

A T T I
DELLA
SOCIETÀ TOSCANA
DI
SCIENZE NATURALI
RESIDENTE IN PISA

MEMORIE - SERIE A

VOL. LXXXV - ANNO 1978

ARTI GRAFICHE PACINI MARIOTTI - PISA - 1978

I N D I C E

CRIBARI E., FONTANA V., SCARTONI V., MORELLI I., MARSILI A. - Composti eterociclici azotati. Nota 8. Sintesi e proprietà di alcuni derivati isoindolonici idrogenati <i>Nitrogen heterocycles. Part 8. Synthesis and properties of some hydrogenated isoindolones</i>	Pag. 1
LANDINI W., MENESINI E., SALVATORINI G. - Studi sulle Ittiofaune messiniane. I. Revisione delle collezioni « Capellini » e « De Bosniaski ». Studio di una nuova ittiofauna del « Tripoli » del Gabbro. (Nota preliminare) <i>Studies on the Messinian Ichthyofaunas. I.</i>	» 11
GIACOMELLI G. P., SABA A., LARDICCI L. - Coupling of optically active organoboranes: alkanes containing two chiral centres <i>Boro alchili otticamente attivi: sintesi di alcani con due centri chirali</i> »	39
SIMONETTA A., DELLE CAVE L. - Notes on new and strange Burgess Shale fossils (Middle Cambrian of British Columbia) <i>Su due nuove specie di fossili del Cambriano Medio della Burgess Shale (Columbia Britannica)</i>	» 49
FEDERICI P. R. - Una possibile copertura terziaria dell'unità Toscana delle Panie (A proposito di una morena di « macigno » nelle Alpi Apuane) <i>A possible tertiary covering of the Tuscan tectonic Unit of Panie (with reference to a « macigno » moraine in the Alpi Apuane)</i>	» 51
SARTORI F. - Studi sedimentologici e mineralogici delle alluvioni recenti della pianura pisana. I sedimenti del sondaggio della Bigattiera, presso S. Piero a Grado (Pisa) <i>Sedimentological and mineralogical studies of the Pisan Plain Recent sediments: The sediments from La Bigattiera well, S. Piero a Grado (Pisa)</i>	» 61
RISTORI G. G., CECONI S., DANIELE E. - Indagini sulle caratteristiche delle smectiti presenti in alcuni suoli italiani <i>Studies on characteristics of smectites of some italian soils</i>	» 95
ZAMMIT-MAEMPPEL G. - Laganum depressum AGASSIZ (Echinoidea, Laganiidae), a new record from the Maltese Tertiary <i>Prima segnalazione di Laganum depressum AGASSIZ nel Terziario dell'isola di Malta</i>	» 103
DUCHI V. - Estrazione di mercurio da soluzioni acquose naturali e suo dosaggio mediante AAS <i>Mercury extraction from natural aqueous solutions and its determination through AAS</i>	» 117
DUCHI V. - Determinazione di mercurio in fasi gassose naturali: dosaggio in fumarole dell'isola di Vulcano <i>Mercury determination in natural gaseous phases: Hg-content in the fumaroles of Vulcano Island</i>	» 127
BENCINI R., CRISCUOLO A., FRANZINI M., LEONI L. - Cavità orientate nei pillows della formazione dei diabasi dell'Appennino centro-settentrionale <i>Orientated cavities in the pillow-lavas from Diabase formation of the Ligurian Ophiolitic series</i>	» 135

