

Kristallstruktur und Gasphasenuntersuchungen von lithiiertem Acetessigsäure-*tert*-butylester[☆]

Delia Waldmüller^a, Bernhard Mayer^a, Manfred Braun^a, Andreas Hanuschik^b, Carl Krüger^b und Pierre Guenot^c

Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Universität Düsseldorf^a,
Universitätsstraße 1, W-4000 Düsseldorf 1, F.R.G.

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung^b,
Postfach 101353, W-4330 Mülheim an der Ruhr, F.R.G.

C.R.M.P.O., Université de Rennes 1^c,
Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex, France

Eingegangen am 11. Juni 1992

Key Words: Lithium enolate / PE spectroscopy / Mass spectrometry

Crystal Structure and Gas-Phase Investigations of Lithiated *tert*-Butyl Acetoacetate[☆]

The lithium enolate **2**, generated either by deprotonation of *tert*-butyl acetoacetate (**1**) or by pyrolysis of lithiated *tert*-butyl acetate (**3**) is crystallized from toluene. The X-ray diffraction analysis of unsolvated **2** reveals a hexameric structure. Thereby, the central skeleton is formed by two Li–O six-membered rings, and the carbonyl group of the ester moiety serves to complete the fourfold coordination of the lithium

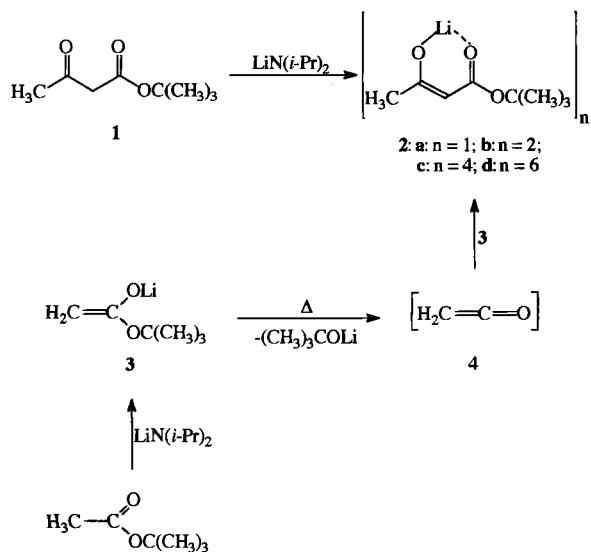
atom. The thermal stability of **2** enables the very first mass spectrometric and photoelectron spectroscopic investigation of a lithium enolate. The lithium compound **2** forms aggregates even in the gas phase. The first vertical ionization energy of **2** is found to be significantly lower than those observed in the photoelectron spectra of both the enol ether **5** and the ester **1**.

Die vor einem Jahrzehnt begonnenen intensiven Strukturuntersuchungen an Lithiumenolaten im Kristall und in Lösung haben wichtige Beiträge zum Verständnis dieser in der organischen Synthese überaus nützlichen Reagentien geliefert^[1]. Im Gegensatz zu den Enolaten monofunktionaler Ketone, Carbonsäureamide und Carbonsäureester, die in Form von dimeren, tetrameren oder hexameren Aggregaten kristallisieren, bilden die Alkali-Salze von β -Diketonen polymere Strukturen aus^[2]. In Anwesenheit geeigneter Kronenether oder Kryptanden können Alkali-enolate von Acetessigester auch monomer erhalten werden^[3]. Hier wird als Ergebnis einer Kristallstrukturanalyse ein hexamerer Ag-

gregat des aus Toluol kristallisierten Lithium-Derivats **2** von Acetessigsäure-*tert*-butylester (**1**) vorgestellt^[4]. Die thermische Stabilität von **2** erlaubt zudem eine erstmalige Gasphasenuntersuchung eines Lithiumenolats durch Massenspektrometrie und Photoelektronen-Spektroskopie.

Das Lithiumenolat **2** wird durch Deprotonierung von *tert*-Butylacetoacetat (**1**) mittels Lithiumdiisopropylamid in Tetrahydrofuran erzeugt, durch Sublimation (200°C/10^{−3} Torr) gereinigt und zur Gewinnung des hexameren Aggregats aus Toluol kristallisiert. Eine alternative Synthese des lithiierten Acetessigesters **2** geht von kristallinem Acetat-enolat **3**^[5] aus. Erhitzt man nämlich **3** unter Vakuum (10^{−3} Torr) über den Schmelzpunkt auf ca. 130°C, so entsteht das Lithiumenolat **2**, das als Rückstand verbleibt, unter gleichzeitiger Bildung des leichter flüchtigen Lithium-*tert*-butoxids. Vermutlich wird die Reaktion durch Bildung des Ketens **4** eingeleitet, gefolgt von einer Addition eines weiteren Moleküls **3** an das Ketten und abschließender Doppelbindungsverschiebung^[6].

