

ISSN 0044 – 460X

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

Журнал общей химии

том 84 (146)

выпуск 5

2014



Санкт-Петербург
«НАУКА»

контрольный оттиск

3,3,3-ТРИБРОМ-1-НИТРОПРОПЕН: СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

Н. А. Анисимова,¹ Е. К. Слободчикова,¹ А. А. Кужаева,² Т. В. Рыбалова,³
Е. В. Стукань,¹ В. М. Берестовицкая^{1*}

¹Российский государственный педагогический университет имени А. И. Герцена
Россия, 191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48; e-mail: kohrgpu@yandex.ru

²Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург

³Новосибирский институт органической химии имени Н. Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук

Синтезированы и впервые комплексно охарактеризованы методами ИК, УФ, ЯМР ¹H, ¹³C, HMQC, HMBC спектроскопии 3,3,3-трибром-1-нитропропен и его предшественники – 2-гидрокси- и 2-ацетокси-1,1,1-трибром-1-нитропропаны. Строение трибромметилнитроалкена изучено методом рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова: сопряженные нитроалканы, трибромметильная группа, синтез, конденсация, строение.

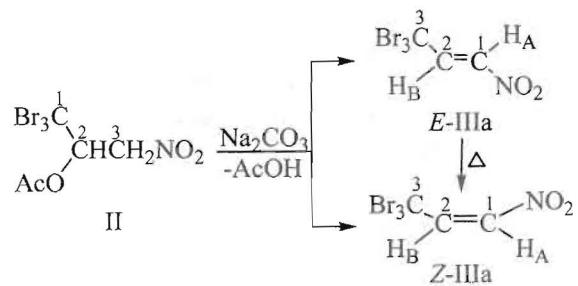
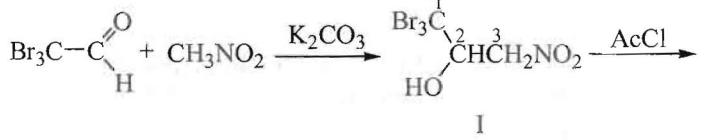
Сопряженные нитроалкены, содержащие в своей структуре тригалогенметильную группу в вицинальном положении по отношению к нитрогруппе, являются перспективными и интенсивно изучающимися в настоящее время соединениями [1–3].

Впервые вицинально замещенные тригалогенметилнитроалкены (трифтор- [4], трихлор- [5, 6], трибромметилнитроэтины [7]) были синтезированы во второй половине прошлого века. Интерес к этим соединениям обусловлен возможностью их использования в качестве физиологически активных веществ. Известно, что трихлорметилнитроэтил проявляет фумигантную [8] и нематоцидную [9] активность. Кроме того, высокоактивные тригалогенметилнитроэтины применяются в качестве строительных блоков для получения фармакологически активных пептидов [10], а также различных классов органических соединений. На основе трифтор- и трихлорметилсодержащих нитроалкенов получен широкий спектр соединений линейного [11–13],

карбо- (циклогексан [1], норборнен [14]) и гетероциклического (бензопиран [15], хромен [16], оксанолин [17], оксанорборнен [18, 19]) рядов.

В отличие от трифтор(хлор)метилнитроэтилов строение и химические свойства трибромметилнитроэтина до настоящего времени не изучались. В литературе имеются сведения только о получении этого нитроалкена, его температуре плавления и УФ спектроскопии [7].

Синтез 3,3,3-трибром-1-нитропропена осуществлялся одним из известных методов получения нитроалкенов с использованием соответствующего нитроспирта [7]. На первой стадии конденсацией трибромуксусного альдегида с нитрометаном получали 1,1,1-трибром-2-гидрокси-3-нитропропан (I). На второй стадии взаимодействие нитроспирта (I) с ацетилхлоридом приводило к образованию 2-ацетокси-1,1,1-трибром-3-нитропропана (II) с выходом 81%. При дезацилировании последнего (80°C, бензол, Na₂CO₃) образуется смесь изомеров 3,3,3-



трибром-1-нитропропена *E*-(Ша) и *Z*-(Шб) с общим выходом 83%.

