

Das Ozonid von 4-Acetyl-1,2,3,3-tetramethyl-1-cyclohexen

Rudolf Criegee

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,
D-7500 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee

Eingegangen am 6. September 1974

Die Titelsubstanz hat aufgrund von Deuterierungsversuchen die Konstitution **4** eines substituierten Cyclopentenoazonids. Demnach ist die Ketogruppe der Seitenkette an der Bildung des Ozonidringes beteiligt. Der Trioxolanring des Primärozonids **2** wird regiospezifisch nur zum Zwischenprodukt **3a** geöffnet.

The Ozonide of 4-Acetyl-1,2,3,3-tetramethyl-1-cyclohexene

Deuterium exchange experiments prove the substituted cyclopentene ozonide constitution **4** for the title compound. Therefore, the keto group of the side chain has participated in the formation of the ozonide ring. The trioxolane ring of the primary ozonide **2** has opened regio-specifically to give only the intermediate **3a**.

1968 erhielten *Dallacker* und *Lipp*¹⁾ aus Campherchinon über 2,3-Dimethyl-2,3-bornandiol die Titelsubstanz **1**, im folgenden „*Dallacker-Keton*“ genannt. Im Rahmen der Konstitutionsaufklärung dieses Ketons²⁾ untersuchte *Dallacker*³⁾ auch dessen Ozonisierung, wobei er in guter Ausbeute ein kristallisiertes Ozonid erhielt.

Auf Anregung von Herrn *Dallacker*³⁾ wurde die nähere Untersuchung seines Ozonids übernommen.

Unter Zugrundelegung des im wesentlichen⁴⁾ anerkannten Mechanismus der Ozonolyse von Olefinen⁵⁾ könnte das Keton **1** über das Primärozonid **2** hinweg zwei verschiedene Diketocarbonyloxide (**3a** und **b**) und daraus durch 1,3-dipolare Addition der Carbonyloxid-Funktionen an eine der beiden vorhandenen Ketogruppen drei verschiedene Ozonide, **4**, **5** und **6**, liefern. Diese leiten sich formal von einem substituierten Cyclohexen (**5**), Cyclopenten (**4**) und Cyclobuten (**6**) ab.

Obwohl das Ozonid **5** auf zwei Wegen entstehen könnte, ist seine Bildung unwahrscheinlich, weil ein großes Tatsachenmaterial gezeigt hat, daß an der Doppelbindung

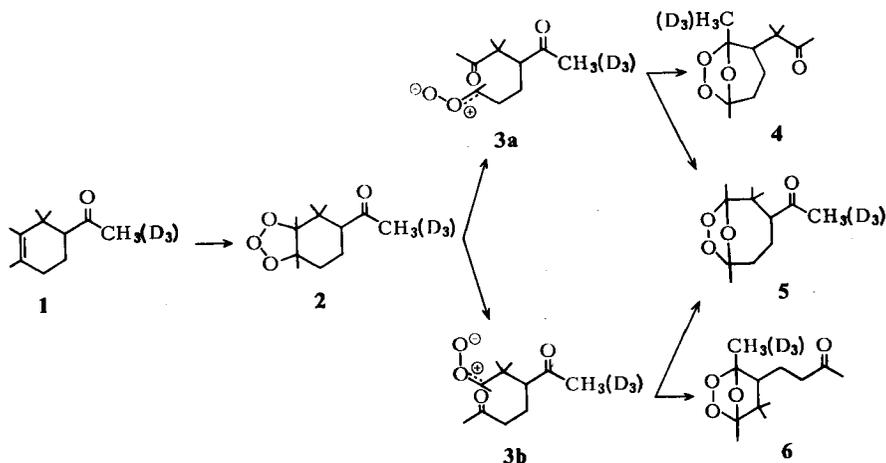
1) *F. Dallacker* und *M. Lipp*, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 159.

2) Publikation in Vorbereitung.