Aus der bei −173°C durchgeführten Kristallstrukturanalyse des hexameren Lithium-enolats **2d** (Abb. 1) ergeben sich bekannte Strukturelemente. So bilden zwei über ein Inversionszentrum verknüpfte nahezu planare (± 0.06 Å) Li–O-Sechsringe, ähnlich dem Lithiumenolat von Pinacolon^[7], den zentralen Teil des Molekülgerüsts. Hierbei ist die Carbonyl-Gruppe des Acetyl-Teils mit Li–O-Abständen von gemittelt 1.944(3) Å in das Gerüst eingebunden, während die des Ester-Teils chelatisierend^[8] mit kürzeren Li–O-Bindungen [1.882(3) Å] die verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre des Lithium-Atoms vervoll-



ständig. Die Daten im planaren Enolat-Teil sind denen des unkomplexierten Anions^[3] vergleichbar, nur der C–O-Abstand der Carbonyl-Gruppe des Acetyl-Teils wird durch die Bindung zum Lithium-Atom aufgeweitet und entspricht mit 1.309(2) Å dem in Lithiumenolaten beobachteten Wert.

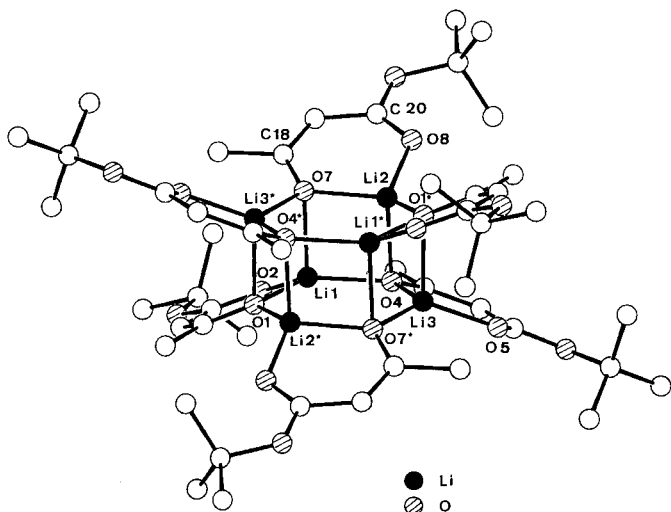


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall ohne Lösungsmittel; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Li1–O1 1.924(3), Li1–O2 1.879(3), Li1–O4 1.956(3), Li1–O7 2.076(3), Li2–O7 1.931(3), Li2–O8 1.879(3), Li2–O1* 1.951(3), Li2–O4 2.058(3), Li3–O4 1.937(3), Li3–O5 1.889(3), Li3–O7* 1.963(3), Li3–O1* 2.034(3), C18–O7 1.309(2), C20–O8 1.233(2); Li1–O1–Li2* 116.7(1), Li1–O4–Li3 116.7(1), Li1–O7–Li2 85.1(1), Li1–O7–Li3* 84.9(1), Li2–O7–Li3* 114.5(1), Li1–O7–C18 114.6(1), Li2–O7–C18 120.9(1), Li3*–O7–C18 122.0(1), O1–Li1–O2 99.0(1), O1–Li1–O4 122.2(2), O1–Li1–O7 93.9(1), O2–Li1–O4 129.5(2), O4–Li1–O7 94.1(1), O4–Li2–O8 111.4(1), O1*–Li2–O7 124.3(2), O4–Li3–O7* 123.5(1)

Tab. 1. Massenspektrum von lithiertem Acetessigsäure-*tert*-butylester **2**^[a]

