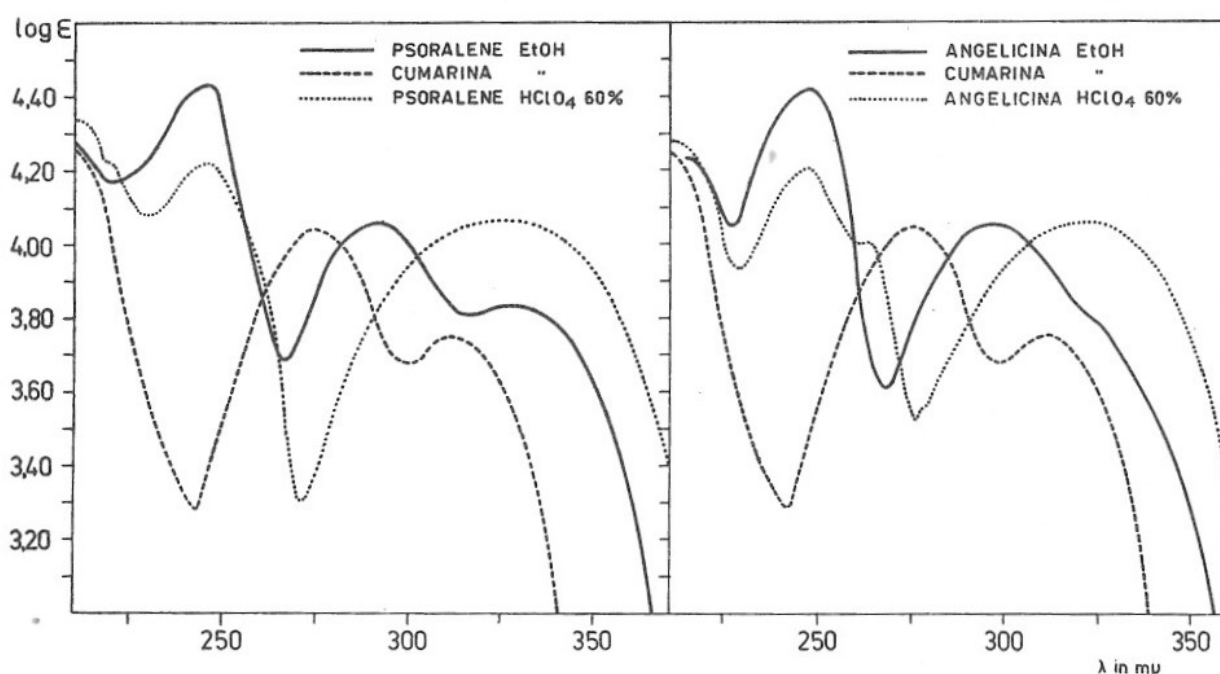
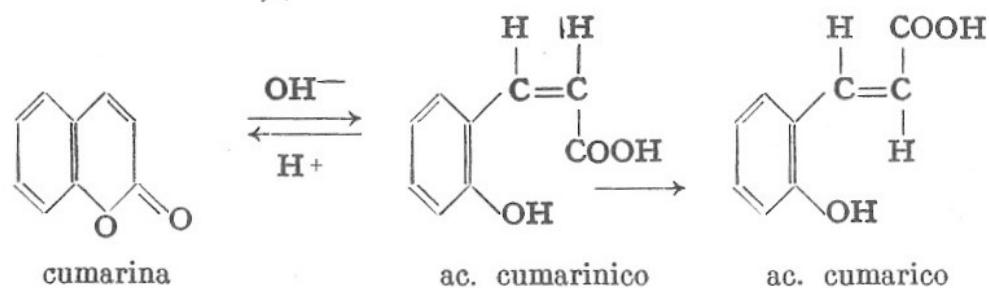


Fig. 1. - Spettri U.V. di Psoralene e Angelicina in alcool etilico e acido perclorico al 60% e di Cumarina in alcool etilico.

Lo studio delle soluzioni alcaline (NaOH N/10) e alcaline riacidificate, riveste un'importanza particolare. E' possibile infatti seguire con metodo spettrofotometrico, sia l'apertura dell'anello lattonico con formazione degli acidi cumarinici (*cis*-o-ossicinnamici) sia la eventuale isomerizzazione di questi con formazione degli stereoisomeri acidi cumarici (*trans*-o-ossicinnamici).



L'idrolisi del ciclo pironico delle cumarine semplici in alcali è stata studiata, oltre che da uno di noi (^{1, 2, 3}) anche da FOFFANI A. (^{15, 16}), MATTOO B. N. (^{12, 13, 14}), MANGINI A. e PASSERINI R. (¹⁰), e, trascurando la letteratura precedente, anche da BÖHME H. e SEVERIN T. (⁸).