3) Ich danke Herrn *Dallacker* sowohl für die Anregung wie für die Überlassung mehrerer Proben des Ketons **1** sehr herzlich.

4) Einwände und Alternativvorschläge: *P. R. Story*, *C. E. Bishop*, *J. R. Burgess*, *R. W. Murray* und *R. D. Youssefyeh*, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 1907 (1968); *P. R. Story*, *C. E. Bishop*, *J. R. Burgess*, *J. B. Olson*, *R. W. Murray* und *R. D. Youssefyeh*, *Advances in Chemistry Series* **1968**, No. 77, 46; *P. R. Story*, *J. A. Alford*, *W. C. Ray* und *J. R. Burgess*, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 3044 (1971).

5) Neuere Zusammenfassungen z. B. *R. W. Murray*, *Accounts Chem. Res.* **1**, 313 (1968); *R. Criegee*, *Chimia* **22**, 392 (1968).



vollsubstituierte Cyclohexene im allgemeinen keine monomeren Ozonide bilden⁶⁾. Cyclopenten- und Cyclobutenozonide sind dagegen als wohldefinierte monomere Verbindungen in großer Zahl bekannt⁷⁾.

Für die Gewinnung des Ozonids eignet sich besonders die Ozonisierung von **1** in Trichlorfluormethan bei -78°C . Das nach Abtrennung von weniger als 10% polymeren Anteilen erhaltene Rohprodukt zeigt dasselbe NMR-Spektrum wie die zu 70–80% erhaltene kristallisierte Substanz. Isomere sind also nicht in merklicher Menge entstanden.

Aus verschiedenen Proben des Ketons **1** wurde entweder ein Ozonid vom Schmp. $59\text{--}59,5^{\circ}\text{C}$ oder eines vom Schmp. $53\text{--}54^{\circ}\text{C}$ erhalten, die trotz gleichen NMR-Spektrums miteinander eine deutliche Schmelzpunktdepression ergaben und sich in den in KBr aufgenommenen IR-Spektren ein wenig unterschieden. Es stellte sich heraus, daß die hochschmelzende Form optisch aktiv war ($[\alpha]_{20}^{\text{D}} = -5,6^{\circ}$) während die niedrigerschmelzende Substanz keine Drehung zeigte. In einen Fall war das optisch aktive Keton **1**, im anderen ein zum Teil racemisches Keton verwendet worden.

Es läßt sich leicht zeigen, daß das „Dallacker-Ozonid“ kein Cyclohexenozonid der Formel **5** sein kann. Die Deuterierung von **1** mit CH₃OD bei Gegenwart von Natrium-methylat bei Raumtemperatur führt zu einem Produkt, in dem nur die H-Atome der Acetylgruppe deuteriert sind. Hätte das Ozonid die Konstitution **5**, so müßte in ihm ebenfalls eine deuterierte Acetylgruppe vorhanden sein. In Wirklichkeit zeigt aber das NMR-Spektrum des Ozonids, daß eine undeuterierte Acetylgruppe vorliegt, während das Signal einer der am Ozonidring gebundenen Methylgruppen infolge Deuterierung verschwunden ist.

Daß unter den gewählten Deuterierungsbedingungen in **1** nicht auch das neben der C=O-Gruppe befindliche tertiäre H-Atom durch Deuterium ersetzt wurde, muß an sterischer Hinderung durch die beiden geminalen Methylgruppen liegen. Auch in dem aliphatischen

⁶⁾ Z. B. R. Criegee, A. Kerckow und H. Zinke, Chem. Ber. **88**, 1878 (1955).

⁷⁾ I. c.⁵⁾ sowie z. B. R. Criegee und R. Rucktäschel, Chem. Ber. **103**, 50 (1970); R. Criegee und R. Huber, ebenda **103**, 1862 (1970).

