

Zuordnung der ^1H -NMR-Spektren von Depsiden, Depsidonen, Depsonen und Dibenzofuranen aus Flechten durch NOE-Differenzspektroskopie

Assignment of ^1H NMR Spectra of Depsides, Depsidones, Depsones and Dibenzofurans from Lichens by NOE Difference Spectroscopy

Jasmin Jakupovic

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, D-1000 Berlin 12

Siegfried Huneck*

Institut für Biochemie der Pflanzen der Akademie der Wissenschaften der DDR, Weinberg, DDR-4050 Halle/Saale

Z. Naturforsch. **44b**, 1117–1123 (1989); eingegangen am 10. April 1989

Lichens, Depsides, Depsidones, Depsones, Dibenzofurans, ^1H NOE Difference Spectroscopy

The ^1H NMR spectra of the following lichen substances have been correlated by NOE difference spectroscopy: atranorin, barbatic acid, diffractaic acid, nephroarctin, perlatolic acid, planaic acid methyl ester, pseudocyphellarin A, sphaerophorin (depsides), hypoprotocetraric acid, lobaric acid, pannarin, physodalic acid, psoromic acid, stictic acid (depsidones), picrolichenic acid (depsone), di-O-methyl-pannaric acid dimethylester, pannaric acid, porphyritic acid, schizopeltic acid, strepsilin, and usnic acid (dibenzofurans).

Einführung

Die Flechtenstoffe Atranorin (**1**), Barbatinsäure (**2**), Diffractasäure (**3**), Nephroarctin (**4**), Pseudocyphellarin A (**5**), Perlatolsäure (**6**), Planasäuremethylester (**7**), Sphaerophorin (**8**), Hypoprotocetrarsäure (**9**), Lobarsäure (**10**), Pannarin (**11**), Physodalsäure (**12**), Psoromsäure (**13**), Stictinsäure (**14**), Picrolicheninsäure (**15**), Pannarsäure (**16**), Porphyrisäure (**18**), Schizopeltsäure (**19**), Strepsilin (**20**) und (+)-Usninsäure (**21**) sind strukturell seit langem bekannt [1] und ihre ^1H -NMR-Daten wurden ebenfalls publiziert [2]. Trotzdem blieb die endgültige Zuordnung der Signale der Methyl- und Methoxyl-Gruppen sowie der aromatischen Protonen offen. Wir haben nun die Signale in den ^1H -NMR-Spektren der genannten Verbindungen mittels NOE-Differenzspektroskopie festgelegt und berichten darüber nachstehend.

Material und Methoden

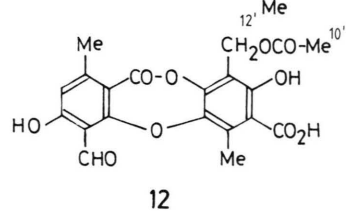
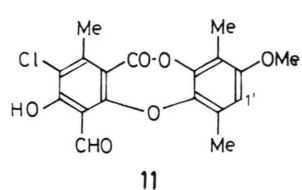
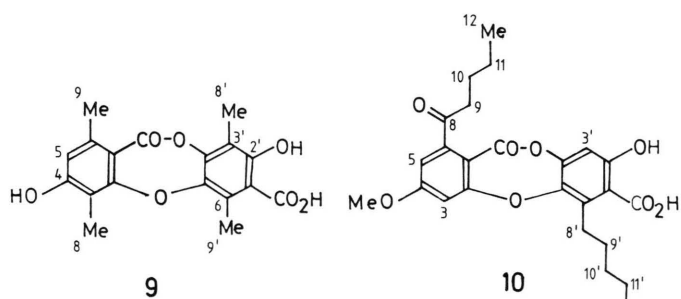
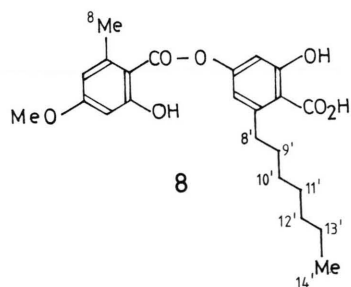
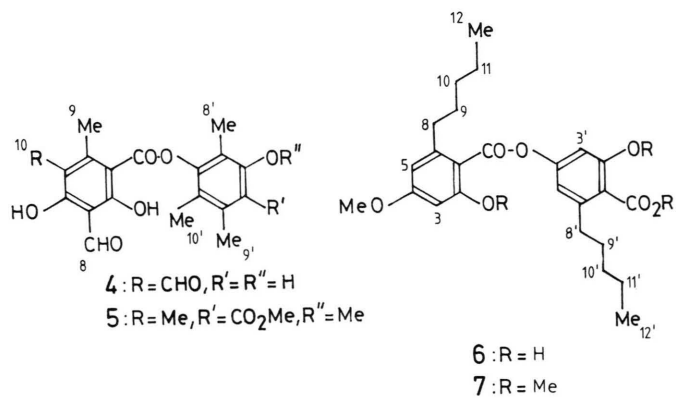
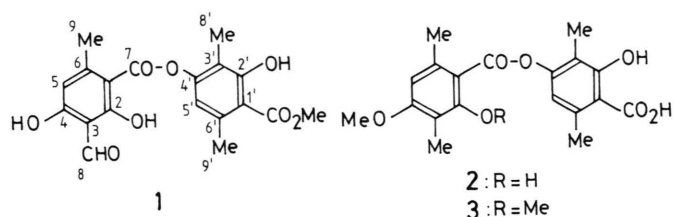
Die hier untersuchten Flechtenstoffe stammen aus der Sammlung von S. H. bzw. wurden aus *Lepraria membranacea* (Pannarsäure) und *Lecanora kukunorensis* (Hypoprotocetrarsäure) isoliert.

