

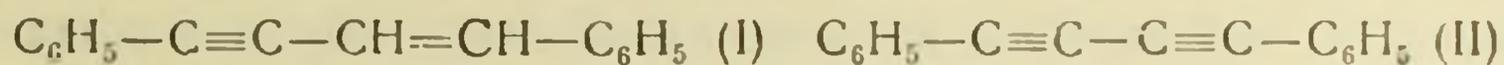
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. М. Мкрян и Н. А. Папазян

О механизме реакции получения диацетиленовых соединений
 при помощи водных растворов полухлористой меди
 и хлористого аммония

(Представлено Г. Х. Бунятяном 10 VII 1952)

При попытке димеризации фенилацетилена под действием сла-
 бо кислых водных растворов полухлористой меди и хлористого ам-
 мония Ю. С. Залькинд и Б. М. Фундылер ⁽¹⁾ вместо ожидаемого
 дифенилвинилацетилена (I) получили дифенилдиацетилен (II):



Так был открыт новый, простой каталитический способ полу-
 чения интересных с химической точки зрения соединений диацети-
 ленового ряда.

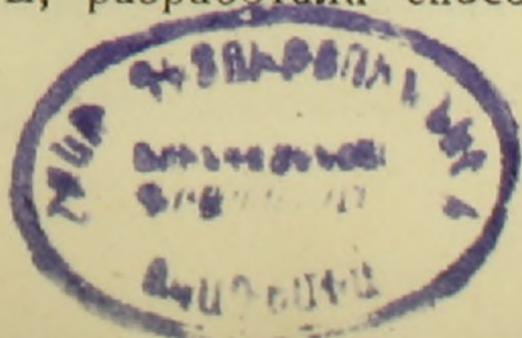
Авторы предположили, что здесь имеет место следующая ре-
 акция.



Однако так как во время опытов выделения водорода не на-
 блюдалось, авторы высказали мнение о том, что выделяющийся при
 реакции водород полностью расходуется на гидрирование части ис-
 ходного и получаемого продуктов с образованием смол. Реакция
 проводилась при наличии большого избытка катализатора—полухло-
 ристой меди (5 молей CuCl на 1 моль фенилацетилена) и в условиях
 температуры кипения смеси, в атмосфере углекислоты. Катализатор
 подкислялся соляной кислотой, причем во избежание образования
 хлорстирола процентное содержание ее не превышало 0,2%.

Работая таким образом, авторы получили дифенилдиацетилен с
 выходом 51,4%, считая на прореагировавшее количество фенилаце-
 тилена; наряду с ним образовалось 18,3% смол. Реакция останавли-
 валась несмотря на то, что больше половины (60%) фенилацетилена
 оставалось без изменения.

В дальнейшем Ю. С. Залькинд и М. А. Айзикович ⁽²⁾, исходя
 из результатов этой работы, разработали способ получения диаце-



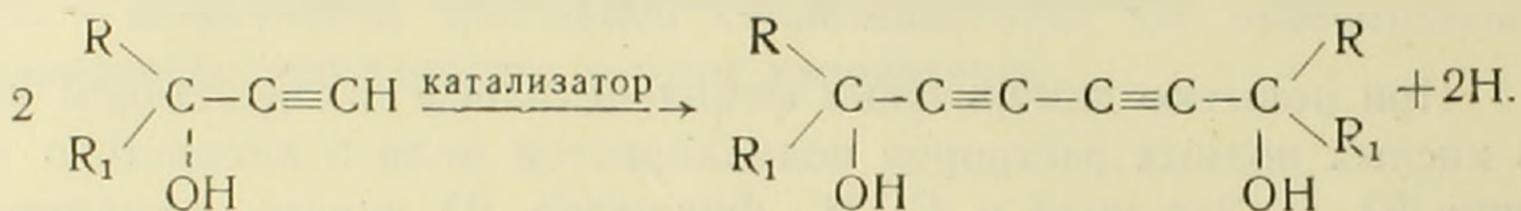
тиленовых гликолей, причем в отличие от получения дифенилди-ацетилена здесь диацетиленовые гликоли получались гладко, в весьма чистом состоянии и почти с количественными выходами.

Диацетиленовые гликоли получались в условиях несколько от-личных от условий получения дифенилди-ацетилена.