Modellketon $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{CH}_3$ ⁸⁾ wird in der Kälte nur die CH_3CO -Gruppe deuteriert. Beim 8stündigen Kochen von **1** mit CH_3OD in Anwesenheit von 1 M Natriummethylat⁹⁾ wird dagegen auch das vierte dem Carbonyl benachbarte H-Atom zum Teil ausgetauscht.

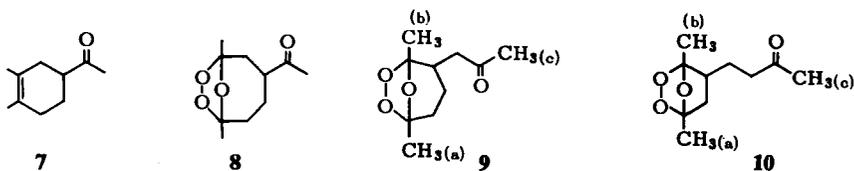
Das *Dallacker*-Ozonid ist gegen Alkali weitgehend beständig und erlaubt daher einen H/D-Austausch unter alkalischen Bedingungen. Sowohl in der Kälte wie bei Siedetemperatur des Methanols werden nur 3H-Atome einer Methylgruppe durch Deuterium ersetzt. Träfe für das Ozonid die Konstitution **6** zu, so hätte zusätzlich eine Methylengruppe austauschen müssen, zumal die hindernden geminalen Methylgruppen um drei Bindungen entfernt liegen.

Für das Ozonid muß also die Formel **4**, in der keine α -Methylengruppe vorhanden ist, zutreffen.

In scheinbarem Widerspruch zu dieser Feststellung stehen die NMR-Spektren des Ozonids und seines CD_3 -Derivats. In diesen findet sich das Multipllett einer Methylengruppe bei $\tau = 7.62$, also bei recht tiefem Feld, was durch die Nachbarschaft einer Ketogruppe (wie in **6**) erklärbar wäre. Da diese aber aufgrund der negativ verlaufenen Deuterierungsversuche auszuschließen ist, vermuten wir einen durch den Raum gehenden Anisotropie-Effekt der Ketogruppe auf eines der Ring-Methylene als Ursache der geringeren magnetischen Abschirmung

Die Tatsache, daß das *Dallacker*-Keton ausschließlich das Ozonid **4** liefert, besagt, daß das Primärozonid **2** den Trioxolanring nur zum Carbonyloxid **3a** öffnet. Zur Erklärung dieser Regiospezifität kann schwerlich ein Einfluß der Acetylgruppe herangezogen werden, weil diese vom Reaktionsort zu weit entfernt steht. Vielmehr dürften die geminalen Methylgruppen „schuld“ an der einseitigen Öffnung sein. Fehlen diese Methylgruppen, wie im Keton **7**, so zeigt das NMR-Spektrum des rohen Ozonisierungsproduktes das Vorhandensein von zwei Hauptprodukten an, denen wir die Formeln **9** und **10** zuordnen, deren präparative Trennung allerdings bisher noch nicht gelang¹⁰⁾.

Die Deuterierung des Ketons **7** ergab auch in der Kälte eine Tetradeuterioverbindung. Im Gegensatz zu dem Verhalten von **1** wird hier also auch das tertiäre H-Atom neben der Carbonylgruppe ausgetauscht, eine weitere Bestätigung dafür, daß in **1** die geminalen Methylgruppen das anomale Verhalten bei der Deuterierung bedingen. Die Ozonolyse des deuterierten Ketons **7** führt zu einem Ozonidgemisch, dessen NMR-Spektrum die Anwesenheit von CD_3 nur am Ozonidring anzeigt, während die Acetylgruppen völlig undeuteriert sind. Das Cyclohexenozonid **8** ist demnach auch hier unter den Produkten nicht vorhanden.



⁸⁾ F. C. Whitmore und W. A. Mosher, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1120 (1941).