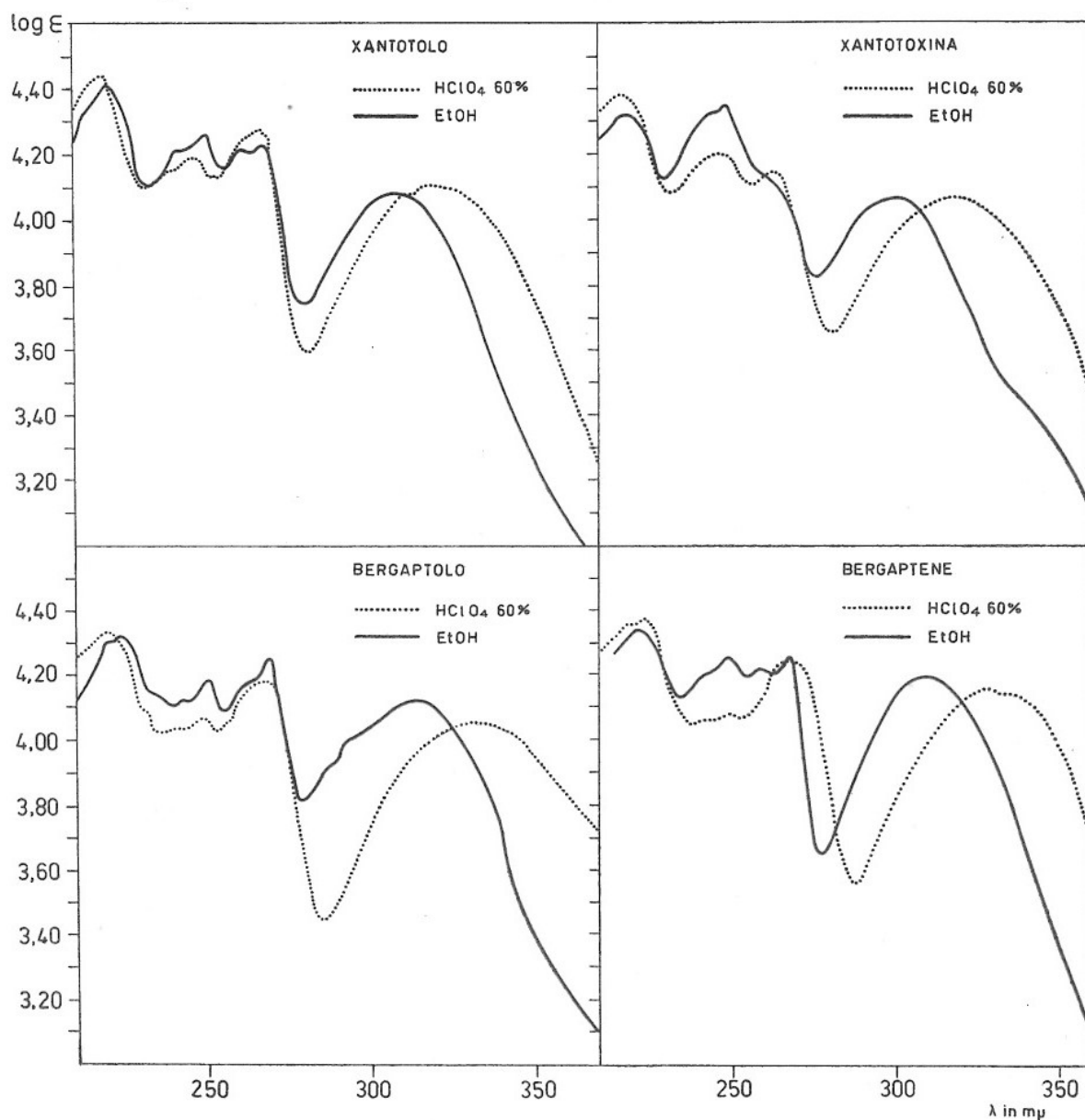


Fig. 2. - Spettri U.V. di Xantotolo, Xantotoxina, Bergaptolo e Bergaptene in alcool etilico e acido perclorico al 60%.

Essa avviene per lo più rapidamente [alcuni sostituenti nelle diverse posizioni possono diminuire o aumentare la stabilità del ciclo pironico (^{1, 2, 3, 10})] e si può osservare per via spettrofotometrica poiché lo spettro di assorbimento degli acidi cumarinici, in soluzione alcalina, è notevolmente diverso da quello delle cumarine in alcol etilico o altri solventi. Se si riacidificano *subito* queste soluzioni alcaline si riottengono ancora, inalterate, le cumarine di partenza e le curve di assorbimento assumono l'andamento primitivo, salvo differenze di dettaglio

dipendentemente dall'influenza del mezzo. Solo in casi particolari, come la presenza di un gruppo nitrico, o formilico (¹⁸, ¹⁹, ²⁰) o carbossilico (²¹) in posizione 8 o forse anche di ossidrilico in α [MANGINI A. e PASSE-
RINI R. osservano che l'acido α -ossicumarinico, per riacidificazione, non fornisce una curva assimilabile a quella registrata in soluzione alcolica per la 3-ossicumarina (¹⁰)], si hanno gli acidi cumarinici stabili, in soluzione acida, per un tempo sufficiente per la loro separazione. La velocità di apertura e di richiusura dell'anello pironico, che è in generale alta, in alcuni casi può essere misurabile o per via spettrofotometrica o per via fluorimetrica, ma il metodo polarografico è il più idoneo per lo studio di questa reazione di idrolisi (²², ²³, ²⁴, ²⁵). Con tale metodo, infatti si può esattamente misurare la concentrazione delle due forme presenti a vari pH.

Se le soluzioni alcaline delle cumarine vengono lasciate a sè subiscono una trasformazione più profonda col tempo: esaminate allo spettrofotometro dopo qualche tempo presentano proprietà del tutto diverse da quelle iniziali. L'assenza dell'assorbimento caratteristico, dopo riacidificazione, indica la perdita della struttura lattonica. In queste condizioni, come uno di noi ha dimostrato (¹, ², ³, ²⁶), l'acido cumarinico (*cis*-o-ossicinnamico) si isomerizza ad acido cumarico (*trans*-o-ossicinnamico). Questa trasformazione irreversibile avviene gradualmente sia al buio, sia, più rapidamente, alla luce diffusa. Dai risultati ottenuti da uno di noi (¹, ², ³, ²⁶) e da BÖHME H. e SEVERIN T. (⁸) risulta che effettivamente la luce diffusa favorisce la trasposizione *cis*→*trans*, come già osservato da PATZAK e NEUGEBAUER (²², ²³) e da FOFFANI A. (¹⁵, ¹⁶) per la cumarina (*).