BATTAGLIA S., FRANZINI M., LEONI L. - Preferred orientation effects in the calcite and dolomite quantitative x-Ray diffraction analysis <i>Effetti di orientazione nella analisi quantitativa della calcite e della dolomite in diffrazione di raggi-X</i>	» 147
DE POMPEIS C. - Resti di un villaggio della cultura di Ripoli a Città Sant'Angelo (Abruzzo) <i>Remains of a neolithic village belonging to the Ripoli culture found near Città S. Angelo (Abruzzo)</i>	» 161
PENNACCHIONI M. - Ritrovamenti preistorici di superficie nel Comune di Scanno (Abruzzo) <i>Surface Prehistoric Findings in the Scanno Territory (Abruzzo, Italy)</i>	» 171
RADMILLI A. M., MALLEGNI F., FORNACIARI G. - Recenti scavi nella Grotta dei Piccioni di Bolognano (Pescaro) e riesame dei resti scheletrici umani provenienti dai circoli <i>Recent excavation in the « Grotta dei Piccioni » near Bolognano (Pescara, Abruzzo) and reexamination of the human skeletal remains coming from the circle</i>	» 175
BENCINI R., CRISCUOLO A., LEONI L. - La serie sedimentaria sovrastante la formazione dei diabasi a Pàstina (Pisa) <i>The sedimentary series overlying the diabase formation at Pastina (Pisa, Italy)</i>	» 199
BRACCI G., DALENA D., ORLANDI P. - I geodi del marmo di Carrara <i>Geodes of Carrara marble</i>	» 221
BRACCI G., DALENA D., ORLANDI P. - Associazione blenda-wurtzite nei geodi del marmo di Carrara <i>A Sphalerite- Wurtzite paragenesis in Carrara marble geodes</i>	» 243
GRIFONI CREMONESI R., MALLEGNI F. - Testimonianze di un culto ad incinerazione nel livello a ceramica impressa della grotta riparo Continenza di Trasacco (L'Aquila) e studio dei resti umani cremati <i>Evidences of a cultural pattern with incineration rites in the « impresso » pottery level found in the « Continenza » cave near Trasacco (L'Aquila) and anthropological analysis of the buried remains</i>	» 253
VANNUCCI S. - Applicazione della microscopia elettronica alle indagini mineralogiche: identificazione della nordstrandite <i>Application of the electron microscopy to the mineralogical investigations: identification of the nordstrandite</i>	» 281
DALLAN NARDI L. & NARDI R. - Il quadro paleotettonico dell'Appennino settentrionale: un'ipotesi alternativa <i>Paleotectonic picture of the Northern Apennines: an alternative hypothesis</i>	» 289
BALDI F., BARGAGLI R. - Analisi sedimentologica e distribuzione di metalli in tracce nei sedimenti marini recenti davanti al parco della Maremma (Tirreno sett.) <i>Sedimentological analysis and trace metals distribution in the recent near shore sediments of Maremma Park (Tuscany)</i>	» 299
Guido Tavani (1913-1978). Necrologio	» 315
Notiziario della Società	» 329
Elenco dei Soci per l'anno 1978	» 331
Statuto	» 343
Regolamento	» 349

E. CRIBARI, V. FONTANA, V. SCARTONI, I. MORELLI, A. MARSILI (*)

COMPOSTI ETEROCICLICI AZOTATI.

NOTA 8 (**). SINTESI E PROPRIETA' DI ALCUNI DERIVATI ISOINDOLONICI IDROGENATI (***)

Riassunto — Viene descritta la preparazione di alcuni derivati isoindolonici idrogenati, a struttura semplice, aventi relazione col nucleo eterociclico dei citocalasani. Le immidi e le N-benzilimmidi degli acidi *cis*-cicloesan-1,2-dicarbossilico e *cis*-cicloes-4-en-1,2-dicarbossilico, per reazione con cloruro di benzilmagnesio, danno i derivati isoindolonici III e IV. Da questi, per disidratazione, si formano, a seconda delle condizioni, i corrispondenti benzilidene derivati V e VI, oppure i prodotti isomeri VII e VIII, in cui il doppio legame è migrato alla posizione 3a,7a. Il doppio legame in 5,6 del composto VIII addiziona facilmente bromo per dare il dibromuro IX e, per azione dell'acido *m*-cloroperbenzoico, viene epossidato a X.

Summary — *Nitrogen heterocycles. Part 8. Synthesis and properties of some hydrogenated isoindolones.* - Some simple hydrogenated isoindolones related to the heterocyclic nucleus of Cytochalasans were prepared. Thus, Grignard reaction between benzyl magnesium chloride and *cis*-cyclohexane-1,2-dicarboxylic acid imide and N-benzyl imide (or *cis*-cyclohex-4-ene-1,2-dicarboxylic acid imide and N-benzylimide) led to products III and IV. These compounds could be dehydrated either to the benzylidene derivatives V and VI or, depending upon reaction conditions, to VII and VIII, in which migration of the double bond to the 3a,7a position took place. Addition of bromine to VIII afforded the 5,6-dibromoderivative IX, and treatment with *m*-chloroperbenzoic acid gave epoxide X.