Авторы установили, что реакция идет глаже и лучше при обыкновенной температуре и механическом перемешивании при до-ступе воздуха, а еще лучше при пропускании кислорода в реак-ционную смесь.

В работе отмечается также, что подкисление катализатора яв-ляется излишним и достаточно брать весьма небольшие количества катализатора (опыты велись с небольшим количеством ацетилено-вого спирта и равным по весу количеством полухлористой меди).

Реакция образования диацетиленовых гликолей представляется аналогичной схеме образования дифенилди-ацетилена, т. е.



Ввиду того, что и здесь (как и при получении дифенилди-аце-тилена) не наблюдалось выделения свободного водорода и так как в данном случае не было и смолообразования, чем авторы могли бы объяснить отсутствие свободного водорода, Ю. С. Залькинд и М. А. Айзикович, пытаясь разрешить это противоречие, предпола-гают, что акцептором водорода является здесь кислород воздуха, доступ которого в опытах при получении диацетиленовых гликолей не был предотвращен.

Несмотря на то, что диацетиленовые гликоли, согласно данным авторов, получаютсЯ несравненно лучше только при введении кисло-рода в реакционную смесь (необходимо отметить, что в отсутствии кислорода реакция в опытах Ю. С. Залькин-да и М. А. Айзикович практически не идет, и диацетиленовые гликоли получаютсЯ в нич-тожных количествах), кислород в данной реакции остается для ав-торов в роли акцептора выделяемого по их предположению водорода.

Таким образом, Ю. С. Залькинд с сотрудниками, предлагая но-вую реакцию превращения однозамещенных ацетиленовых производ-ных (углеводородов и спиртов) в соединения диацетиленового ряда (диацетиленовые углеводороды и гликоли) в присутствии водных растворов полухлористой меди и хлористого аммония, предполагают, что образование диацетиленового производного связано с выделе-нием (вытеснением катализатором) подвижного ацетиленового водо-рода из однозамещенного производного, который в присутствии кис-лорода полностью связывается последним, а в отсутствии его рас-ходуется на гидрирование исходного и образующегося продуктов.

Приведенные в работах (1,2) косвенные доказательства возможности полного связывания кислородом предположительно выделяемого водорода или расходования водорода на гидрирование продуктов реакции мало убедительны и противоречат наблюдениям самых авторов (2), установивших полное отсутствие свободного водорода и качественный характер реакции при проведении ее в отсутствие кислорода.

При применении предложенного Ю. С. Залькиндом и сотрудниками способа получения соединений диацетиленового ряда к получению диметилдиацетилена мы натолкнулись на ряд фактов, объясняющих действительный механизм этой интересной и ценной реакции.

Учитывая то обстоятельство, что наше исходное вещество — метилацетилен — газообразно, мы работали с катализатором, соотношения компонентов которого создавали возможность поглощения метилацетилена в сравнительно больших количествах. С этой точки зрения удобным оказалось применение слабощелочного водного раствора полухлористой меди и хлористого аммония, предложенного Клебанским и сотрудниками (3) для димеризации ацетилена в винилацетилен.

В дальнейшем, по причинам указанным ниже, мы работали с катализатором без прибавления соляной кислоты.

Наши опыты получения диметилдиацетилена показали, что при действии метилацетилена на полностью восстановленный (действием порошкообразной меди или метилацетилена) катализатор в отсутствие кислорода диметилдиацетилен совершенно не образуется; такие растворы катализатора поглощают сравнительно большое количество метилацетилена с образованием комплексного соединения, которое при нагревании выше 40° полностью разлагается, выделяя в неизменном виде поглощенное количество метилацетилена.

В присутствии же воздуха или при работе с заранее окисленным на воздухе катализатором, последний превращает метилацетилен в диметилдиацетилен. Таким образом, становится ясной роль кислорода как необходимого реагента данной реакции.

Так как наши опыты показали, что проведение реакции при одновременном воздействии кислорода и метилацетилена приводит, вследствие присутствия свободного кислорода, к окислению образовавшегося диметилдиацетилена, особенно когда реакция ведется при нагревании, мы осуществили получение диметилдиацетилена при действии заранее частично окисленного катализатора в отсутствие свободного кислорода.