Согласно спектру ЯМР ^1H реакционной смеси, соотношение изомеров (Ша) и (Шб) составляет 12:1 (рис. 1). *E*-Изомер (Ша) был выделен в индивидуальном виде с помощью колоночной фреш-хроматографии (силикагель, элюент – четыреххлористый углерод); он представляет собой кристаллическое вещество с т. пл. 48–49°C. Температура плавления и данные УФ спектроскопии (λ_{\max} 225 нм, ϵ 11570) полученного нами нитроалкена (Ша) совпадают с таковыми для известного образца (т. пл. 50°C, УФ спектр λ_{\max} 225 нм [7]).

Нами впервые охарактеризовано строение промежуточных и конечного продуктов реакций (I, II, Ша, Шб) с использованием УФ, ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии в сопоставлении со структурно однотипными фтор(хлор)содержащими образцами [20, 21] и с привлечением гетероядерных экспериментов (HMQC, HMBC).

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C соединений (I–III) содержат сигналы протонов и углеродных атомов всех структурных фрагментов исследуемых молекул; правильность отнесения надежно подтверждена применением гетероядерных экспериментов HMQC и HMBC.

В спектре ЯМР ^1H нитроспирта (I) магнитно неэквивалентные протоны метиленовой группы проявляются в виде двух сигналов H^a 4.70 м. д. и H^b 5.14 м. д. с геминальной константой $^2J_{\text{HH}}^a$ 13.43 Гц. Метиновый протон резонирует при 4.95 м. д. и связан с сигналами метиленовой группы константами спин-спинового взаимодействия $^3J_{\text{HH}}^a$ 1.93 и $^3J_{\text{HH}}^b$ 9.16 Гц. Сигнал гидроксильной группы регистрируется при 3.77 м. д. В спектре ЯМР ^1H – ^{13}C HMQC соединения (I) наблюдается корреляция сигналов метиленовых протонов с соответствующими сигналами атома углерода H^a/C^3 (77.04 м. д.), H^b/C^3 , а также метинового протона с атомом углерода C^2 (80.54 м. д.). Атом углерода трибромметильной группы резонирует при 45.22 м. д.

Наличие еще одного электроноакцепторного заместителя (ацетоксигруппы) в составе соединения (II) закономерно приводит к слабопольному смещению всех сигналов: метиленовые протоны H^a и H^b проявляются при 4.83 и 5.21 м. д. с геминальной константой $^2J_{\text{HH}}^a$ 13.90 Гц; сигнал метинового протона наблюдается при 6.28 м. д. с константами спин-спинового взаимодействия $^3J_{\text{HH}}^a$ 8.85 и $^3J_{\text{HH}}^b$ 2.14 Гц; метильные протоны ацетоксигруппы проявляются в виде синглета при 2.21 м. д. В спектре ЯМР ^1H – ^{13}C HMQC соединения (II) наблюдаются

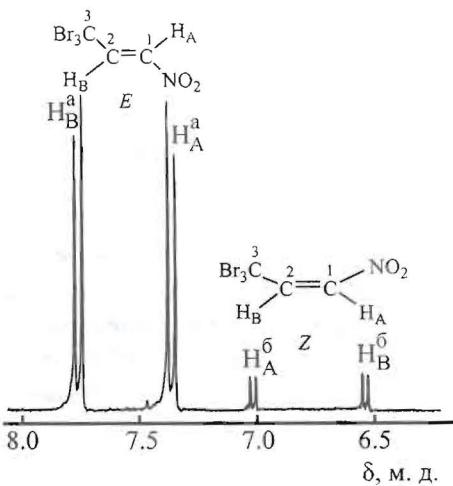


Рис. 1. Фрагмент спектра ЯМР ^1H смеси изомеров *E*-(Ша) и *Z*-(Шб) (10:1).

следующие кросс-пики: H^a/C^3 (76.13 м. д.), H^b/C^3 , H^2/C^2 (77.64 м. д.), CH_3 (2.21 м. д.)/ CH_3 (20.61 м. д.). Атому углерода трибромметильной группы отвечает сигнал при 37.41 м. д., карбонильному атому углерода – 168.29 м. д.