La trasformazione per alcune cumarine è completa dopo poche ore, per altre non avviene affatto o non è completa neanche dopo esposizione alla luce diffusa, raggiungendosi la formazione di un equilibrio fra le due forme isomere (⁸).

Ecco i risultati da noi ottenuti con le furocumarine:

Psoralene. La soluzione alcalina (NaOH/10) esaminata allo spettrofotometro subito dopo la preparazione, ha un primo massimo di assorbimento a 345 m μ e un secondo, ad estinzione più alta, a 243 m μ . Se questa soluzione viene conservata al buio si nota un lento movimento batocromo che incomincia ad essere evidente dopo 3 gg e al termine di 10 giorni i massimi sono a 372 e a 250 m μ . Se invece la soluzione viene lasciata *alla luce diffusa del laboratorio* questo movimento è molto più rapido ed evidente: già dopo 10 ore i massimi sono a 365 e 250 m μ , dopo 20 ore a 375 e 250 m μ (fig. 3).

(*) MATTOO B. N. (¹³) esprime una diversa opinione. A questo riguardo si veda FOFFANI A. (¹⁵, ¹⁶).

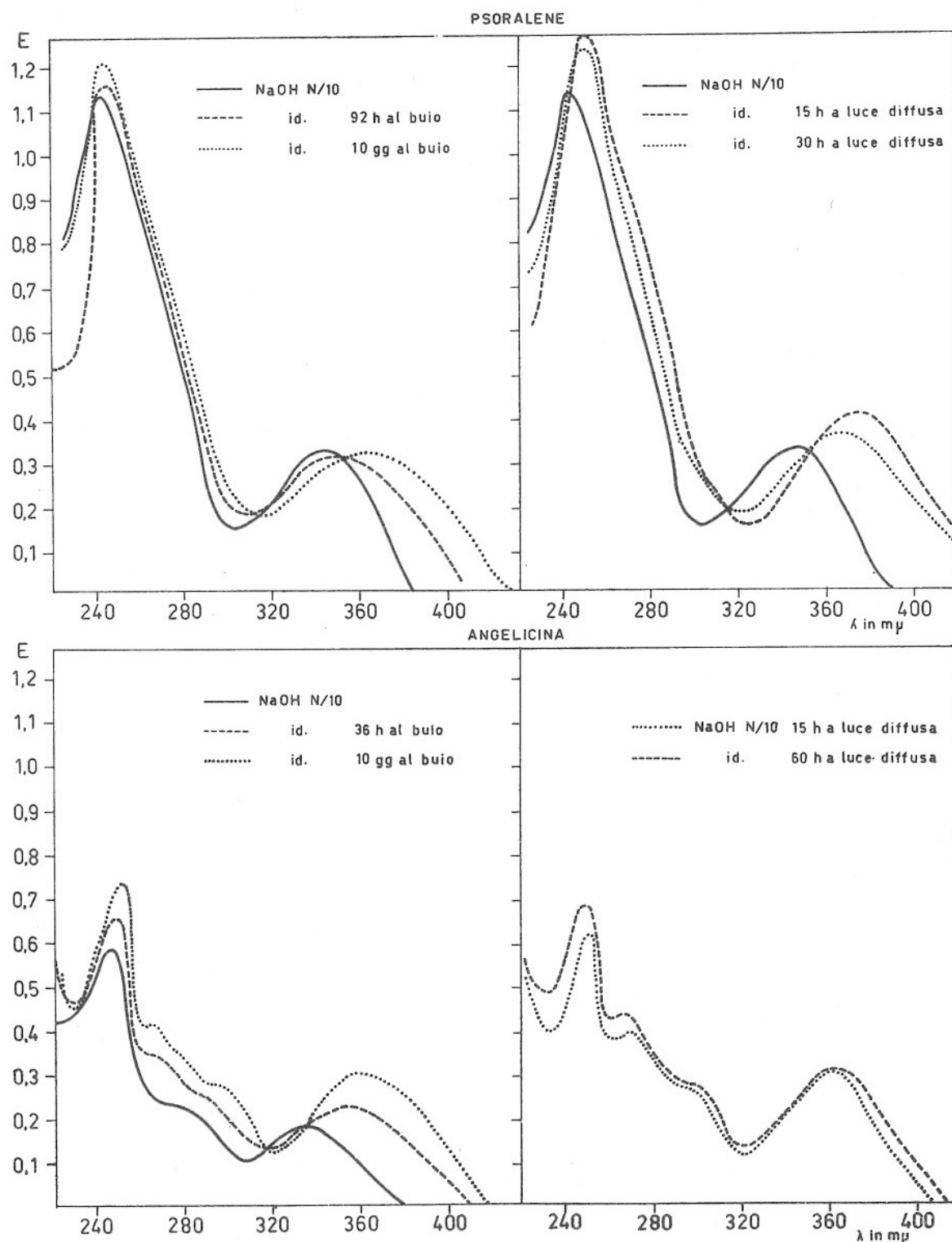


Fig. 3. - Spettri U.V. di Psoralene e Angelicina in NaOH N/10.

Angelicina. - I massimi di assorbimento della soluzione alcalina preparata di fresco sono a 335 e a 244 mμ con una inflessione fra 265 e 295 mμ. Dopo 36 ore al buio i massimi sono a 350 e 248 mμ, dopo 135 e 230 ore, sempre al buio, essi sono a 360-365 e a 250 mμ con la comparsa di due massimi poco accentuati a 265-270 e 290-295 mμ. Questa stessa variazione si osserva, più rapidamente però, nella soluzione al-

calina lasciata alla luce diffusa: già dopo 10 ore i massimi sono a 360 e 246 m μ e si nota già la comparsa dei massimi accessori nella zona intermedia, dopo 60 ore i massimi sono a 365, 290, 268 e 250 m μ (fig. 3).