В этом и состояло отличие условий проведения реакции от условий, принятых авторами вышеуказанных работ (1,3). В результате этого нам удалось диметилдиацетилен получить с хорошими выходами и в чистом виде. Это вместе с тем привело нас к заключению, что реакция превращения ацетиленовых соединений в присут-

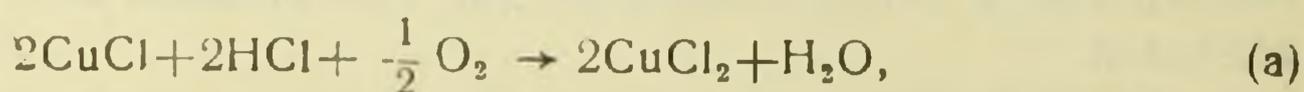
ствии водных растворов полухлористой меди и хлористого аммония в диацетиленовые производные протекает вследствие окисления части катализатора.

Так как наши наблюдения противоречили представлениям Залькинда и сотрудников о роли кислорода в данном процессе и поскольку как авторами, так и нами выделение свободного водорода обнаружено не было, нам оставалось отказаться от предложенной Залькиндром и сотрудниками схемы.

С другой стороны, установленные нами в ходе исследования факты позволили истолковать механизм этой реакции совершенно иначе.

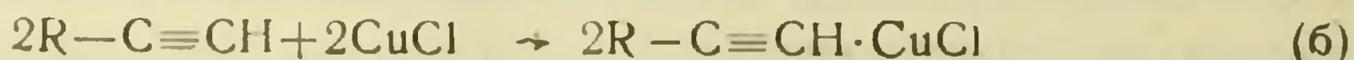
По нашему мнению при одновременном действии кислорода и однозамещенного ацетиленового производного на катализатор, представляющий водный раствор полухлористой меди и хлористого аммония, происходит одновременно следующий ряд реакций:

При действии кислорода на катализатор наличное количество полухлористой меди частично превращается в хлорную медь согласно реакции

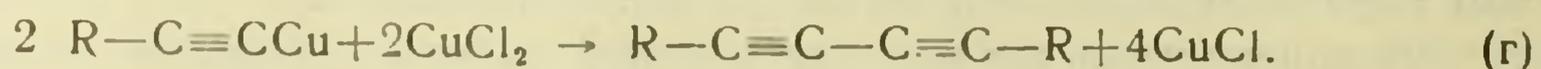


вследствие чего происходит падение кислотности катализатора.

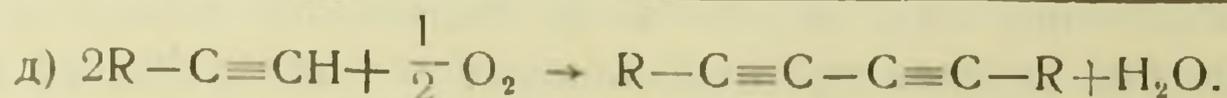
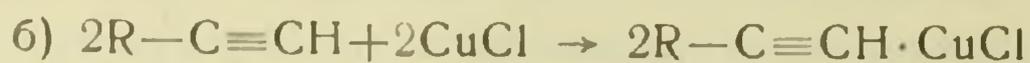
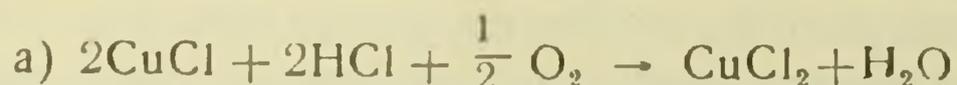
При действии ацетиленового соединения происходит обратный процесс—восстановление кислотности катализатора



и восстановление хлорной меди с образованием диацетиленового соединения:



Суммируя вышеуказанные реакции получим:



В конечном итоге, при одновременном действии кислорода (окисление) и однозамещенного ацетиленового производного (восстановление), катализатор остается без изменения, расходуются же согласно уравнению (д) кислород и однозамещенное ацетиленовое производное.

Для доказательства предложенного механизма реакции приведем установленные в ходе исследования факты, а также данные других авторов, исследовавших отдельные реакции, приведенные нами выше, как отдельные стадии суммарного процесса.

Проведение реакции ступенчато, т. е. действием на катализатор сначала кислородом, а затем однозамещенным ацетиленом (в нашем случае метилацетиленом) наглядно показывает сущность протекающего процесса.