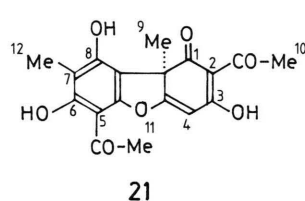
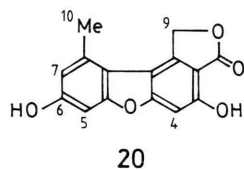
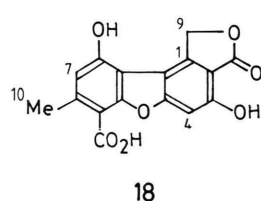
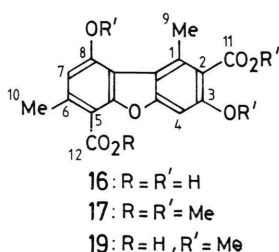
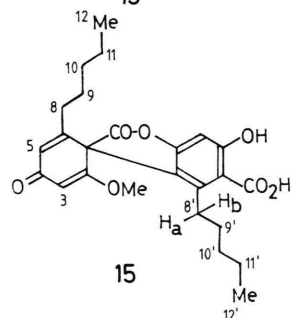
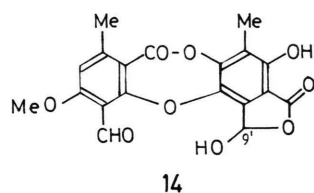
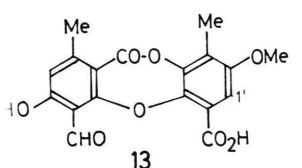
Für die Aufnahme von NOE-Differenz-Spektren wurden bei jeder eingestrahlen Frequenz bis zu 1600 Scans addiert (in Cyclen von 16 Scans), die FIDs anschließend subtrahiert (on-off-Resonanz) und das Differenz-FID fouriertransformiert. Vor jeder Aufnahme wurden vier Dummy-scans vorweggepulst. Die Entkopplungsleistung war sehr klein (40–55 dB Abschwächung, 0,2 W). Die Spektren wurden mit Bruker-Geräten bei 270 bzw. 400 MHz unter folgenden Bedingungen aufgenommen: Relaxationszeit $D_1 = 1$ sec, NOE-Aufbauzeit $D_2 = 2$ sec, Acquisitionszeit $AQ = 2–3$ sec, Pulsbreite $PW = 2\mu\text{sec} \approx 30^\circ$.