Il presente lavoro è stato effettuato allo scopo di preparare derivati isoindolonici idrogenati, a struttura semplice, aventi relazione con la parte eterociclica presente nella molecola di alcuni

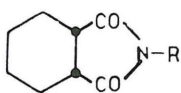
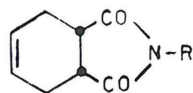
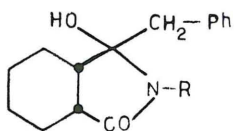
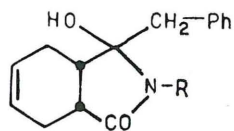
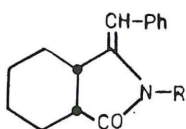
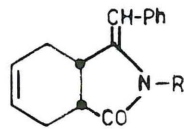
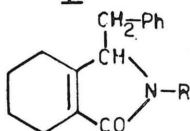
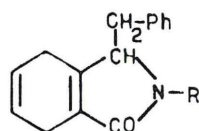
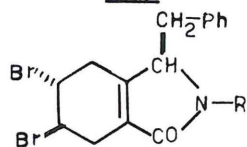
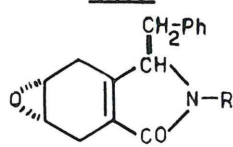
(*) Istituti di Chimica Organica e di Chimica Farmaceutica della Facoltà di Farmacia, Università di Pisa. Estratto dalla tesi di laurea in Chimica (1975) di E. C.

(**) Nota 7, V. SCARTONI, I. MORELLI, A. MARSILI e S. CATALANO (1977). Some Reactions of 2-Anilinophthalimidine Derivatives. *J. Chem. Soc. (Perkin I)*, 2332.

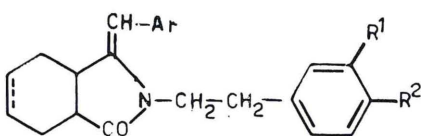
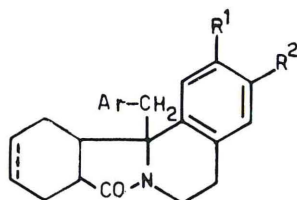
(***) Lavoro eseguito con il contributo del CNR.

citocalasani (M. BINDER e C. TAMM [1973]). Le informazioni ottenute sul comportamento di questi composti sono state sfruttate successivamente per preparare derivati della stessa serie, ma aventi struttura più complessa (V. PETACCO [1976]), e per tentare un approccio alla sintesi di un prodotto di demolizione della Citocalasina B (D. SCHERLING et Al. [1976]). Inoltre, alcuni dei composti descritti saranno sottoposti a prove biologiche, i cui risultati verranno eventualmente riferiti in seguito.