⁹⁾ B. Zeeh, G. Jones und C. Djerassi, Chem. Ber. **101**, 1018 (1968).

¹⁰⁾ Die Versuche an dem Keton **7** wurden dankenswerterweise von Frau A. Banciu durchgeführt.

Das ausschließliche Entstehen des Ozonids **4** hat nichts mit der relativen thermodynamischen Stabilität der Ozonide **4–6** zu tun. Wäre das der Fall, so hätte das wahrscheinlich am wenigsten gespannte Isomere **5** entstehen müssen. Bei der Wegabelung **2** → **3** wird der Weg nach **3a** deswegen beschritten, weil offenbar die Carbonyloxidgruppierung sterisch viel anspruchsvoller ist als eine Carbonylgruppe. Ob **3a** daneben durch Hyperkonjugation gegenüber **3b** etwas stabilisiert wird, sei dahingestellt.

Der Grund dafür, daß sich **3a** nur zu **4** und nicht zu **5** cyclisiert, hängt mit der bekannten Erschwernis der Bildung von Achtringen gegenüber der von Siebenringen zusammen. Das Wirksamwerden eines „*Story-Murray-Youssefyeh-Mechanismus*“¹¹⁾, bei dem sich die C=O-Gruppe der Seitenkette in eine O–O-Bindung des Trioxolanringes im Primärozonid **2** einschleibt, ist im vorliegenden Fall besonders unwahrscheinlich, weil dabei ein sehr stark gespanntes Zwischenprodukt auftreten müßte.

Die Arbeit wurde dankenswerterweise von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

Experimenteller Teil

Ozongenerator: OZ I, Fischer Labortechnik, Bonn – Bad Godesberg; Strömungsgeschwindigkeit etwa 10 Liter/h, entsprechend 2 g Ozon/h. Schmelzpunkte (unkorrigiert) Apparat von Tottoli (Büchi/Schweiz).

IR: Beckman Gitterspektrometer. NMR: Varian A-60-Gerät (TMS innerer Standard). Polarimeter: Perkin-Elmer 141.

*4-Acetyl-1,2,3,3-tetramethyl-1-cyclohexen (1)*¹¹⁾: — NMR (CCl₄): $\tau = 9.05$ (s, 3H), 8.95 (s, 3H), 8.48 (s, 6H) 8.16 (m, 4H), 7.93 (s, 3H), 7.6 (m, 1H). — Es standen nacheinander drei Proben zur Verfügung (A, B und C), für die folgende Drehungen gefunden wurden (10% in Äthanol):

	A	B	C
$[\alpha]_{20}^D$	–53°	–33°	–60°
$[\alpha]_{20}^{578}$	–55°	–36°	–62°
$[\alpha]_{20}^{546}$	–64°	–41°	–71°
$[\alpha]_{20}^{436}$	–119°	–75°	–147°
$[\alpha]_{20}^{365}$	–222°	–136°	–268°

Die Probe B (als Beispiel) hatte nach zwei Monaten ihren Drehwert nicht geändert.

Racemisierung von 1: 2.0 g der Probe B wurden mit einer Lösung von 0.6 g Natrium in 30 ml Methanol/Wasser (3:5) im Stickstoffstrom 6 h unter Rückfluß gekocht. Die hellbraun gewordene Ketonschicht versetzte man mit Wasser und nahm das Keton in Äther/Pentan (1:1) auf. Nach mehrfachem Ausschütteln der organischen Schicht mit Wasser und üblicher Aufarbeitung siedete das Keton bei 110°C/12 Torr. $[\alpha]_{20}^D = -16^\circ$, $[\alpha]_{20}^{365} = -66.5^\circ$. Die Racemisierung ist also nur etwa zur Hälfte abgelaufen.