В ИК спектрах соединений (I, II) несопряженная нитрогруппа проявляется в областях 1557–1560 и 1372–1379 cm^{-1} ; поглощение при 3445 cm^{-1} соответствует гидроксильной группе соединения (I), а карбонильной группе принадлежит интенсивная полоса при 1767 cm^{-1} .

Спектр ЯМР ^1H нитроалкена (Ша) характеризуется наличием двух дублетов, отвечающих вицинальным протонам H_A и H_B при 7.36 и 7.76 м. д., соответственно, с КССВ $^3J(\text{H}_A\text{H}_B)$ 12.51 Гц, что подтверждает *E*-конфигурацию молекул этого соединения (рис. 1). В спектре ЯМР ^1H – ^{13}C HMBC (рис. 2) соединения (Ша) сигналы олефиновых протонов коррелируют с сигналами соответствующих атомов углерода: H_A/C^1 (139.74 м. д.) $J(\text{C}^1\text{H}_A)$ 200.21 Гц; H_A/C^2 (144.12 м. д.); H_A/C^3 (20.24 м. д.) и H_B/C^1 ; H_B/C^2 $J(\text{C}^2\text{H}_B)$ 175.80 Гц; H_B/C^3 . Необычное местоположение сигнала атома углерода (20.24 м. д.) трибромметильной группы (по сравнению с фрагментом CCl_3 в молекуле трихлорметилнитроалкена 88.1 м. д. [20]), согласно данным работы [22], по-видимому, можно объяснить эффектом «тяжелого атома». В ИК спектре *E*-нитроалкена (Ша) сопряженной нитрогруппе соответствуют полосы поглощения при 1543 и 1347 cm^{-1} , двойной связи $\text{C}=\text{C}$ отвечает полоса при 1658 cm^{-1} .

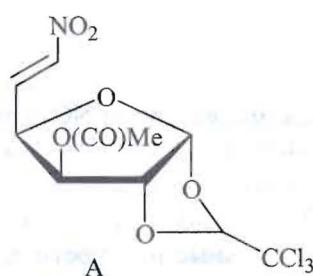
В спектре ЯМР ^1H смеси изомеров нитроалкена (рис. 1) соединению (Шб) отвечают сигналы олефиновых протонов H_A (7.01 м. д.) и H_B (6.56 м. д.) с

константой спин-спинового взаимодействия 9.46 Гц, что подтверждает их *цис*-ориентацию. Такое значение КССВ характерно для *Z*-нитростирола [23]. В спектре ЯМР ^1H – ^{13}C HMBC смеси соединений (IIIa, б) наряду с корреляционными зависимостями, соответствующими *E*-изомеру (IIIa) (рис. 2) наблюдается корреляция сигналов атомов водорода и углерода для *Z*-изомера (IIIb): H_A/C^1 (129.86 м. д.), $J(\text{C}^1\text{H}_A)$ 177.91 Гц; H_A/C^2 (75.72 м. д.); H_A/C^3 (20.38 м. д.) и H_B/C^1 ; H_B/C^2 $J(\text{C}^2\text{H}_B)$ 177.09 Гц; H_B/C^3 .

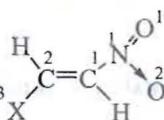
Структура нитроалкена (IIIa) изучена методом рентгеноструктурного анализа. Пространственное строение молекулы показано на рис. 3, некоторые длины связей представлены в таблице.

Атомы фрагмента $\text{O}_2\text{NC}^1=\text{C}^2-\text{C}^3-\text{Br}^1$ лежат в одной плоскости в пределах $\pm 0.018(6)$ Å; нитро- и трибромметильная группы находятся в *транс*-положении. Длины связей нитроэтилового фрагмен-

та соединения (IIIa) совпадают в пределах ошибки с таковыми для аналогичного фрагмента с *транс*-расположением заместителей (нитрогруппа и фуранозное кольцо) в молекуле соединения A [24] (см. таблицу) из Кембриджской базы структурных данных (CCDC 109502) [25].



Длины связей (d , Å) в нитроэтиловых фрагментах молекул соединения (IIIa) и модельной структуры A [24]



$X = \text{CBr}_3$ (IIIa), углеводный остаток (A).