Так, заранее окисленный катализатор (слабо кислый или без прибавки соляной кислоты), кислотность которого благодаря реакции (а) сильно снизилась, представляющий собой малоподвижную смесь растворенных в водном растворе хлористого аммония солей одновалентной и двухвалентной меди (CuCl , CuCl_2) и выпавших в осадок гидроокисей [CuOH , $\text{Cu}(\text{OH})_2$], при пропускании метилацетилена постепенно становится подвижным (гидроокиси исчезают) и из темнокоричневого превращается в золотистую прозрачную жидкость. Из этого следует, что при взаимодействии метилацетилена с катализатором происходит восстановление не только двухвалентной меди в одновалентную, но также и восстановление кислотности катализатора.

Опыты показали, что количество метилацетилена, расходуемого для полного восстановления окисленного заранее катализатора, точно соответствует количеству поглощенного катализатором кислорода, т. е. на $\frac{1}{2}$ моля кислорода расходуется 2 моля метилацетилена, что отражает суммарная реакция (д).

Если пропустить метилацетилен в подкисленный неокисленный катализатор, то образуется белое мелкокристаллическое комплексное соединение (реакция (б)), которое, как указывалось выше, при нагревании выше 40° разлагается, и метилацетилен получается полностью обратно. С неподкисленным или слабо кислым катализатором метилацетилен образует желтый осадок, который, повидимому, является смесью белого комплекса с метилацетиленидом меди.

Таким образом, образовавшийся по реакции (б) белый комплекс при падении кислотности катализатора разлагается по схеме (в). Это предположение подтверждается исследованиями Маншо с сотрудниками (⁴), показавшими, что некоторые жидкие монозамещенные ацетилены дают при действии сухой полухлористой меди соединения типа $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}\cdot\text{CuCl}$, которые при соприкосновении с водным аммиаком и даже с водой отщепляют хлористый водород и превращаются в ацетилениды меди.

Факт образования продуктов присоединения к ацетиленовым производным солей одновалентной меди в их нейтральных и слабо кислых растворах и возможность распада этих соединений на ацетилениды при разбавлении или действии щелочей, а также на исход-

ные компоненты при нагревании, является общепризнанным, и по этому вопросу имеется довольно много исследований (^{4,5}).

Что касается схемы (г), то она выражает один из старых методов получения соединений диацетиленового ряда (⁶). Осуществление реакции (г) в водном растворе хлористого аммония показало возможность ее успешного протекания в выбранных нами условиях исследуемой реакции.

С принятым механизмом реакции согласуется и тот факт, что подкисление катализатора соляной кислотой не является необходимым. При проведении процесса непрерывно, т. е. одновременным действием кислорода и метилацетилена на катализатор, слабое подкисление не препятствует реакции, а наличие большого количества кислоты задерживает процесс образования диметилдиацетилена, и при недостатке кислорода для окисления имеющегося излишка соляной кислоты, диметилдиацетилен не получается. Это понятно, т. к. образование, согласно реакции (в), медного производного ацетиленового соединения возможно только при пониженной кислотности катализатора. Предел восстановления кислотности и хлорной меди в полухлористую ограничивается возможностью протекания реакции (в), и в самом деле, при работе с катализатором сравнительно большой кислотности полное восстановление катализатора ($\text{CuCl}_2 \rightarrow \text{CuCl}$) действием метилацетилена невозможно. В результате окисления образовавшаяся благодаря излишку хлористого водорода хлорная медь остается вне цикла.

При проведении реакции одновременным воздействием однозамещенного ацетиленового соединения и кислорода на катализатор скорость образования диацетиленового производного может обуславливаться скоростью реакции (а) или (г). По нашему мнению скорость последней больше первой. Это предположение подтверждается тем, что при последовательном воздействии кислорода и метилацетилена катализатор окисляется медленнее, чем протекает в тех же условиях его восстановление. Поэтому при наличии ацетиленового соединения, катализатор остается без изменения, а при расходовании ацетиленового соединения или недостаточной подаче его, окисление катализатора наглядно.