Die hier untersuchten Moleküle haben relativ kleine Molekulargewichte ($MG < 1000$) und geben daher in der Regel positive Nuclear Overhauser Effekte (NOEs), jedoch können durch Benutzung von viskosen Lösungsmitteln und Erhöhung der Arbeitsfrequenz aus positiven negative NOEs werden (z.B. Sphaerophorin bei 270 bzw. 400 MHz). In besonders ungünstigen Fällen sind dann keine NOEs zu beobachten. Aus diesem Grund sind negative Schlußfolgerungen aufgrund fehlender NOEs nicht zulässig.

Da die Intensitätszunahme von den experimentellen Bedingungen abhängig ist und daher nur qualitativen Aussagewert hat, wurde auf prozentuale Angaben verzichtet. Bei Verbindungen mit C_5 - und C_7 -Seitenketten wurden die NOEs der Benzylprotonen zu den 3 bzw. 5 folgenden $-\text{CH}_2$ -Gruppen nicht mehr ausgewertet.

* Sonderdruckanforderungen an Dr. S. Huneck.





Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse sind in Tab. I zusammengefaßt.

Betrachtet man das Molekülmodell vom Atranorin, so zeigt sich, daß bei Rotation um die Depsid-CO–O-Bindung die Methylgruppen 9 und 8' nahekommen und so den beobachteten NOE erklären. Wie die Molekülmodelle zeigen und die Röntgenanalysen bestätigen (z. B. [3]) sind in Depsidonen die Ebenen der aromatischen Ringe S und A um etwa 105° abgewinkelt. Dadurch kommen z. B. bei der Hypoprotocetrarsäure die Methylgruppen 8 und 9' so nahe, daß ein NOE beobachtet wird.

In mehreren Fällen waren die OH-Signale nicht zu sehen. Um dennoch die NOEs zu erhalten, wurde in das H₂O-Signal eingestrahlt und durch den schnellen H₂O–OH-Austausch die Intensitätszunahme beobachtet. Auf diese Weise wurden NOEs bei Perlatoinsäure, Pseudocyphellarin A, Hypoprotocetrarsäure, Stictinsäure und Picrolicheninsäure erhalten. Bei dicht aneinanderliegenden Signalen war keine 100-prozentige Selektivität möglich.

Wie ein Vergleich der chemischen Verschiebungen der Protonensignale an den C-Atomen 5 bzw. 5' bei den Depsiden 1, 2, 3, 6, 7 und 8 zeigt, liegen die 5-H-Signale durchweg bei höherem Feld: Tab. II.

Sargent und Stransky [4] beobachteten in einem Doppelresonanzexperiment bei Schizopeltsäure, daß Einstrahlungen bei 6,68 und 7,05 ppm die Methylgruppensignale verschärfen und ordneten das Signal bei 6,68 dem 7-H und das Signal bei 7,05 dem 4-H zu. In einem ähnlichen Experiment fand Sargent [5] bei Di-O-methylporphyrilsäuremethylester bei Einstrahlungen bei 2,59 und 5,56 ppm eine Verschär-

Tab. I. Chemische Verschiebungen und NOEs der Protonen in den Flechtenstoffen 1–21.

Atranorin (1) (400 MHz, CDCl ₃)										
Position	2	3	4	5	9	7'	2'	8'	5'	9'
Proton	OH	CHO	OH	H	Me	CO ₂ Me	OH	Me	H	Me
	12,51	10,36	12,56	6,40	2,69	3,99	11,96	2,09	6,51	2,55
NOE zu Position	8	2, 4	3, 5	4, 6	5, 3'	2'	8'	2', 9	2, 9'	5', 7'
Barbatsinsäure (2) (270 MHz, DMSO-d ₆)										
Position	2	4	5	8	9	5'	8'	9'		
Proton	OH	OMe	H	Me	Me	H	Me	Me		
	10,73	3,85	6,58	1,99	2,55	6,68	1,98	2,46		
NOE zu Position	8	2, 5, 8	4, 9	2, 4	5	9'		5'		
DiffRACTsäure (3) (270 MHz, DMSO-d ₆)										
Position	2	4	5	8	9	2'	5'	8'	9'	
Proton	OMe	OMe	H	Me	Me	OH	H	Me	Me	
	3,85	3,87	6,54	2,16	2,47	11,7	6,62	2,18	2,61	
NOE zu Position	8	5, 8	4, 9	2, 4	5	8	9'	2		

Tab. I. (Fortsetzung).