Come materiali di partenza sono state impiegate le immidi I e II. L'imide IA, descritta in letteratura, è stata ottenuta per riscaldamento dell'anidride dell'acido *cis*-cicloesan-1,2-dicarbossilico con urea (W. HÜCKEL e H. MÜLLER [1931]); IIA è un prodotto commerciale; IB e IIB sono stati ottenuti facendo reagire con benzilammina, in toluene bollente, l'anidride dell'acido *cis*-cicloesan-1,2-dicarbossilico e, rispettivamente, l'anidride dell'acido *cis*-cicloes-4-en-1,2-dicarbossilico. Le immidi IA e IB, per reazione con cloruro di benzilmagnesio in etere-benzene forniscono, con buone rese, i corrispondenti 3-benzil-3-idrossi-1,3,3a,4,5,6,7,7a-ottaidro-2-*H*-isoindol-1-oni IIIA e IIIB; analogamente, da IIA e IIB si ottengono i corrispondenti 3-benzil-3-idrossi-1,3,3a,4,7,7a-esaidro-2-*H*-isoindol-1-oni IVA e IVB. Le strutture indicate sono in buon accordo con le caratteristiche spettroscopiche dei prodotti. Infatti gli spettri IR (registrati in fase solida) mostrano le bande di assorbimento carbonilico nella regione compresa fra 1681 e 1653 cm^{-1} , caratteristica dei lattami a cinque termini (A. MARSILI e V. SCARTONI [1972]). Negli spettri di RMN i protoni C-benzilici di IIIA e di IVA compaiono come singoletti a δ 2,82 e, rispettivamente, 3,02 ppm, mentre nei composti IIIB e IVB gli stessi protoni danno luogo a quattro segnali, tipici di un sistema AB (due doppietti centrati a δ 2,82 e 3,12 ppm, J 13,5 Hz e, rispettivamente, a δ 2,80 e 3,20 ppm, J 13,5 Hz). La non equivalenza dei due idrogeni C-benzilici è chiaramente dovuta al fatto che il gruppo è legato ad un carbonio asimmetrico, e quindi i due idrogeni sono diastereotopici (M. RABAN e K. MISLOW [1967]). Il fatto che essi siano isocroni in IIIA e IVA è puramente casuale. Nello spettro di IIIB e IVB, anche i protoni N-benzilici compaiono come un sistema AB (due doppietti centrati a δ 4,25 e 4,75 ppm, J 15,0 Hz e, rispettivamente, a δ 4,50 e 4,82 ppm, J 15,0 Hz). Differenze nel « chemical shift » di tale entità erano già state osservate anche in derivati della 2-benzilftalimidina (A. MARSILI e V. SCARTONI [1972], A. H. LEWIN et Al. [1965]).

**I****II****III****IV****V****VI****VII****VIII****IX****X**

A, R=H ; B, R=CH₂-Ph

**XI****XII**

E'insolita la facilità con la quale i composti IIIA e IVA eliminano acqua: basta infatti riscaldarne le soluzioni metanoliche perché essi si trasformino nei 3-benzilidene derivati VA e VIA. Pertanto, nella cristallizzazione, è necessario non superare la temperatura di 40°, altrimenti si ottengono miscugli di prodotto di partenza e di prodotto disidratato. Gli spettri IR di VA e di VIA presentano, ognuno, bande carboniliche sdoppiate con massimi a 1724 e 1669 cm^{-1} . Questo sdoppiamento è stato osservato altre volte nel caso di spettri registrati su solidi (A. MARSILI e V. SCARTONI [1972], D. S. ERLEY et Al. [1964]). Negli spettri di RMN gli idrogeni olefinici dei gruppi benzilidenici danno luogo a singoletti situati a δ 5,57 e, rispettivamente, 5,62 ppm.

Non è facile stabilire quali isomeri geometrici si formino nella disidratazione degli idrossi derivati; è tuttavia molto probabile che VA e VIA abbiano configurazioni Z, nelle quali le interazioni steriche dovrebbero essere abbastanza minori di quelle eventualmente presenti nei corrispondenti isomeri E.

I composti IIIB e IVB sono relativamente più stabili IIIA e di IVA; comunque anch'essi, per riflusso in metanolo o in etanolo, originano miscele che, accanto ai prodotti di partenza, contengono VB e VIB e i prodotti di migrazione del doppio legame VIIB e VIIIB. Sebbene non sia stato possibile separarli, la loro presenza è stata inequivocabilmente stabilita dall'esame degli spettri di RMN dei miscugli.

La facile eliminazione di acqua dagli idrossi derivati si può spiegare in base al fatto che il doppio legame che si forma è coniugato con l'anello benzenico. La migrazione del doppio legame benzilidenico in VB e VIB verso la posizione 3a,7a per dare VIIB e VIIIB è favorita probabilmente dalle forti interazioni steriche fra il fenile e il sostituito all'azoto negli isomeri Z, oppure fra il fenile e gli idrogeni al C(4) negli isomeri E.