Этот факт, по нашему мнению, и ввел в заблуждение Ю. С. Залькинда и М. А. Айзикович, т. к. авторы, работая с жидкими ацетиленовыми спиртами, избыток которых по сравнению с кислородом они всегда имели в реакционной смеси, не могли наблюдать истинной роли катализатора, не говоря уже о работе Ю. С. Залькинда и Б. М. Фундылер с фенилацетиленом, при окислении которого один из реагентов данной реакции—кислород—был искусственно исключен из реакционной смеси. Повидимому, реакция образования дифенилдиацетилена в этом случае происходила настолько, насколько был заранее окислен катализатор, а катализатор, как уже указывалось выше, брался в большем количестве.

Следует указать, что Ю. С. Залькинд и Б. М. Фундылер в своей другой работе (7) по получению замещенных дифенилдиацетиленов достигли значительно лучших выходов благодаря тому, что и в этом случае, как и при получении диацетиленовых гликолей (2), ими был применен кислород.

Хотя в нашей работе приводятся результаты экспериментов с метилацетиленом, однако, учитывая и экспериментальный материал приведенных здесь работ Ю. С. Залькинды и сотрудников, мы пришли к выводу, что предложенный нами механизм реакции является общим.

Так, наши рассуждения оправдались при получении 2,7-диметил-октадиин-3,5-диола-2,7 из метилбутинола по Залькинду и Айзикович (реакция велась с разбавленными водными растворами полухлористой меди и хлористого аммония). В настоящее время проводятся работы по проверке наших взглядов на примере фенилацетилена.

Практическим выводом и подтверждением принятого нами механизма реакции может служить разработанный нами, на примере диметилдиацетилена, видоизмененный способ получения диацетиленовых соединений, заключающийся, как уже указывалось выше, во взаимодействии ацетиленового соединения с заранее окисленным катализатором.

Этим способом удалось получить диметилдиацетилен с выходом около 90% теории.

Таким образом, в отличие от предложенного способа Залькинды и Айзикович диацетиленовое производное по нашему способу получается в отсутствие свободного кислорода. Этому факту мы придаем большое значение, так как большинство диацетиленовых соединений, особенно углеводороды, чувствительны к кислороду.

Применение сравнительно концентрированных растворов имеет особое значение только при работе с газообразными ацетиленовыми углеводородами, так как именно эти растворы способны поглощать сравнительно большие количества исходного газообразного углеводорода и создавать необходимые для эффективного протекания реакции концентрации этих веществ. При работе с жидкими однозамещенными ацетиленовыми производными можно пользоваться рецептами катализатора, указанными в работе Ю. С. Залькинды и М. А. Айзикович.

Экспериментальная часть. Получение диметилдиацетилена. В литровую колбу с тубусом помещался катализатор следующего состава: 250 г полухлористой меди, 144 г хлористого аммония, 250 г воды. Содержимое колбы взбалтывалось, при одновременном нагревании на водяной бане (температура бани 70—80°) до практического растворения компонентов. При этом образовывался раствор темно-коричневого цвета с ничтожным количеством серого осадка. Через вставленную в тубус колбы стеклянную трубку через водяной счетчик подавался кислород. Реакционная колба при этом нагревалась

на водяной бане, температура которой поддерживалась в пределах 40—50°. После продувания системы кислородом отводная трубка с помощью зажима закрывалась и продолжалась подача кислорода для поглощения; количество поглощенного кислорода узнавалось по привесу колбы. В течение 10—12 часов поглощалось 10—15 г кислорода (поглощение кислорода при обыкновенной температуре идет медленнее). После частичного окисления катализатор загустевает вследствие осаждения серо-зеленого объемистого осадка гидроокисей меди. В тех же условиях в окисленный катализатор подавался метилацетилен. Поглощение шло довольно интенсивно (5—6 л в час), причем интенсивность его постепенно усиливалась. В ходе поглощения катализатор становился более подвижным и светлым (происходило появление большого количества серой кристаллической массы). Метилацетилен подавался с расчетом на поглощенное количество кислорода (на 1 моль кислорода 4 моля метилацетилена) или почти до полного восстановления катализатора.

Реакционная смесь оставлялась на ночь. На следующий день колба при помощи коленчатой трубки соединялась с широким холодильником и приемником и нагревалась на масляной бане (температура которой 130—145°) до полной отгонки продуктов реакции. Образовавшийся диметилдиацетилен сублимировался, осаждаясь на стенках холодильника в виде белых кристаллов (т. пл. 64°). Катализатор после прибавления к нему количества воды, равного отогнанному, сохранялся для повторного использования. Выход диметилдиацетилена колеблется около 90% теории.