2-(1,1-Dimethyl-2-oxopropyl)-1,5-dimethyl-6,7,8-trioxabicyclo[3.2.1]octan (Ozonid 4)

1. *Links-drehende Form*: 1.00 g Keton **1**, Probe C, wurden in 20 ml Trichlorfluormethan bei –78°C im Sauerstoff/Ozon-Strom solange behandelt, bis die Blaufärbung der Lösung auch nach Abstellen des Ozonstroms 5 min bestehen blieb. Das überschüssige Ozon beseitigte

¹¹⁾ P. R. Story, R. W. Murray und R. D. Youssefyeh, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 3144 (1966).

man im Stickstoffstrom und entfernte das Solvens unter Rotieren, zuletzt bei $+30^{\circ}\text{C}$. Das etwas gelbe Öl (1.29 g, ber. 1.27 g), das beim Reiben oder beim Impfen erstarrte, löste man in 50 ml Äther/Pentan (1:4), wobei 23 mg eines vermutlich Oligomeren als halb feste Masse ungelöst zurückblieb¹²). Chromatographieren an Kieselgel Merck (Säule 15×1.5 cm) und Eluieren mit Äther/Pentan (1:4) lieferte 6 Fraktionen zu je 40 ml, die zusammen 0.99 g farblose, bald erstarrende Öle ergaben. Umkristallisieren aus Methanol unter Zusatz von wenig Wasser und Abkühlen auf -30°C lieferte das reine Ozonid **4** in langen Nadeln oder deren Prismen. Schmp. $59-59.5^{\circ}\text{C}$. Drehung in 10proz. Äthanollösung: $[\alpha]_{20}^{\text{D}} = -5.6^{\circ}$, $[\alpha]_{20}^{578} = -6.0^{\circ}$, $[\alpha]_{20}^{546} = -7.0^{\circ}$, $[\alpha]_{20}^{436} = -16.2^{\circ}$, $[\alpha]_{20}^{365} = -42^{\circ}$.

IR (CCl_4): 3000, 2945, 1705 (s), 1465, 1450, 1380, 1355, 1270, 1215, 1125 (s), 1105, 1030, 945, 905, 880, 820, 630 cm^{-1} . — NMR (CCl_4): $\tau = 8.90$ (s, 3H), 8.77 (s, 3H), 8.68 (s, 3H), 8.58 (s, 3H), 8.25 (m, 3H), 7.88 (s, 3H) und 7.62 (Septett(?), 2H). Das NMR-Spektrum des vom Oligomeren befreiten Rohprodukts ist mit dem der reinen Verbindung deckungsgleich.

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (228.3) Ber. C 63.13 H 8.83 Gef. C 63.05 H 8.74

2. *Racemische Form*: In gleicher Weise wie unter 1. wurden 1.00 g **1**, Probe B, ozonisiert. Nach der gleichen Aufarbeitung ergab das Umkristallisieren aus Methanol farblose Kristalle (Ausb. 38%), die auch nach mehrmaligem Umkristallisieren stets bei $53-54^{\circ}\text{C}$ schmolzen. Mit einer Probe der linksdrehenden Verbindung ergab sich eine Depression von mehreren Grad. Das IR-Spektrum in CCl_4 und das NMR-Spektrum (CCl_4) sind mit denen der optisch aktiven Form deckungsgleich. Dagegen zeigt das IR-Spektrum in KBr bei 1300, 1000, 740 und 620 cm^{-1} geringe Unterschiede. Bei keiner der untersuchten Wellenlängen war im Polarisimeter eine Drehung zu erkennen.

Es wurde nicht untersucht, ob sich in den Mutterlaugen des racemischen Ozonids, wie es der Fall sein müßte, linksdrehendes Ozonid befand.