Связь	IIIa	A
$\text{N}^1=\text{O}^1$	1.212(9)	1.217
$\text{N}^1=\text{O}^2$	1.228(8)	1.227
N^1-C^1	1.453(9)	1.455
$\text{C}^1=\text{C}^2$	1.306(8)	1.305
C^2-C^3	1.486(9)	1.501
C^3-Br^1	1.941(7)	—
C^3-Br^2	1.961(6)	—
C^3-Br^3	1.932(6)	—

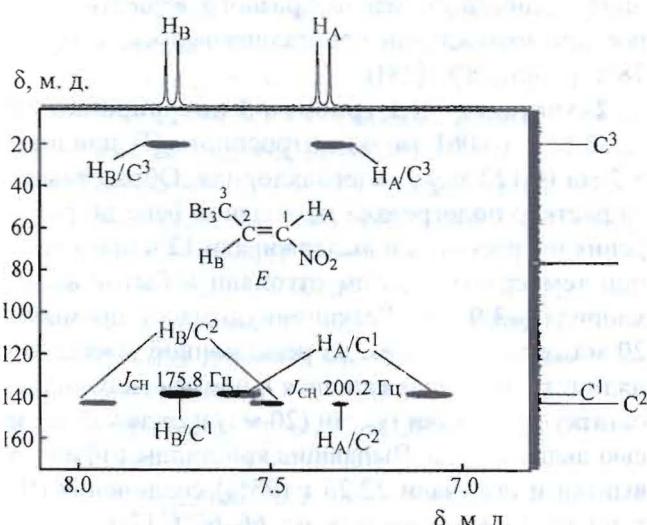


Рис. 2. Спектр ^1H – ^{13}C HMBC соединения (IIIa).

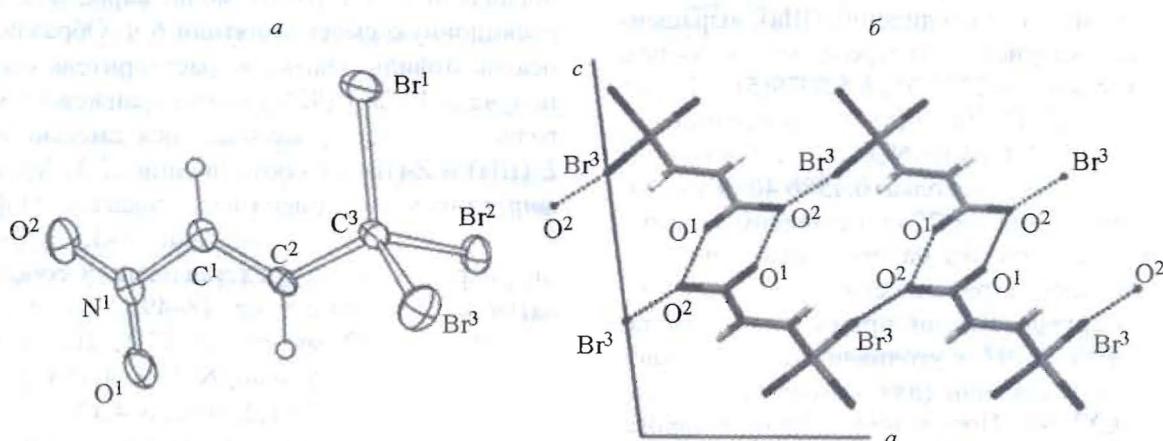


Рис. 3. Общий вид молекулы (a) и фрагмент кристаллической упаковки (б) соединения (IIIa).

Интересно отметить, что в Кембриджской базе структурных данных найдено всего восемь соединений, содержащих CBr_3 -группу, причем ни в одном из них она не соседствует с двойной $\text{C}=\text{C}$ связью, следовательно мы имеем первый пример структуры с таким взаимным расположением этих фрагментов.