Nephroarctin (4) (400 MHz, DMSO-d ₆)									
Position	8	9	10	1'	2'	8'	9'	10'	
Proton	CHO	Me	CHO	H	OMe	Me	Me	Me	
	10,24	2,71	10,20	6,79	3,78	2,05	2,28	2,08	
NOE zu Position		10, 8', 10'	9	2', 9'	1'		1'	9, 9'	
Pseudocypheharin A (5) (270 MHz, DMSO-d ₆)									
Position	2	4	8	9	10	2'	7'	8'	9'
Proton	OH	OH	CHO	Me	Me	OH	CO ₂ Me	Me	Me
			10,25	2,38	2,08		3,82	2,05	2,13
NOE zu Position	8	8, 10							2,05
Perlatolsäure (6) (270 MHz, DMSO-d ₆)									
Position	2	3	4	5	8	9	10, 11	12	
Proton	OH	H	OMe	H	CH ₂	CH ₂	CH ₂	Me	
		6,35	3,73	6,35	2,62	1,53	1,27	0,84	
NOE zu Position	3	4	3, 5	7	5				
Position	1'	2'	3'	5'	8'	9'	10', 11'	12'	
Proton	CO ₂ H	OH	H	H	CH ₂	CH ₂	CH ₂	Me	
			6,57	6,48	2,58	1,53	1,27	0,83	
NOE zu Position		3'		7'	5'				
Planasäuremethylester (7) (270 MHz, CDCl ₃)									
Position	2	3	4	5	8	9	10, 11	12	
Proton	OMe	H	OMe	H	CH ₂	CH ₂	CH ₂	Me	
	3,87	6,37	3,85	6,39	2,70	1,55–1,70	1,35	0,90	
NOE zu Position	3		3, 5		5				
Position	1'	2'	3'	5'	8'	9'	10', 11'	12'	
Proton	CO ₂ Me	OMe	H	H	CH ₂	CH ₂	CH ₂	Me	
	3,91	3,83	6,65	6,70	2,57	1,55–1,70	1,35	0,90	
NOE zu Position	7'	3'			1', 5'				
Sphaerophorin (8) (270 MHz, DMSO-d ₆)									
Position	3	4	5	8	2'	3'	5'	8'	9'–12'
Proton	H	OMe	H	OMe	OH	H	H	CH ₂	CH ₂
	6,36	3,74	6,38	2,37	10,44	6,61	6,56	2,61	1,15–1,30
NOE zu Position	4	3, 5	4, 6	5		2'	8'		
Position	13'	14'							
Proton	CH ₂	Me							
NOE zu Position	1,45–1,55	0,83							
Hypoprotocetrarsäure (9) (270 und 400 MHz, DMSO-d ₆)									
Position	4	5	8	9	2'	8'	9'		
Proton	OH	H	Me	Me	OH	Me	Me		
		6,62	2,21	2,29		2,11	2,50		
NOE zu Position	3, 5	6	9'	5	8'		8		
Lobarsäure (10) (400 MHz, CDCl ₃)									
Position	3	4	5	9	10	11	12		
Proton	H	OMe	H	CH ₂	CH ₂	CH ₂	Me		
	6,74	3,90	6,75	2,84	1,73	1,41	0,95		
NOE zu Position		3, 5		5					
Position	2'	3'	8'	9'	10'	11'	12'		
Proton	OH	H	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	Me		
	11,03	6,77	3,10	1,73	1,54	1,45	0,95		
NOE zu Position			3						
Pannarin (11) (270 MHz, CDCl ₃)									
Position	4	8	9	1'	2'	8'	9'		
Proton	OH	CHO	Me	H	OMe	Me	Me		
	12,80	10,70	2,59	6,46	3,81	2,22	2,38		
NOE zu Position	3	4, 9'		2', 9'	1', 8'	2'	8, 1'		

Tab. I. (Fortsetzung).