Deuterierung von 1: 1.60 g Keton **1** ließ man mit einer Lösung von 35 mg Natrium in 15 ml CH_3OD 2 h bei Raumtemp. reagieren, gab dann 15 ml D_2O zu und nahm in Pentan auf. Ausschütteln der Pentanlösung mit D_2O , Trocknen mit Natriumsulfat, Entfernen des Lösungsmittels und Destillation bei 12 Torr lieferte 4-Trideuterioacetyl-1,2,3,3-tetramethyl-1-cyclohexen als farblose Flüssigkeit vom Sdp. $109^{\circ}\text{C}/12$ Torr. Das NMR-Spektrum (CCl_4) unterscheidet sich von dem der undeuterierten Verbindung nur in dem vollständigen Fehlen des Signals bei $\tau = 7.93$.

Wurde die Deuterierung von 2.0 ml **1** entsprechend l. c.⁹⁾ durch 3 h Rückflußkochen in einer Lösung von 0.6 g Natrium in 30 ml $\text{CH}_3\text{OD}/\text{D}_2\text{O}$ (3:5) durchgeführt, so ergab die (durch starkes Schäumen bei der Destillation erschwerte) Aufarbeitung ein Produkt, dessen NMR-Spektrum außer dem Verschwinden des Acetyl-Signals bei $\tau = 7.93$ eine starke Schwächung des Multipletts für das tertiäre H-Atom neben der Ketogruppe anzeigt. Daß keine vollständige Deuterierung dieses Protons erfolgt war, folgte auch daraus, daß das Produkt noch eine merkliche optische Aktivität aufwies: $[\alpha]_{20}^{\text{D}} = -8.9^{\circ}$, $[\alpha]_{20}^{365} = -37^{\circ}$. Wegen zunehmender Zersetzung von **1** durch siedendes Alkali ist längeres Kochen zur Vervollständigung der Deuterierung untunlich.

Ozonisierung von Dallacker-[Acetyl- D_3]Keton: Die Durchführung und Aufarbeitung geschahen genau wie beim undeuterierten Keton. Das Rohprodukt und das durch Umkristallisieren aus Methanol erhaltene reine Ozonid vom Schmp. 59°C zeigten das gleiche NMR-Spektrum, in welchem gegenüber dem des undeuterierten Ozonids **4** nur das Singulett bei $\tau = 8.68$ (das von einer Methylgruppe am Ozonidring stammt) verschwunden war.

¹²⁾ Die 5proz. Lösung in Äthanol zeigte bei 365 nm eine spezif. Drehung von $+32^{\circ}$. Bei der D-Linie war die Drehung $\pm 0^{\circ}$.

Deuterierung von Dallacker-Ozonid: 90 mg **4** ließ man in einer Lösung von 30 mg Natrium in 2.7 ml CH₃OD 3 h bei 20°C reagieren. Zufügen von 3 ml D₂O und allmähliches Abkühlen auf -15°C lieferte 55 mg deuteriertes **4** vom Schmp. 59°C. Das NMR-Spektrum in CCl₄ war deckungsgleich mit dem des undeuterten Ozonids bis auf das Fehlen des Acetyl-Signals bei $\tau = 7.88$. Weder eine mehrtägige Behandlung mit der Methylatlösung noch 75 min Rückflußkochen einer 10fach stärkeren Methylatlösung in CH₃OD führte zu einem über 3H-Atome hinausgehenden Deuteriumaustausch. Wurde das oben erwähnte *Dallacker-Ozonid* mit der CD₃-Gruppe am Ozonidring nach der eben gegebenen Vorschrift alkalisch deuteriert, so entstand ein *Dallacker*-[D₆]Ozonid mit je einer CD₃-Gruppe am Ozonidring und in der Acetylgruppe. Das NMR-Spektrum wies außer den beiden Multipletts nur noch drei Singulets mit τ -Werten von 8.90, 8.77 und 8.58 auf.