I derivati benzilidenici, per riscaldamento sui 150°, oppure per riflusso in metanolo contenente acido cloridrico, si trasformano completamente nei composti VII e VIII. Gli stessi composti si possono anche ottenere direttamente dagli idrossi derivati III e IV, per riscaldamento o per trattamento con acidi. Gli spettri IR di questi prodotti mostrano la banda carbonilica a 1667 cm^{-1} . Gli idrogeni del raggruppamento $\text{CH-CH}_2\text{-Ph}$ in VIIA e VIIIA danno luogo, negli spettri di RMN, a dodici segnali, tipici di un sistema ABM; la parte M è centrata a δ 4,10 ppm nello spettro di VIIA, e a

δ 4,20 ppm in quello di VIIIA, mentre la parte AB risuona fra δ 2,35 e 3,24 ppm nello spettro di VIIA, e fra δ 2,40 e 3,25 in quello di VIIIA. Nello spettro di quest'ultimo prodotto i protoni olefinici sono situati a δ 5,85 ppm, e quelli allilici a δ 2,91 ppm. Gli spettri di VIIB e di VIIIB mostrano, ognuno, due doppietti, tipici di un sistema AB (centrati a δ 3,98 e 5,26 ppm per il primo composto e a δ 4,04 e 5,36 ppm per il secondo, J 15,0 Hz), che si possono attribuire ai protoni N-benzilici. Per quanto riguarda gli idrogeni del raggruppamento $CH-CH_2-Ph$, essi danno luogo a cinque segnali, tipici di un sistema A_2M (un doppietto a δ 2,94 ppm per VIIB e a δ 3,0 ppm per VIIIB, un tripletto a δ 4,0 ppm per VIIB e a δ 4,12 ppm per VIIIB, J 6,0 Hz). Gli idrogeni olefinici di VIIIB danno luogo ad un multipletto abbastanza stretto, centrato a δ 5,87 ppm (larghezza a metà banda circa 6 Hz).

Il doppio legame in 5,6 nei composti VIIIA e VIIIB si comporta normalmente riguardo alle addizioni elettrofile, mentre quello in 3a,7a, molto più impedito, e coniugato col carbonile, non viene attaccato. Così, per bromurazione di VIIIA (o di VIIIB), si isola un solo dibromuro, al quale è stata attribuita la struttura IXA (o IXB). In questi due dibromuri la stereochimica è stata indicata solo « tentativamente »; ad ogni modo si può affermare che i due atomi di bromo dovrebbero trovarsi in una orientazione *trans*-diassiale: infatti i due idrogeni in α al bromo danno origine, negli spettri di RMN, ad un multipletto (centrato a δ 4,70 ppm in IXA e a δ 4,55 in IXB) la cui larghezza a metà banda è pari a circa 6,5 Hz; questo permetterebbe di dedurre che i due idrogeni in questione hanno orientazioni equatoriali (L. M. JACKMAN e S. STERNHELL [1969]). E' molto probabile, inoltre, che il bromo legato al C(5) sia orientato dalla parte opposta rispetto al gruppo benzilico in posizione 3: dall'osservazione di modelli in scala risulta che, in stereoisomeri del tipo indicato in IXA e IXB, fra il benzile al C(3) e il bromo al C(5) sono assenti interazioni steriche.

Per trattamento di VIIIA con acido *m*-cloroperbenzoico si ottiene un solo epossido. Gli idrogeni ossiranici di questo danno origine, nello spettro di RMN, ad un segnale abbastanza stretto (larghezza a metà banda circa 3,7 Hz) situato a δ 3,45 ppm. La geometria originaria dell'anello a sei termini non viene alterata molto dalla formazione dell'anello epossidico; esso rimane praticamente nella conformazione a barca come nell'olefina di partenza, che è un derivato del cicloesa-1,4-diene (E. L. ELIEL et Al. [1965], P. W. RA-

BIDEAU et AL. [1975]. E' possibile inoltre che il perossiacido attacchi il doppio legame dalla parte opposta rispetto al benzile al C(3) (sempre per ragioni steriche), e quindi all'eossido dovrebbe assegnarsi la stereochimica indicata in X.

A questo punto è opportuno ricordare che in un brevetto (W. J. HOULIHAN e R. E. MANNING [1972]) sono riportati composti del tipo XI, e viene affermato che, per azione degli acidi, essi si trasformano nelle isoindolo-isochinoline XII. Prove effettuate in questo laboratorio hanno permesso di stabilire, fuor da ogni dubbio, che tale reazione porta esclusivamente alla formazione di derivati analoghi a VII e VIII.