Acidificando le soluzioni alcaline di questi due composti subito dopo la preparazione si ottengono soluzioni che presentano, all'incirca, lo stesso spettro di assorbimento della soluzione alcolica e analogamente si comportano le soluzioni alcaline lasciate anche a lungo sia al buio che alla luce (fig. 4).

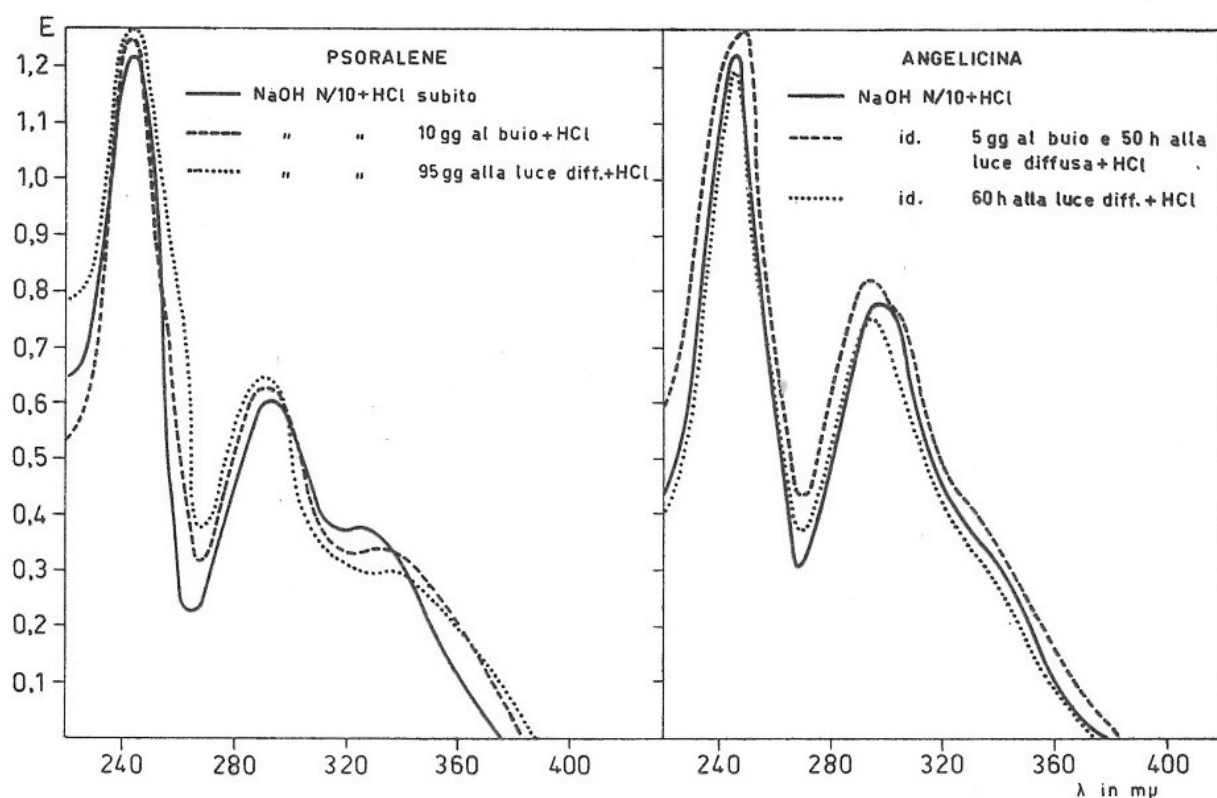


Fig. 4. - Spettri U.V. di Psoralene e Angelicina in NaOH N/10 + HCl.

In questi due composti cioè è rivelabile l'apertura dell'anello lattonico, ma non si può mettere in evidenza alcuna trasformazione dell'acido cumarinico ad acido cumarico. E' probabile che essa avvenga in lieve misura e che si stabilisca un equilibrio, composto da un forte eccesso di forma *cis*, anche nelle soluzioni lasciate alla luce diffusa. Questo spiegherebbe il movimento batocromo che si osserva nelle soluzioni alcaline e quello leggermente ipsocromo che si osserva nelle soluzioni alcaline riacidificate. Questo punto sarà ulteriormente indagato.

Bergaptolo: (5-ossi-psoralene). Già dopo 4 ore, sia che venga lasciata al buio o alla luce, la soluzione alcalina se riacidicata, non ha più lo spettro caratteristico della soluzione alcolica. La trasformazione irreversibile avviene quindi rapidamente (fig. 5).