Physodalsäure (12) (400 MHz, DMSO-d ₆ -CDCl ₃)							
Position	5	8	9	8'	9'	10'	
Proton	H	CHO	Me	CH ₂	Me	OCOMe	
	6,26	10,23	2,08	4,76	2,18	1,52	
NOE zu Position	8	9'	5, 10'		8		
Psoromsäure (13) (270 MHz, DMSO-d ₆)							
Position	4	5	8	9	1'	2'	8'
Proton	OH	H	CHO	Me	H	OMe	Me
		6,84	10,42	2,44	7,08	3,82	2,18
NOE zu Position	5, 8	9		5	2'	1', 8'	2'
Stictinsäure (14) (270 MHz, DMSO-d ₆)							
Position	4	5	8	9	2'	8'	9'
Proton	OMe	H	CHO	Me	OH	Me	CHOH
	3,91	7,10	10,46	2,49	8,22	2,19	6,61
NOE zu Position	5, 8	4, 9	9'		9, 8', 9'		8
Picrolicheninsäure (15) (270 MHz, DMSO-d ₆)							
Position	2	3	5	8	9	10, 11	12
Proton	OMe	H	H	CH ₂	CH ₂	CH ₂	Me
	3,64	5,92	6,31	1,79	1,34	1,11	0,75
NOE zu Position	3	2	8, 9				
Position	3'	8' _a	8' _b	9'	10', 11'	12'	
Proton	H	H	H	CH ₂	CH ₂	Me	
	6,76	2,39	2,14	1,34	1,11	0,78	
NOE zu Position		8' _b	8' _a				
Pannarsäure (16) (400 MHz, DMSO-d ₆ , Aceton-d ₆)							
Position	4	7	9	10			
Proton	H	H	Me	Me			
	6,64	6,89	2,83	2,45 (DMSO-d ₆)			
	6,77	6,92	3,25	2,54 (Aceton-d ₆)			
NOE zu Position		10	7				
Di-O-methylpannarsäuredimethylester (17) (270 MHz, CDCl ₃)							
Position	3	4	7	8	9	10	11
Proton	OMe	H	H	OMe	Me	Me	CO ₂ Me
	3,89	7,02	6,64	4,00	2,80	2,65	3,96
NOE zu Position	4	3	8, 10	7, 9	8, 11	7, 12	9
							10
Porphyrlsäure (18) (400 MHz, DMSO-d ₆)							
Position		4	7	9	10		
Proton		H	H	CH ₂	Me		
		7,08	6,65	5,62	2,50		
NOE zu Proton				7			
Schizopeltsäure (19) (270 MHz, DMSO-d ₆ , CDCl ₃)							
Position	3	4	7	8	9	10	11
Proton	OMe	H	H	OMe	Me	Me	CO ₂ Me
	3,82	7,33	6,87	3,83	2,68	2,55	3,97 (DMSO-d ₆)
	3,90	7,06	6,68	3,97	2,80	2,76	4,03 (CDCl ₃)
NOE zu Position		3	8, 10		8		
Strepsilin (20) (270 MHz, DMSO-d ₆)							
Position	3	4	5	6	7	9	10
Proton	OH	H	H	OH	H	CH ₂	Me
	3,35	7,04	6,82	3,35	6,62	5,82	2,63
NOE zu Position	4	5	4, 6	5, 7	10	10	7, 9
(+)–Usninsäure (21) (400 MHz, CDCl ₃)							
Position	3	4	6	8	9	10	11
Proton	OH	H	OH	OH	Me	COMe	COMe
	18,84	5,92	13,31	11,02	1,75	2,66	2,67
NOE zu Position	4, 10	3, 11	11, 12	9, 10, 12	4, 8	3, 11	4, 6
							6, 8

Tab. II. Vergleich der chemischen Verschiebungen der 5- und 5'-Protonen in den Depsiden 1, 2, 3, 6, 7 und 8.

Depsid	Chemische Verschiebung		
	5-H	5'-H	$\delta\text{-}5' - \delta\text{-}5$
1	6,40	6,51	+0,11
2	6,58	6,68	+0,10
3	6,54	6,62	+0,08
6	6,35	6,48	+0,13
7	6,39	6,70	+0,31
8	6,38	6,56	+0,18

fung der Protonensignale am C-4 bei 7,43 bzw. am C-7 bei 6,92 ppm. Unsere Messungen bestätigen diese Befunde ebenso wie die Signalzuordnungen bei der Usninsäure von Taguchi und Shibata [6], Takani und Takahashi [7], Takahashi und Tanaka [8] und Kutney *et al.* [9]: Tab. III.