Кристаллическая структура соединения (Ша) характеризуется наличием цепочек вдоль оси b , образованными взаимодействием NO_2 -групп: расстояние $\text{O}^1\cdots\text{O}^2$ 3.034(9), $\text{O}^1\cdots\text{N}^1$ 2.212(9), $\text{O}^1\cdots\text{C}^1$ 3.037(9) Å (при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов $\text{O}\cdots\text{O}$ 3.16, $\text{O}\cdots\text{N}$ 3.22, $\text{O}\cdots\text{C}$ 3.35 Å [26]). Цепочки уложены в слои, параллельные плоскости b , $c-a$, посредством взаимодействия NO_2 - и CBr_3 -групп с сокращенными контактами $\text{O}^2\cdots\text{Br}^3$ 2.938(6), межслоевые контакты $\text{Br}^2\cdots\text{Br}^2$ 3.611(1) (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов $\text{O}\cdots\text{Br}$ 3.45, $\text{Br}\cdots\text{Br}$ 3.74 Å [26]).

Экспериментальная часть

ИК спектры регистрировали на спектрофотометре Shimadzu IRPrestige-21 в хлороформе. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C получены на спектрометре Jeol ECX400A [399.78 (^1H), 100.525 МГц (^{13}C)] в хлороформе- d_1 . Внутренний стандарт – сигнал остаточных протонов недейтерированного растворителя.

Выделение индивидуального E -изомера осуществляли методом колоночной хроматографии на силикагеле марки Macherey-Negel (L 140/270 μ, Германия) при соотношении веществ:носитель = 1:10 (по массе), элюирующий ряд растворителей по Траппе [27].

Рентгеноструктурный анализ проводили при температуре 200(2) К на дифрактометре Bruker Карра APEX II (MoK_{α} -излучение, графитовый монокроматор, CCD-детектор, максимальный угол 2θ 60.0°). Монокристаллы соединения (Ша), выращенные из четыреххлористого углерода, моноклинные, параметры ячееки: a 6.2735(6), b 5.8979(5), c 10.641 (1) Å, β 97.389(4)°, V 390.46(6) Å³, пространственная группа $P2_1$, Z 2, $\text{C}_3\text{H}_2\text{Br}_3\text{NO}_2$, $d_{\text{выч}}$ 2.754 г/см³, μ 15.428 mm⁻¹, размер осколка 0.45×0.40×0.10 мм. Измеряли интенсивности 2245 независимых отражений. Введена поправка на поглощение по программе SADABS (трансмиссия 0.0237–0.1031). Структуру расшифровывали прямым методом по программе SHELXS-97 и уточняли в анизотропно-изотропном приближении (для атомов H) по программе SHELXL-97. Положения атомов водорода были рассчитаны геометрически, параметры атомов водорода уточняли в изотропном приближении по

модели *наездника*. Окончательные параметры уточнения wR_2 0.1129, S 1.104, 82 параметра уточнения (R 0.0436 для 1900 $F > 4\sigma$). Атомные координаты, длины связей и углы депонированы в Кембриджскую базу структурных данных (CCDC 947898).

Для получения нитроалкена (Ша, б) использовали коммерчески доступные реагенты.

1,1,1-Трибром-2-гидрокси-3-нитропропан (I). К раствору 20 г (0.067 моль) бромала в 30 мл воды при перемешивании добавляли 5.4 мл (0.1 моль) нитрометана. К реакционной смеси при нагревании (45–50°C) и перемешивании порциями добавляли 0.8 г K_2CO_3 в течение ~30 мин. Полученный раствор нейтрализовали разбавленной соляной кислотой. Образовавшийся нитроспирт отделяли в делильной воронке. Промывные воды экстрагировали хлороформом (3×25 мл) и объединяли с основной фракцией, сушили над CaCl_2 . После отгонки растворителя получали 20.85 г (91%) соединения (I) в виде бесцветного маслаобразного вещества, которое при охлаждении кристаллизовалось, т. пл. 76–78°C (т. пл. 78°C [28]).

2-Ацетокси-1,1,1-трибром-3-нитропропан (II). К 20.85 г (0.061 моль) нитроспирта (I) приливали 8.7 мл (0.122 моль) ацетилхлорида. Образовавшийся раствор подогревали на водяной бане до растворения нитроспирта и выдерживали 12 ч при комнатной температуре. Затем отгоняли избыток ацетилхлорида (~3.0 мл). Реакционную массу промывали 20 мл гексана и затем из реакционной массы отгоняли гексан и содержащийся в нем ацетилхлорид. К остатку приливали гексан (20 мл) и охлаждали смесью льда с солью. Выпавшие кристаллы отфильтровывали и получали 22.25 г (95%) соединения (II) с т. пл. 66–68°C (этанол) (т. пл. 66–67°C [7]).