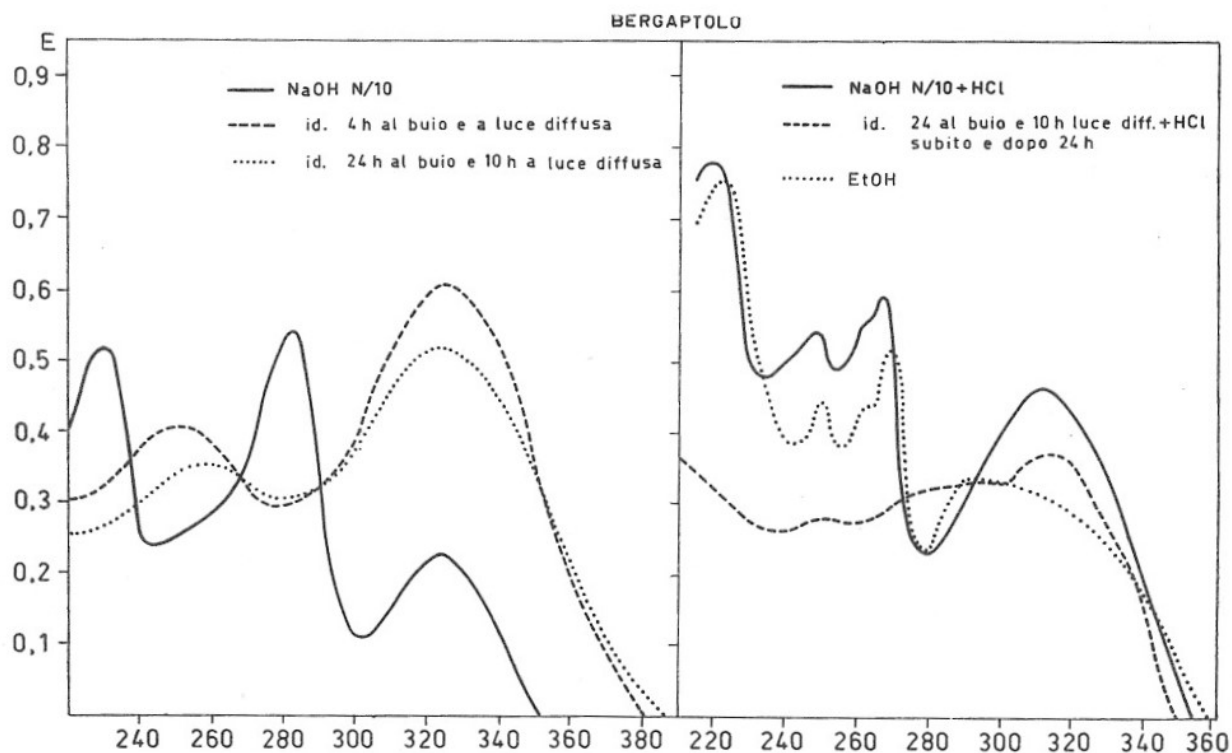


Fig. 5. - Spettri U.V. di Bergaptolo in NaOH N/10 e NaOH N/10 + HCl.

Identici risultati si ottengono anche in corrente di azoto e ciò permette di escludere interferenze di ordine ossidativo; inoltre l'andamento delle curve delle soluzioni alcaline delle 5-ossi- ed 8-ossicumarine trova corrispondenza negli spostamenti spettrofotometrici che si rilevano nelle soluzioni alcaline di bergaptolo e xantotoxolo (vedi più avanti).

Bergaptene (5-metossipsoralene). - Rispetto al bergaptolo la trasformazione è più lenta e quella irreversibile è rivelabile solo dopo due giorni nella soluzione alcalina lasciata alla luce diffusa, mentre al buio si ha, dopo acidificazione, lo spettro caratteristico della forma lattonica e così anche dopo 10 giorni (fig. 6).

Xantotoxolo: (8-ossipsoralene). Si comporta come il bergaptolo. La trasformazione irreversibile è, però, molto più rapida: già dopo alcuni minuti la soluzione alcalina anche al buio, se riacidificata, non presenta più lo spettro caratteristico della forma lattonica (fig. 7).

Xantotoxina (8-metossipsoralene). Ha un comportamento molto simile a quello del psoralene e dell'angelicina. La soluzione alcalina, al buio, non presenta alcuna variazione apprezzabile con il tempo. Solo alla luce diffusa mostra un movimento batocromo con comparsa di un massimo accessorio a 300 mμ circa. Riacidificata ha, all'incirca, lo stesso