Результаты одного из опытов следующие: количество поглощенного кислорода—15,2 г, метилацетилена—72,8 г. После перегонки на масляной бане получено кристаллического диметилдиацетилена 64,2 г, что составляет 90,4% теоретического выхода.

Во избежание окисления кислородом воздуха, диметилдиацетилен хранился в метиловом спирте.

Действие метилацетилена на восстановленный, подкисленный катализатор в отсутствие кислорода. Катализатор готовился по рецепту, описанному в работе по получению дивинилацетилена (8).

В литровую круглодонную, двухтубусную колбу, снабженную термометром и резиновой трубкой с зажимом, бралось 250 г полухлористой меди, 97,5 г хлористого аммония, 25 г порошкообразной металлической меди, 10 г 36,31% (d=1,184) соляной кислоты и 106 мл воды. Темнокоричневая реакционная смесь, время от времени взбалтываемая, нагревалась в закрытой колбе на водяной бане в течение 42 часов до превращения катализатора в жидкость светло-золотистого цвета. Катализатор в реакционной колбе взвешивался, и затем через трубку в колбу впускался метилацетилен, пропускаемый предварительно через раствор гидросульфита натрия. При этом наблюдалось разогревание смеси до 30—40°. При открытии зажима в колбе обнаруживался сильный вакуум. По мере поглощения

метилацетилен катализатор загустевал, принимая светложелтую окраску. После поглощения 23 г метилацетилена подача его, во избежание закупорки, была прекращена. После стояния в течение нескольких дней, реакционная смесь разгонялась на масляной бане.

Для устранения вакуума в колбу предварительно подавался метилацетилен. Затем и колба через обратный холодильник присоединялась к газгольдеру. При достижении температуры в $40-50^\circ$ начиналось обильное выделение газа (метилацетилен). Постепенно температура масляной бани повышалась до 135° и при этом катализатор приобретал вид прозрачной жидкости золотистого цвета. Нагревание прекращалось после прекращения выделения газа; почти весь метилацетилен получался обратно. По охлаждении катализатора ниже 40° выделившийся метилацетилен снова поглощался катализатором с образованием светложелтого почти белого комплекса.

Результаты опыта показывают, что в отсутствие кислорода образование диметилдиацетилен не имеет места.

Проверка получения диметилдиацетилен действием хлорной меди на метилацетиленид меди в условиях изучаемой реакции. В круглодонную колбу помещался водный раствор хлористого аммония (29 г NH_4Cl в 45 г воды), к нему добавлялось 13 г высушенного в вакууме ацетиленид меди, а затем 21 г дигидрата хлорной меди. Реакционная колба закрывалась и содержимое колбы взбалтывалось в течение 1—2 часов почти до полного восстановления хлорной меди (жидкость становилась коричнево-золотистой). При этом наблюдалось также образование кристаллов диметилдиацетилен. Реакционная смесь в закрытом состоянии оставлялась на ночь, а на следующий день подвергалась разгонке на масляной бане с целью выделения образовавшегося диметилдиацетилен. Полученный диметилдиацетилен сублимировался, осаждаясь на стенках холодильника. Всего выделено 3,9 г вещества с т. пл. 64° , что соответствует 79,4% выхода.

Выводы. 1. На примере диметилдиацетилен изучена реакция образования соединений диацетиленового ряда действием кислорода на однозамещенные ацетиленовые производные, в присутствии водных растворов полухлористой меди и хлористого аммония.

2. Критически разобраны взгляды Ю. С. Залькинда и сотрудников на вышеуказанную реакцию образования диацетиленовых соединений и показано их несоответствие истинному механизму исследованной реакции.

3. Предложен новый механизм изученной реакции, согласно которому образование диацетиленового соединения является результатом взаимодействия ацетиленового производного с частично окисленным катализатором, т. е. поочередно идущих реакций окисления катализатора при действии кислорода и восстановления его при действии ацетиленового производного.