3,3,3-Трибром-1-нитропропен (III). К раствору 22.25 г (0.058 моль) соединения (II) в 50 мл бензола добавляли 6.77 г (0.064 моль) карбоната натрия и реакционную смесь кипятили 6 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывали, растворитель отгоняли и получали 17.28 г (92%) темно-оранжевого маслаобразного вещества, являющегося смесью изомеров E -(Ша) и Z -(Шб) в соотношении 12:1. Хроматографированием этой смеси на силикагеле из фракции, вымываемой CCl_4 , получали E -3,3,3-трибром-1-нитропропен (Ша), представляющий собой желтоватые кристаллы с т. пл. 48–49°C {[т. пл. 50°C, т. кип. 92–95°C (2 мм рт. ст. [7])}. Найдено, %: C 11.09, 11.15; H 0.65, 0.60; N 4.31, 4.35 $\text{C}_3\text{H}_2\text{Br}_3\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 11.11, H 0.62, N 4.32.

Физико-химические исследования соединений (I, II, Ша, б) выполнены с использованием оборудо-

вания Центра коллективного пользования факультета химии Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. Рентгеноструктурный анализ монокристалла соединения (IIIa) проведен в группе рентгеноструктурного анализа Химического сервисного Центра коллективного пользования на базе Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части государственного задания.