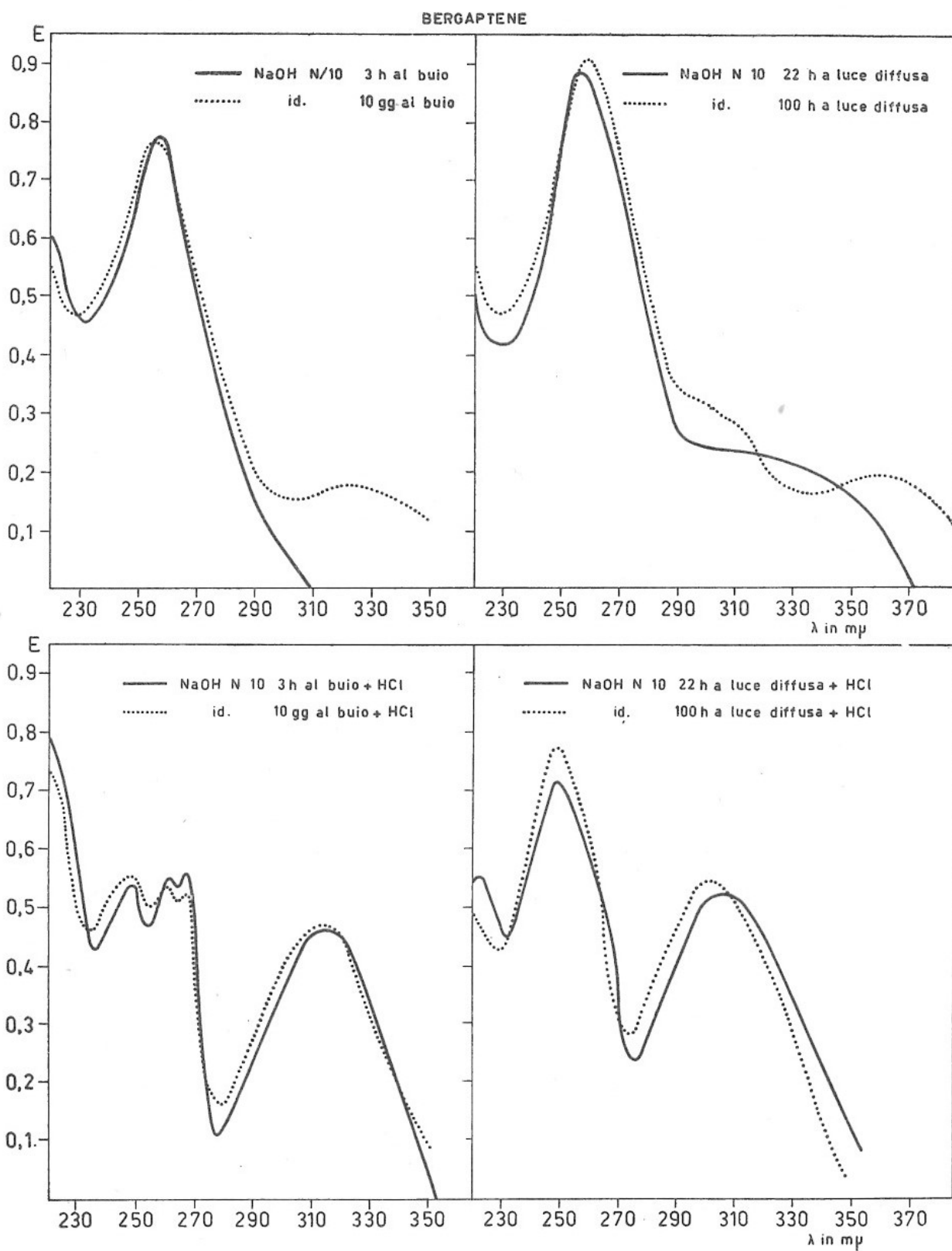


Fig. 6. - Spettri U.V. di Bergaptene in NaOH N/10 NaOH N/10 + HCl.

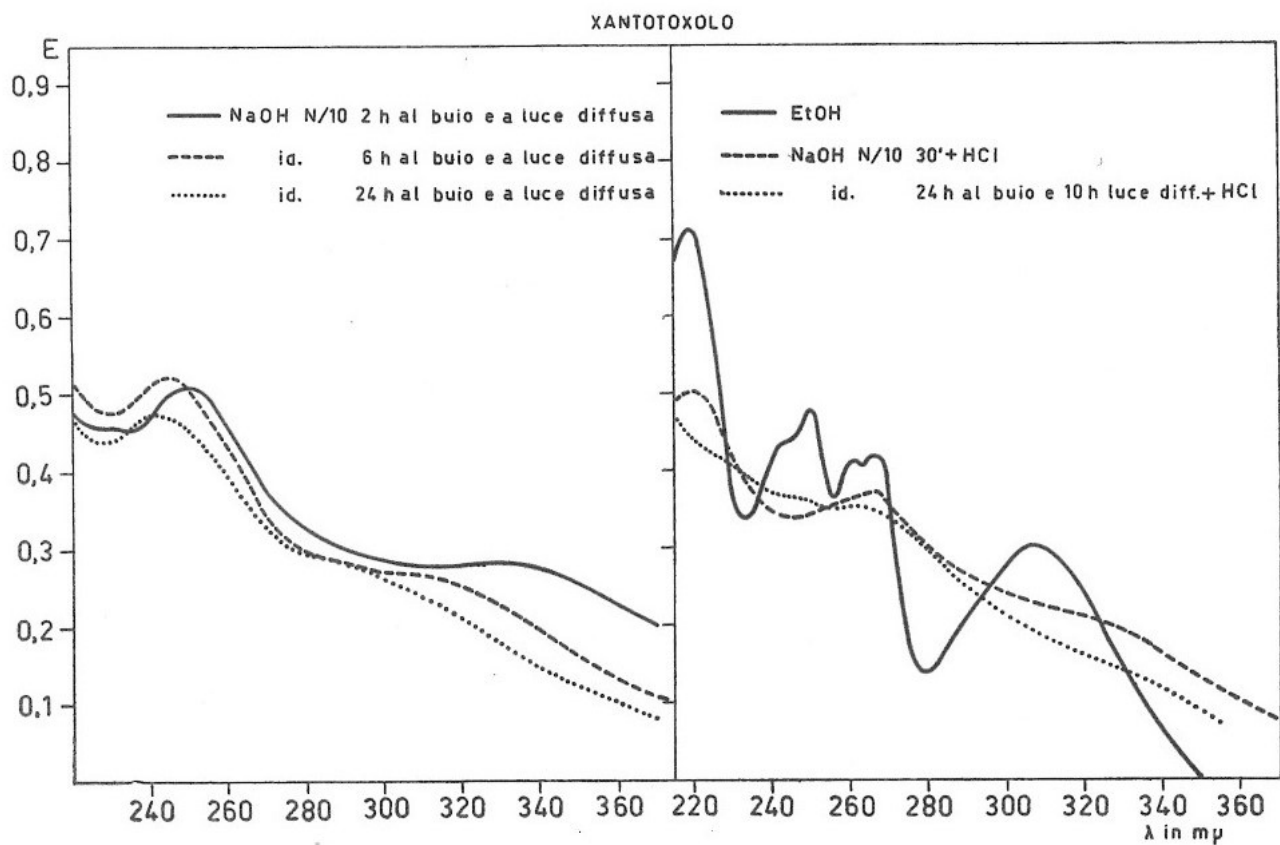


Fig. 7. - Spettri U.V. di Xantotoxolo in NaOH N/10 e NaOH N/10 + HCl.