4. Разработан способ получения диметилдиацетиленна действием метилацетиленна на заранее окисленный катализатор, т. е. в отличие от способа предложенного Залькиндом и Айзикович диацетиленовое производное по нашему способу получается в отсутствии свободного кислорода. Так как большинство диацетиленовых соединений, особенно углеводороды, чувствительны к кислороду, данный факт приобретает особое значение.

Химический институт
Академии наук Армянской ССР

Գ. Մ. ՍԿՐՅԱՆ ԵՎ Ն. Ն. ՓԱՓԱՉՅԱՆ

Պղնձի մոնոքլորիդի և ամոնիումի քլորիդի ջրային լուծույթների օգնությամբ դիացետիլենային միացությունների ստացման ուսուցիչային մեխանիզմի մասին

1. Դիմիթելիդիացետիլենի օրինակի վրա ուսումնասիրված է պղնձի մոնոքլորիդի և ամոնիումի քլորիդի ջրային լուծույթների ներկայությամբ մեկ փոխարինված ացետիլենային ածանցյալների վրա թթվածնի ներգործությամբ դիացետիլենային շարքի միացությունների առաջացման ուսուցիչային:

2. Քննարկված են Յու. Ս. Ջալիկինյի և աշխատակիցների հայացքները վերը նշված դիացետիլենային միացությունների ստացման ուսուցիչային վերաբերյալ և ցույց է տրված այդ հայացքների անհամապատասխան լինելը հետազոտվող ուսուցիչային իսկական ընթացքին: Հիշյալ հեղինակները գտնում են, որ դիացետիլենային միացությունների առաջացումը նշված կատալիզատորի ազդեցությամբ պայմանավորված է ազատ ջրածնի անջատմամբ, որը թթվածնի առկայության դեպքում լրիվ կապվում է վերջինիս հետ, իսկ նրա բացակայության դեպքում ծախսվում է ելանյութի և ստացված պրոդուկտների հիդրման վրա:

3. Ուսումնասիրող ուսուցիչային համար առաջարկված է նոր մեխանիզմ, ըստ որի դիացետիլենային միացության առաջացումը հանդիսանում է հետևանք հաջորդաբար տեղի ունեցող կատալիզատորի օքսիդացման (թթվածնի ազդեցությամբ) և նրա վերականգնման (ացետիլենային միացության ազդեցությամբ):

4. Մշակված է դիմեթիլիդիացետիլենի ստացման եղանակ: Ի տարբերություն Ջալիկինյի և աշխատակիցների առաջարկած եղանակի, դիացետիլենային միացությունը մեր եղանակով ստացվում է ազատ թթվածնի բացակայության պայմաններում (մեթիլացետիլենի ներգործությամբ նախօրոք օքսիդացրած կատալիզատորի վրա): Այս փաստը հատուկ նշանակություն է ստանում, քանի որ դիացետիլենային միացությունների մեծ մասը հատկապես ածխաջրածինները, զգալուն են թթվածնի նկատմամբ:

ЛИТЕРАТУРА — Գ Ր Ա Կ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

¹ Ю. С. Залькинд, Б. М. Фундылер, ЖОХ, **6**, 530 (1936); см., также Вег., **69**, 128 (1936). ² Ю. С. Залькинд, М. А. Айзикович, ЖОХ **7**, 227 (1937). ³ А. Л. Клебанский, Л. Г. Цюрих, И. М. Долгопольский, Известия АН СССР **7**, 189 (1935). ⁴ Маншо, Уайтнерс, Олтродж, Апп. **387**, 257 (1912). ⁵ Бертелло, Апп. Chim. phys. **14**, **9**, 385 (1866); **17**, **23**, 32 (1901); Шавастелон, Compt. rend., **126**, 1810 (1898); **127**, 68 (1898); **130**, 1634 (1900); **131**, 48 (1900); **132**, 1489 (1901); Л. Г. Цюрих, А. А. Гинзбург, ЖОХ, **5**, 1468 (1935). ⁶ Нойес, Тюккер, Am. Chem. J., **19**, 123 (1897); Штраус, Коллек, Вег. **59**, 1664 (1926). ⁷ Ю. С. Залькинд, Б. М. Фундылер, ЖОХ **9**, 1725 (1939). ⁸ Ньюлэнд, Калкотт, Даунинг, Картер, J. Am. Chem. Soc., **53**, 4197 (1931).