PARTE SPERIMENTALE

I punti di fusione sono stati determinati al microscopio di Kofler e non sono corretti. Gli spettri IR sono stati eseguiti su sospensioni in olio di vaselina, con uno spettrofotometro Perkin-Elmer, mod. 137. Gli spettri di RMN sono stati registrati con uno spettrometro JEOL, mod. C-60 HL (60 MHz), su soluzioni in CDCl_3 (riferimento interno, TMS).

Preparazione di IB e di IIB

Quantità equimolari di anidride dell'acido *cis*-cicloesan-1,2-dicarbossilico (e, risp., di anidride dell'acido *cis*-cicloes-4-en-1,2-dicarbossilico) e di benzilammina in un volume di toluene pari a circa 4 volte il peso totale dei reagenti vengono rifluite per 8 ore, eliminando l'acqua di reazione mediante una trappola di Dean-Stark. Il residuo ottenuto per evaporazione del solvente a press. rid., per triturazione con esano, solidifica. Si cristallizza da metanolo-acqua. Resa 50-70%.

Preparazione di III e di IV

Una soluzione eterea circa 1,0 M di cloruro di benzilmagnesio, preparata sotto azoto, viene aggiunta lentamente, agitando, a circa 0,5 moli di IA (o di IIA), oppure a circa 1,0 moli di IB (o di IIB) disciolto in un volume di benzene pari a circa 20 volte il suo peso. Il miscuglio viene quindi rifluito per 8 ore e, dopo raffreddamento,

l'addotto formatosi si decompone per aggiunta di una soluzione satura di NH_4Cl in NH_3 al 5%. La fase organica, per evaporazione del solvente, fornisce un residuo che si cristallizza da cloruro di metilene-esano. Resa 60-70%.

Preparazione di VA e di VIA

Una soluzione contenente 1,0 g di IIIA o di IVA in 10 ml di metanolo viene rifluida per 30 min. Il residuo ottenuto per evaporazione del solvente a press. rid., che solidifica per triturazione con acqua, viene cristallizzato da metanolo-acqua. Resa: per VA, 80%; per VIA 30%.

Preparazione di VII e di VIII

a) *Per pirolisi di III e di IV.* - Grammi 1,0 di III o di IV vengono riscaldati sui 150° sino a cessazione di schiumeggiamento. Il residuo si cristallizza da metanolo-acqua. Resa 65-70%. b) *Per azione dell'acido cloridrico.* - Grammi 1,0 di III o di IV si rifluiscono per 30 min. con un miscuglio formato da 4,5 ml di metanolo e 0,5 ml di acido cloridrico al 36%. Il residuo che si ottiene per evaporazione si cristallizza da metanolo-acqua. Resa 65-90%. Anche i composti VA e VIA, trattati come descritto sopra, danno VIIA e VIIIA.

Bromurazione di VIII

Grammi 1,5 di prodotto, disciolti in 15 ml di cloroformio, vengono trattati, agitando, con una quantità equimolare di soluzione cloroformica 0,02 M di bromo. Il miscuglio viene agitato ancora per 30 min, quindi si elimina il solvente a press. rid. e il residuo si cristallizza da acetato di etile (per IXA), o da etere etilico (per IXB). Resa: 55% per IXA; 70% per IXB.

Eossidazione di VIIIA

Ad una soluzione contenente 1,1 g di VIIIA in 15 ml di cloroformio, si aggiungono 1,3 g di acido *m*-cloroperbenzoico al 75% (Schuchardt). Dopo 30 ore a 5° il miscuglio viene lavato con carbonato sodico al 10% e il residuo ottenuto dopo evaporazione del solvente solidifica per triturazione con esano. Il prodotto (X) si cristallizza da benzene-esano. Resa 70%.