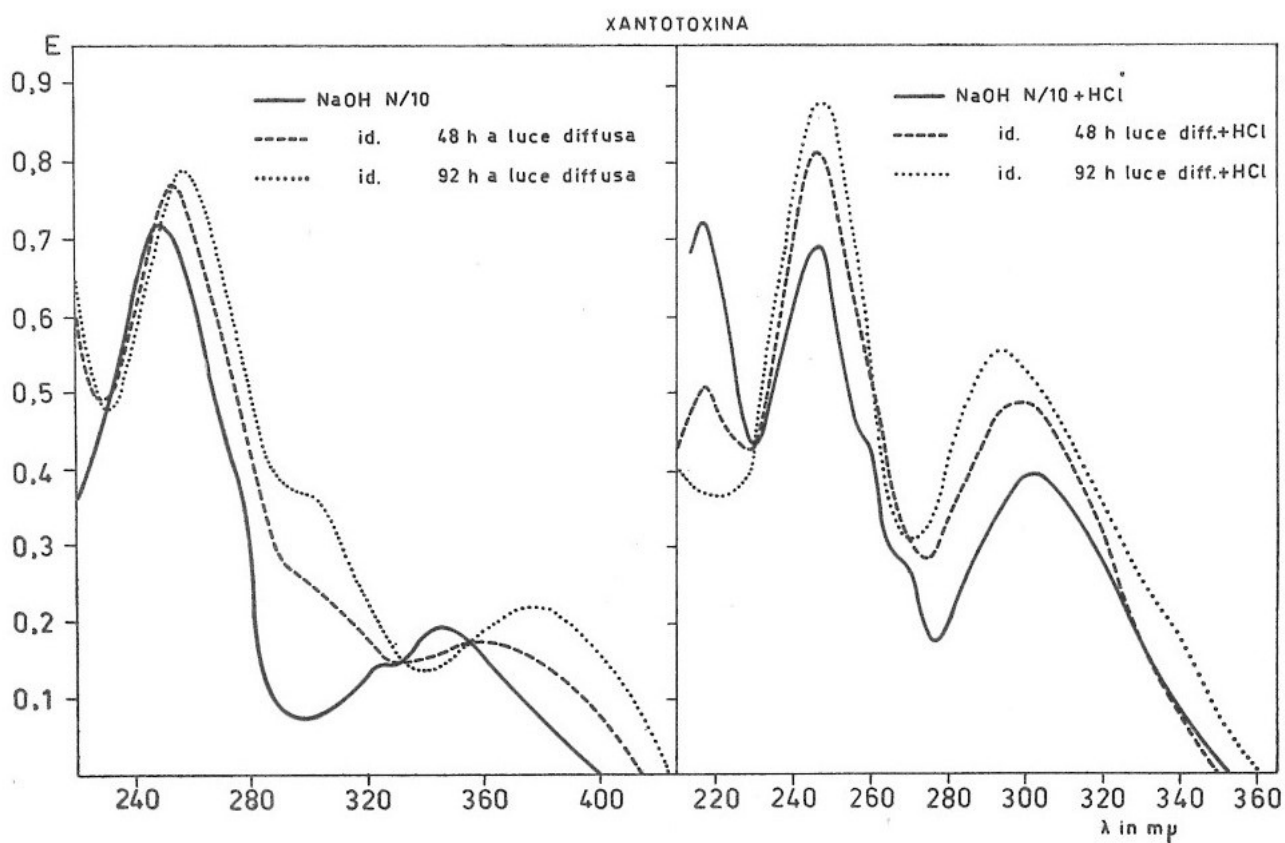


Fig. 8. - Spettri U.V. di Xantotoxina in NaOH N/10 a NaOH N/10 + HCl.

spettro di assorbimento della soluzione alcolica. In quella lasciata alla luce diffusa si nota però, dopo riacidificazione, un movimento ipsocromo con alcune variazioni che fanno pensare a una trasformazione irreversibile, che, anche se non completa, potrebbe essere apprezzabile (fig. 8).

Da quanto esposto si può concludere che le furocumarine sono, come le semplici cumarine, idrolizzabili con alcali negli acidi cumarinici (*cis*-o-ossicinnamici) corrispondenti. Questi, in soluzione alcalina con il tempo e più rapidamente per l'azione della luce, si trasformano negli acidi cumarici (*trans*-o-ossicinnamici). Questa trasformazione, irreversibile, è particolarmente evidente e rapida per quei derivati con un ossidrile nelle posizioni 5 ed 8 (bergaptolo e xantotoxolo). Lo xantotoxolo subisce la trasformazione più rapidamente del bergaptolo. La metilazione dell'ossidrile sembra rendere più stabile la forma *cis* e la trasformazione irreversibile, identificabile con la trasformazione *cis* → *trans*, avviene per il bergaptene (5-metossipsoralene) solo alla luce diffusa, mentre non avviene al buio; per la xantotoxina (8-metossipsoralene) non avviene al buio e, sembra non completamente neanche alla luce diffusa. Mentre l'ossidrile nella posizione 8 facilita la trasformazione irreversibile, il metossile nella stessa posizione la rallenta. I derivati non sostituiti (psoralene e angelicina) mostrano modificazioni poco apprezzabili anche se lasciati in alcali e alla luce diffusa.

PARTE SPERIMENTALE

Tutte le sostanze esaminate in questo lavoro, salvo il xantotoxolo, sono estrattive:

- a) psoralene, dalle foglie di *Ficus carica* ⁽²⁷⁾;
- b) angelicina, dalle foglie di *Angelica archangelica* ⁽²⁸⁾;
- c) bergaptolo, dall'essenza di bergamotto ⁽²⁹⁾;
- d) bergaptene, dall'essenza di bergamotto ⁽³⁰⁾;
- e) xantotoxina, dalle foglie di *Ruta graveolens* ⁽³¹⁾;
- f) xantotoxolo, ottenuto per smetilazione della xantotoxina ⁽³²⁾.

Con esse furono preparate soluzioni concentrate in alcol etilico assoluto; da queste, per diluizione con lo stesso alcol o con idrato sodico N/10 o con acido perclorico al 60%, venivano preparate le soluzioni alcoliche, alcaline e in acido perclorico aventi la concentrazione molare di $5 \cdot 10^{-5}$.