Experimentelles

Aufarbeitung von *Lepraria membranacea auct.*

Die gemahlene lufttrockene Flechte (35 g, Harz, in der Nähe von Wippra, leg. et det. S. Huneck, Juni 1975) wurde 24 h mit Ether extrahiert, der im Extrakt ausgeschiedene Anteil mit CHCl_3 gewaschen und 2× aus Aceton- H_2O umkristallisiert: 0,35 g (1%) Pannarsäure in gelblichen Nadelchen vom Schmp. 250–252 °C (Z.). Åkermark *et al.* [10] geben den Schmp. 243–245 °C an.

IR (KBr): 744, 754, 810, 850, 1000, 1100, 1160, 1252, 1390, 1444, 1590, 1642, 3150, 3400 cm^{-1} . UV (λ_{max} , MeOH, $\log \epsilon$): 252 (4,27), 316 (3,62); (λ_{max} , MeOH + NaOH, $\log \epsilon$): 209 (4,21), 247 (4,31), 320 (4,31); (λ_{max} , MeOH + AlCl_3 , $\log \epsilon$): 210 (4,12), 258 (4,29), 282 (4,12), 316 nm (3,81). – MS, m/z 316 (13%, M^+), 298 (43), 272 (100), 254 (79), 228 (97), 198 (37), 114 (26).

Pannarsäuredimethylester: Aus Pannarsäure in Aceton mit einer etherischen Diazomethanlösung in 1 min bei 0 °C; aus Methanol Prismen vom Schmp. 255–256 °C; nach [10] Schmp. 254–255 °C.

Diacetylpannarsäure: Aus Pannarsäure mit $\text{Ac}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ in 48 h bei 20 °C; nach üblicher Auf-

arbeitung und Kristallisation aus MeOH Prismen vom Schmp. 221–222 °C (Z.). Nach [10] Schmp. 240 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CD_3OD): 2,29, 2,39 (2×3H, 2×s, 2×–OAc), 2,58 (3H, s, 10-Me), 2,80 (3H, s, 9-Me), 7,01 (1H, s, 4-H), 7,36 (1H, s, 7-H).

Di-O-methylpannarsäuredimethylester: Aus Pannarsäure in Aceton:MeOH = 10:1 und überschüssigem Diazomethan in 2 Tagen bei 20 °C und Chromatographie über Al_2O_3 (II, neutral): aus CHCl_3 –MeOH Nadelchen vom Schmp. 164–166 °C; nach [10] Schmp. 166–168 °C.

Pannarol: Durch langsame Destillation von Pannarsäure im Kugelrohr im Wasserstrahlpumpenvakuum und Chromatographie über Al_2O_3 (II, neutral): aus MeOH– H_2O Nadelchen vom Schmp. 170–172 °C; nach [10] Schmp. 184–185 °C.

Entmethylierung von Schizopeltsäure: Schizopeltsäure (0,8 g) wird in wasserfreiem CH_2Cl_2 (50 ml) gelöst, bei –15 °C mit einer Lösung von Bortribromid (3 ml) in CH_2Cl_2 (10 ml) versetzt, der Ansatz nach 30 min 24 h bei 20 °C aufbewahrt und dann *in vacuo* eingedampft. Der Rückstand wird mit Eis zersetzt, das resultierende Produkt abgesaugt, mit H_2O gewaschen, getrocknet und aus MeOH umkristallisiert: Pannarsäure in Nadelchen vom Schmp. 240–242 °C (Z.).

Aufarbeitung von *Lecanora kukunorensis* H. Magn.

Die gemahlene lufttrockene Flechte (20 g, Mongolische Volksrepublik, Ömnöobi Aimak, Mittlerer Gurban Saichan, 1800 m, leg. et det. S. Huneck, Juni 1988) wurde 10 h mit Ether extrahiert, der Extrakt eingedampft, der Rückstand mit CHCl_3 (10 ml) erwärmt, abfiltriert und 2× aus Aceton- H_2O umkristallisiert: 0,03 g (0,15%) Hypoprotocetrarsäure in Nadelchen vom Schmp. 250–252 °C (Z., Gasentw.).