Analisi			
Composto	Formula	p.f. °C	Trov. (calc.)%, C, H, N:
IB	$C_{15}H_{17}NO_2$	69-71	74,41(74,05), 7,02(7,04), 5,80(5,76)
IIB	$C_{15}H_{15}NO_2$	87-89	74,90(74,66), 6,34(6,27), 5,80(5,81)
IIIA	$C_{15}H_{19}NO_2$	126-127	73,60(73,44), 7,72(7,81), 5,81(5,71)
IVA	$C_{15}H_{17}NO_2$	129-131	74,10(74,05), 7,04(7,04)
IIIB	$C_{22}H_{25}NO_2$	117-119	78,96(78,77), 7,55(7,51)
IVB	$C_{22}H_{23}NO_2$	140-142	79,36(79,25), 6,93(6,95), 4,41(4,20)
VA	$C_{15}H_{17}NO$	142-145	79,21(79,26), 7,48(7,54), 6,17(6,16)
VIA	$C_{15}H_{15}NO$	122-124	79,76(79,97), 6,64(6,71), 6,23(6,22)
VIIA	$C_{15}H_{17}NO$	169-170	79,03(79,26), 7,49(7,54), 6,31(6,16)
VIIIA	$C_{15}H_{15}NO$	160-162	80,10(79,97), 6,82(6,71)
VIIB	$C_{22}H_{23}NO$	liquido	83,35(83,24), 7,12(7,30), 4,73(4,41)
VIIIB	$C_{22}H_{21}NO$	92-94	84,07(83,77), 6,70(6,71), 4,74(4,44)
IXA	$C_{15}H_{15}Br_2NO$	147-149	47,00(46,75), 3,88(3,89), 3,87(3,63)
IXB	$C_{22}H_{21}Br_2NO$	119-121	55,71(55,58), 4,37(4,42), 3,19(2,94)
X	$C_{15}H_{15}NO_2$	152-154	74,29(74,65), 6,47(6,27), 6,12(5,81)

BIBLIOGRAFIA

- BELLAMY L. J. (1958) - The Infrared Spectra of Complex Molecules, II ed., *Methuen*, London.
- BINDER M., TAMM C. (1973) - The Cytochalasans, a New Class of Biologically Active Microbial Metabolites. *Angew. Chem. internat. Ed.*, 12, 370-380.
- ELIEL E. L., ALLINGER N. L., ANGIAL S. J., MORRISON G. A. (1965) - Conformational Analysis. *Interscience*, New York, p. 125.
- ERLEY D. S., POTTS W. J., JONES P. R., DESIO P. J. (1964) - Spectroscopic Evidence for the Structure of 3-Methyl-3-hydroxyphthalide. *Chem. Ind. (London)*, 1915-1916.
- HOULIHAN W. J., MANNING R. E. (1972) - 3-Alkylbenzazonines, USP 3642777. *Chem Abstracts*, 76, 153625b.
- HÜCKEL W., MÜLLER H. (1931) - Bildung und Umsetzungen cyclischer Säure-imide. *Ber.*, 64, 1981-1990.
- LEWIN A. H., LIPOWITZ J., COHEN T. (1965) - A Large Chemical Shift Difference for Geminal Protons. *Tetrahedron Letters*, 1241-1245.
- JACKMAN L. M., STERNHELL S. (1969) - Application of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry. II ed. *Pergamon Press*, London, p. 288.
- MARSILI A., SCARTONI V. (1972) - The Structures of 3-Benzylidenephthalide-Primary Amine Adducts and of *o*-Phenylacetylbenzoic Acid. *Gazz. Chim. Ital.*, 102, 507-516.
- PETACCO V. (1976) - Studi su prodotti di sintesi aventi relazione con l'anello eteroci-

clico dei citocalasani. Preparazione e proprietà di alcuni derivati isoindolonici idrogenati. *Tesi di laurea in Chimica e Tecnologia farmaceutiche*.

RABAN M., MISLOW K. (1967) - Modern Methods for the Determination of Optical Purity. *Topics in Stereochem.*, 2, 199-230.

SCHERLING D., CSENDES I., TAMM C. (1976) - Cytochalasin B (Phomin): Abbaureaktionen und Cyclisierung der B-Cytochalasinsäure zu 21, 22-Dihydro-isocytochalasin A. *Helv. Chim. Acta*, 94, 914-923.

Aggiunt aalle bozze. - I composti IIIB, VIIA, VIIB e VIIIIB sono stati recentemente descritti anche da altri [R. BRETLE e D.P. CUMMINGS (1977) - Synthesis os Some 9-Benzyl-8-azabicyclo[4.3.0]nonan-7-ones. *J. Chem. Soc. (Perkin I)*, 2385].

(ms. pres. il 13 giugno 1978; ult. bozze il 25 luglio 1978).