Le soluzioni alcoliche e quelle in acido perclorico, contenenti l'1% di alcol, venivano esaminate allo spettrofotometro subito dopo la preparazione; quelle alcaline subito e ad intervalli di tempo regolari alla lunghezza d'onda corrispondente al massimo di assorbimento finché non si osservava alcuna variazione sensibile entro 10 minuti. Eseguita questa misura parte della soluzione alcalina veniva acidificata subito con due gocce di HCl conc., un'altra parte veniva conservata al buio e una parte lasciata in recipiente di vetro alla luce diffusa del laboratorio per diversi giorni. Queste soluzioni alcaline venivano esaminate allo spettrofotometro ad intervalli regolari di tempo, ripetendo le misure anche sulle soluzioni alcaline riacidificate. Le soluzioni alcaline venivano di nuovo conservate nelle medesime condizioni onde ripetervi le misure fino al termine di 10 giorni.

Gli apparecchi usati sono stati quelli Uvispek-Hilger, UNICAM mod. SP 500 e quello BECKMAN mod. DK 2; i grafici ottenuti con quest'ultimo apparecchio sono stati riprodotti su carta millimetrata usando per le lunghezze d'onda una scala lineare.

Roma — Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di Biologia.

Padova. — Istituto di Chimica Farmaceutica dell'Università.

BIBLIOGRAFIA

- (¹) CINGOLANI E. - Gazz. Chim., 84: 825 (1954); Rend. Istituto Sup. Sanità, 18: 536 (1955).
- (²) CINGOLANI E. e GAUDIANO A. - Rend. Istituto Sup. Sanità, 19: 1256 (1956).
- (³) CINGOLANI E. - Ann. Chim. (Roma), 47: 557 (1957).
- (⁴) MUSAJO L., RODIGHIERO G. e CAPORALE G. - Bull. Soc. Chim. Biol., 36: 1213 (1954).
- (⁵) MUSAJO L. - Farmaco, Ed. sci., 10: 539 (1955).
- (⁶) MUSAJO L., RODIGHIERO G., CAPORALE G. e ANTONELLO C. - Farmaco, Ed. sci., 13: 355 (1958).
- (⁷) Ved. per psoralene: HORNING E. C. e REISNER D. B. - J. Am. Chem. Soc., 72: 1516 (1950); per xantotoxolo: PIGULEWSKI G. W. e KUSNETZOWA G. A. - Chem. Zentr., 1954: 4857; per xantotoxina: RODIGHIERO G. e ANTONELLO C. - Ann. Chim. (Roma), 46: 960 (1956); per bergaptolo: CALDWELL A. G. e JONES E.R.M. - J. Chem. Soc., 1945: 540; per angelicina: BÖHME H. e SEVERIN T. - Arch. Pharm., 290: 486 (1957).
- (⁸) BÖHME H. e SEVERIN T. - Arch. Pharm., 290: 285, 403, 448, 486 (1957).
- (⁹) MANGINI A. e PASSERINI R. - Boll. sci. fac. chim. ind. (Bologna), 9: 54 (1951).
- (¹⁰) MANGINI A. e PASSERINI R. - Gazz. Chim., 87: 244 (1957).
- (¹¹) GOODWIN R. H. e POLLOCH B. M. - Arch. Biochem. Biophys., 49: 1 (1954).
- (¹²) MATTOO B. N. - Trans. Far. Soc., 52: 1184 (1956).
- (¹³) MATTOO B. N. - Trans. Far. Soc., 53: 760 (1957).
- (¹⁴) MATTOO B. N. - Zeit. Physik. Chem., 12: 232 (1957).
- (¹⁵) FOFFANI A., FORNASARI E. e FOFFANI M. R. - Ricerca sci., 21: suppl., 115 (1957).
- (¹⁶) FOFFANI A. - Ricerca sci., 27: 2501 (1957).
- (¹⁷) ANDRISANO R. e PAPPALARDO G. - Gazz. Chim., 83: 108 (1953).
- (¹⁸) VON MILLER W. e KINKELIN F. - Ber., 22: 1706 (1889).

- (¹⁹) CRAWFORD M. e RASBURN J. W. - J. Chem. Soc., 1956: 2453.
 - (²⁰) NAIK R. M. e THAKOR V. M. - J. Org. Chem., 22: 4240 (1957).
 - (²¹) CINGOLANI E. - Dati non ancora pubblicati.
 - (²²) PATZAK R. e NEUGEBAUER L. - Monatsh., 82: 662 (1951).
 - (²³) PATZAK R. e NEUGEBAUER L. - Monatsh., 83: 776 (1952).
 - (²⁴) FOFFANI A. - Rend. accad. Lincei (8), 14: 418 (1953).
 - (²⁵) FOFFANI A., FORNASARI E. e SEMERANO G. - Ricerca sci., 26: Suppl., 293 (1956).
 - (²⁶) CINGOLANI E. - Comunicazioni all'VIII Congresso Nazionale di Chimica Pura e Applicata, Torino, maggio 1958.
 - (²⁷) SPÄTH E. e HILLEL R. - Ber., 72: 1577 (1939).
 - (²⁸) SPÄTH E. e PESTA O. - Ber., 67: 853 (1934).
 - (²⁹) SPÄTH E. e SOCIAS L. - Ber., 67: 59 (1934).
 - (³⁰) SPÄTH E. e KAINRATH P. - Ber., 70: 2272 (1937).
 - (³¹) RODIGHIERO G., CAPORALE G. e ALBIERO G. - Gazz. Chim., 84: 874 (1954).
 - (³²) SCHÖMBERG A. e AZIZ G. - J. Am. Chem. Soc., 75: 3263 (1953).
-