Список литературы

- [1] Korotaev V.Yu., Barkov A.Yu., Sosnovskikh V.Ya., Slepukhin P.A., Kodess M.I. // Tetrahedron Lett. 2011. Vol. 52. N 44. P. 5764. DOI: 10.1016/j.tetlet.2011.08.109.
- [2] Korotaev V.Yu., Sosnovskikh V.Ya., Barabanov M.A., Yasnova E.S., Ezhikova M.A., Kodess M.I., Slepukhin P.A. // Tetrahedron. 2010. Vol. 66. N 6. P. 1404. DOI: 10.1016/j.tet.2009.11.094.
- [3] Берестовицкая В.М., Макаренко С.В., Бушмаринов И.С., Лысенко К.А., Смирнов А.С., Стукань Е.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2009. № 5. С. 998; Berestovitskaya V.M., Makarenko S.V., Bushmarinov I.S., Lyssenko K.A., Smirnov A.S., Stukan' E.V. // Rus. Chem. Bull. 2009. Vol. 58. N 5. P. 1023. DOI: 10.1007/s11172-009-0131-2.
- [4] Shechter H., Ley D.E., Roberson E.B. // J. Am. Chem. Soc. 1956. Vol. 78. P. 4984. DOI: 10.1021/ja01600a049.
- [5] Irving H., Fuller H.I. // J. Chem. Soc. 1948. P. 1989. DOI: 10.1039/JR9480001987.
- [6] Brower F., Burkett H. // J. Am. Chem. Soc. 1953. Vol. 75. N 5. P. 1082. DOI: 10.1021/ja01101a021.
- [7] Иванова И.С., Садыков Р.А., Петухов В.А., Гудович Л.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. № 9. С. 2144.
- [8] Bates A.N., Spencer D.M., Wain R.L. // Ann. Appl. Biol. 1963. Vol. 51. N 1. P. 153. DOI: 10.1111/j.1744-7348.1963.tb03682.x.
- [9] Bluestone H., Heights C. US Pat. 2917551 (1959) // C. A. 1959. Vol. 53. P. 22718a.
- [10] Molteni M., Volonterio A., Zanda M. // Org. Lett. 2003. Vol. 5. N 21. P. 3887. DOI: 10.1021/o10354730.
- [11] Molteni M., Bigotti S., Volonterio A., Bellucci M. C., Mazzini S., Zanda M. // Org. Biomol. Chem. 2009. Vol. 7. N 11. P. 2286. DOI: 10.1039/B901718F.
- [12] Коротаев В.Ю., Кутяшев И.Б., Барков А.Ю., Кодесс М.И., Слепухин П.А., Запевалов А.Ю. // Изв. АН. Сер. хим. 2009. Т. 58. № 9. С. 1827; Korotaev V.Yu., Kutyashev I.B., Barkov A.Yu., Kodess M.I., Slepukhin P.A., Zapevalov A.Ya. // Russ. Chem. Bull. 2009. Vol. 58. N 9. P. 1886. DOI: 10.1007/s11172-009-0257-2.
- [13] Turconi J., Lebeau L., Paris J.-M., Mioskowski C. // Tetrahedron Lett. 2006. Vol. 47. N 1. P. 121. DOI: 10.1016/j.tetlet.2005.10.116.
- [14] Слободчикова Е.К., Анисимова Н.А., Берестовицкая В.М. // ЖОХ. 2013. Т. 83. Вып. 8. С. 1402; Slobodchikova E.K., Anisimova N.A., Berestovitskaya V.M. // Russ. J. Gen. Chem. 2013. Vol. 83. N 8. P. 1631. DOI: 10.1134/S107036321308029X.
- [15] Korotaev V. Yu., Sosnovskikh V. Ya., Barkov A. Yu., Slepukhin P. A., Ezhikova M. A., Kodess M. I., Shklyav Y. V. // Tetrahedron. 2011. Vol. 67. N 45. P. 8685. DOI: 10.1016/j.tet.2011.09.049.
- [16] Korotaev V.Yu., Sosnovskikh V.Ya., Kutyashev I.B., Barkov A.Yu., Matochkina E.G., Kodess M.I. // Tetrahedron. 2008. Vol. 64. N 22. P. 5055. DOI: 10.1016/j.tet.2008.03.065.
- [17] Bigotti S., Malpezzi L., Molteni M., Mele A., Panzeri W., Zanda M. // Tetrahedron Lett. 2009. Vol. 50. N 21. P. 2540. DOI: 10.1016/j.tetlet.2009.03.059.
- [18] Balthazor T.M., Gaede B., Korte D.E., Shieh H.-S. // J. Org. Chem. 1984. Vol. 49. N 23. P. 4547. DOI: 10.1021/jo00197a049.
- [19] Анисимова Н.А., Слободчикова Е.К., Берестовицкая В.М., Кужаева А.А., Иванова М.Е., Рыбалова Т.В. // ЖОХ. 2014. Т. 84. Вып. 2. С. 249.
- [20] Ишмаева Э.А., Газизова А.А., Верещагина Я.А., Чачков Д.В., Анисимова Н.А., Макаренко С.В., Смирнов А.С., Берестовицкая В.М. // ЖОХ. 2007. Т. 77. Вып. 5. С. 798; Ishmaeva E.A., Gazizova A.A., Vereshchagina Ya.A., Chachkov D.V., Anisimova N.A., Makarenko S.V., Smirnov A.S., Berestovitskaya V.M. // Russ. J. Gen. Chem. 2007. Vol. 77. N 5. P. 894. DOI: 10.1134/S1070363207050131.
- [21] Pat. US2011/152273 (2011).
- [22] Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. 557 с.
- [23] Miller D.B., Flanagan P.W., Shechter H. // J. Org. Chem. 1976. Vol. 41. N 12. P. 2112. DOI: 10.1021/jo00874a010.
- [24] Tronchet J.M.J., Zerelli S., Bernardinelli G. // J. Carbohydr. Chem. 1999. Vol. 18. P. 343. DOI: 10.1080/07328309908544000.
- [25] Allen F.H. // Acta Crystallogr. (B). 2002. Vol. 58. P. 380. DOI: 10.1107/S0108768102003890; Bruno I.J., Cole J.C., Edgington P.R., Kessler M., Macrae C.F., McCabe P., Pearson J., Taylor R. // Acta Crystallogr. (B). 2002. Vol. 58. P. 389. DOI: 10.1107/S0108768102003324.
- [26] Rowland R.S., Taylor R. // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. P. 7384. DOI: 10.1021/jp953141.
- [27] Костиков Р.Р., Кузнецов М.С., Новиков М.С., Соколов В.В., Хлебников А.Ф. Практикум по органическому синтезу. СПб: Изд. СПбГУ, 2009. С. 257.
- [28] Chattaway F.D., Witherington P. // J. Chem. Soc. 1935. P. 1178. DOI: 10.1039/JR9350001178.