MS, m/z 344 (38%, M^+), 326 (16), 300 (100), 298 (36), 285 (20), 271 (30), 258 (20), 244 (58), 243 (36), 231 (16), 229 (28), 217 (16), 216 (54), 215 (21), 165 (36), 149 (10), 136 (24), 120 (12), 107 (9). Der in CHCl_3 lösliche Anteil wurde in Benzen über Kieselgel chromatographiert und lieferte nach Kristallisation aus CHCl_3 –MeOH (+)-Usninsäure in gelben Prismen vom Schmp. 202–203 °C und $[\alpha]_{\text{D}}^{24} +489$ (CHCl_3 , c 0,82).

3-OH	4-H	6-OH	8-OH	9-Me	10-COMe	11-COMe	12-Me	Lit.
18,84	5,98	13,29	11,03	1,75	2,68	2,68	2,10	[6]
18,8		13,3	11,0					[7]
18,8	6,0	13,3	11,0	1,8	2,7	2,7	2,2	[8]
18,83	5,96	13,31	11,01	1,76	2,70	2,70	2,10	[9]

Tab. III. Vergleich der chemischen Verschiebungen der Protonen in Usninsäure nach verschiedenen Autoren.

Hypoprotocetrarsäuremethylester: Aus Hypoprotocetrarsäure in Aceton mit Diazomethan in 1 min bei 0 °C; aus CHCl₃–MeOH dünne Nadelchen vom Schmp. 260–262 °C.

¹H-NMR (270 MHz, DMSO-d₆-CDCl₃): 2,20 (3H, s, 8'-Me), 2,28 (3H, s, 8-Me), 2,30 (3H, s, 9-Me), 2,60 (3H, s, 9'-Me), 3,90 (3H, s, –CO₂Me), 6,46 (1H, s, 5-H). – MS, *m/z* 358 (88%, M⁺), 327 (14), 326 (46), 312 (14), 299 (22), 298 (100), 271 (50), 270 (38), 258 (56), 244 (60), 243 (30), 242 (28), 231 (24), 165 (14), 164 (8), 149 (24), 136 (10), 135 (6), 120 (10), 107 (8).

Di-O-acetylhypoprotocetrarsäure: Aus Hypoprotocetrarsäure mit Ac₂O–H₂SO₄ in 24 h bei 20 °C; nach üblicher Aufarbeitung und Kristallisation aus MeOH Nadelchen vom Schmp. 187–188 °C.

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): 2,18 (3H, s, 8'-Me), 2,30 (6H, s, 8-Me, 2'-OAc), 2,34 (3H, s, 4-OAc), 2,47 (3H, s, 9-Me), 2,55 (3H, s, 9'-Me), 6,85 (1H, s, 5-H). – MS, *m/z* 428 (8%, M⁺), 386 (58), 368 (52), 340 (48), 326 (68), 298 (100), 271 (22), 258 (23), 244 (24), 203 (6), 165 (20), 147 (4), 136 (10), 120 (6), 107 (4).

-
- [1] C. F. Culberson, Chemical and Botanical Guide to Lichen Products. The University of North Carolina Press, Chapel Hill (1969); S. Huneck, Phytochemistry **23**, 431 (1984).
- [2] S. Huneck und P. Linscheid, Z. Naturforsch. **23b**, 717 (1968).
- [3] J. D. Connolly, A. A. Freer, K. Kalb und S. Huneck, Phytochemistry **23**, 857 (1984).
- [4] M. V. Sargent und P. O. Stransky, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I (**1982**) 2373.
- [5] M. V. Sargent, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I (**1987**) 231.
- [6] H. Taguchi und S. Shibata, Chem. Pharm. Bull. **18**, 374 (1970).
- [7] M. Takani und K. Takahashi, Chem. Pharm. Bull. **19**, 2072 (1971).
- [8] K. Takahashi und Y. Tanaka, Chem. Pharm. Bull. **23**, 623 (1975).
- [9] J. P. Kutney, I. H. Sanchez und T. Yee, Can. J. Chem. **54**, 3721 (1976).
- [10] B. Åkermark, H. Erdtman und C. A. Wachtmeister, Acta Chem. Scand. **13**, 1855 (1959).