3,4,4-Trimethyl-2-pentanon. Darstellung nach l. c.⁸⁾ und Reinigung durch präparative Gaschromatographie (PG-Säule, Temp. 70°C). — NMR (CCl₄): $\tau = 9.07$ (Pseudosingulett, 10.5 H), 8.96 (halbes Dublett, dessen andere Hälfte unter dem Signal 9.07 liegt, $J = 6.5$ Hz, 1.5 H), 7.93 (s, 3H) und 7.62 (q, 1H, $J = 6.5$ Hz).

132 mg des Ketons ließ man mit 2 ml 0.1 N NaOD + 4 ml CH₃OD 3.5 h bei Raumtemp. reagieren. Nach Versetzen mit 4 ml D₂O schüttelte man mit 4 ml CCl₄ aus, befreite die CCl₄-Schicht durch zweimaliges Ausschütteln mit je 2 ml D₂O von Methanol und trocknete mit frisch entwässertem Natriumsulfat. Das NMR-Spektrum der CCl₄-Lösung zeigte das völlige Verschwinden des Acetyl-Signals bei $\tau = 7.93$, während das Quartett bei $\tau = 7.62$ unverändert vorhanden war.

Ozonisierung von 4-Acetyl-1,2-dimethyl-1-cyclohexen (7): 152 mg **7**¹³⁾ in 16 ml CFCl₃ wurden bei -78°C ozonisiert. Nach Vertreiben des Lösungsmittels wurde das zurückbleibende Öl (190 mg) in einer Mikroapparatur destilliert. Sdp. 74–78°C/0.15 Torr. Im Dünnschichtchromatogramm wandert das Produkt einheitlich.

IR (Film): Charakteristische Banden bei 3000, 1715 (s), 1140 und 1120 cm⁻¹. — NMR (CCl₄): $\tau = 8.67$ (s), 8.62 (s), 8.58 (s), 8.35 (m), 7.88 (s), 7.6 (m). — NMR (C₆D₆): $\tau = 8.76$ (s), 8.74 (s), 8.71 (s), 8.45 (m), 8.31 (s), 8.28 (s), 7.9 (m). — Im CCl₄-Spektrum stehen die Singulets bei $\tau = 8.67$ und 8.62 im Intensitätsverhältnis von ungefähr 1:3; diese Signale stammen von den Methylgruppen b am Ozonidring (s. u.). Die Signale für die Methylgruppen a ($\tau = 8.58$) und c ($\tau = 7.88$) fallen in CCl₄ für **9** und **10** zusammen. Im NMR-Spektrum in C₆D₆ ist das Signal für die Acetylgruppen c dagegen auch in zwei Singulets mit τ -Werten von 8.31 und 8.28 und dem Intensitätsverhältnis 1:3 aufgespalten. Die beiden Multipletts in beiden Lösungsmitteln lassen sich nicht ohne weiteres zuordnen.

C₁₀H₁₆O₄ (200.2) Ber. C 59.98 H 8.05 Gef. C 59.74 H 8.08

1,2-Dimethyl-4-trideuterioacetyl-4-deuterio-1-cyclohexen: Die Deuterierung von **7** erfolgte genau wie diejenige von **1** mit Natriummethylat in CH₃OH bei Raumtemperatur. Im NMR-Spektrum (CCl₄) des Produktes fehlen von den Signalen des undeuterten Ketons ($\tau = 8.38$ (br. s), 8.05 (m), 7.93 (s) und 7.5 (m)) das der Acetylgruppe zukommende Singulett bei $\tau = 7.93$ und das vom tertiären H-Atom neben der Ketogruppe stammende Multiplett bei $\tau = 7.5$.

Ozonisierung von deuteriertem 7: Die Ozonisierung erfolgte genau wie diejenige von undeuteriertem **7**. Im NMR-Spektrum des Produktes fehlen gegenüber dem oben beschriebenen die Singulets für die Methylgruppen b bei $\tau = 8.67$ und 8.62.

¹³⁾ A. A. Pterow, Zh. Obshch. Khim. **11**, 309 (1941) [C. A. **35**, 5873 (1941)].