<i>m/z</i>	Zuordnung	relative Intensität (%)
108	[CH ₃ CH(OLi)CHCO ₂ H ⁺]	100
164	[LiR ⁺]	24
171	[Li ₂ R ⁺]	2
328	[Li ₂ R ₂ ⁺]	20
329	[Li ₂ R ₂ H ⁺]	11
330	[Li ₂ R ₂ H ₂ ⁺]	6
499	[Li ₄ R ₃ ⁺]	9
500	[Li ₄ R ₃ H ⁺]	12
501	[Li ₄ R ₃ H ₂ ⁺]	10
502	[Li ₄ R ₃ H ₃ ⁺]	7
657	[Li ₄ R ₄ H ⁺]	3
658	[Li ₄ R ₄ H ₂ ⁺]	1
659	[Li ₄ R ₄ H ₃ ⁺]	3

^[a] Gerät: Varian MAT 311; Elektronenenergie: 30 eV; Einlaßsystem: direkt; Probentemperatur: 160 °C; R = CH₃C=CHCO₂C₄H₉.



Die thermische Stabilität des Lithiumenolats **2**, verbunden mit relativ hoher Flüchtigkeit, erlauben eine massenspektrometrische Untersuchung (Tab. 1). Daraus geht hervor, daß das Enolat **2** selbst in der Gasphase zumindest teilweise aggregiert vorliegt. So wird das Molekül-Ion des

Dimeren Li₂R₂ (*m/z* = 328) neben dem des Monomeren LiR (*m/z* = 164) gefunden. Auf die Existenz höherer Aggregate deuten beispielsweise Fragmente wie Li₄R₃ (*m/z* = 499)^[9] oder die „protonierten Tetrameren“ Li₄R₄H_x (*x* = 1–3; *m/z* = 657, 658, 659) hin. Als Basispeak tritt das Fragment [CH₃CH(OLi)CHCO₂H⁺] als Resultat einer McLafferty-Umlagerung auf; die Summenformel der Molekül-Ionen sowie einiger Fragmente wird durch Hochauflösung bestätigt (vgl. Exp. Teil).

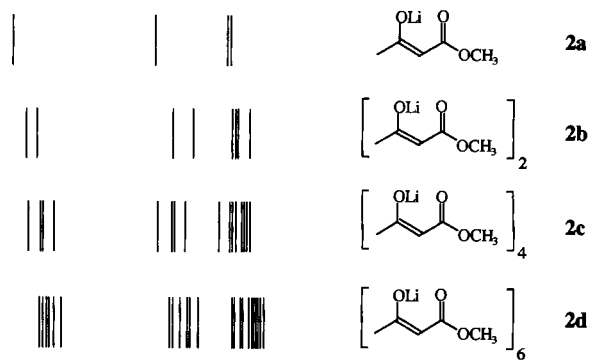
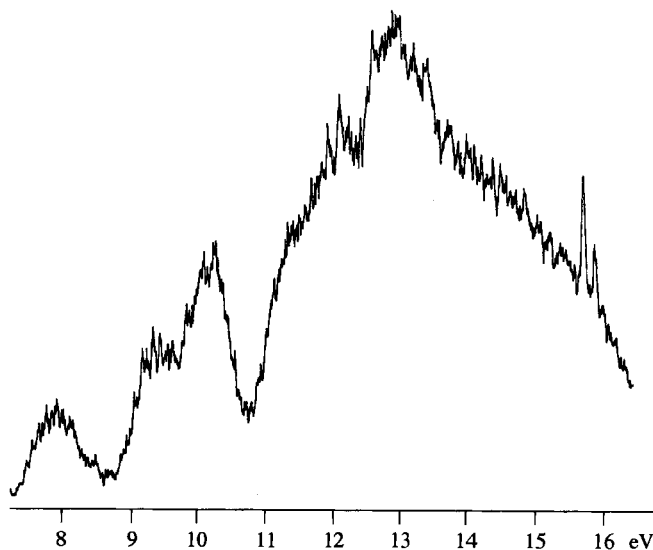
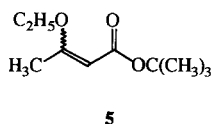
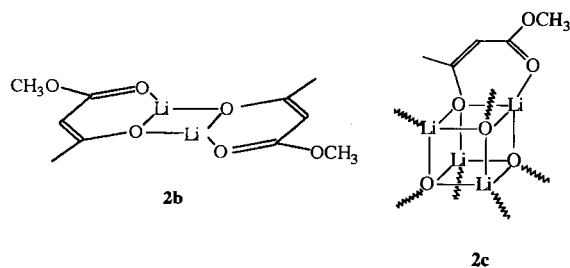


Abb. 2. PE-Spektrum von lithiertem Acetessigsäure-*tert*-butylester **2** sowie berechnete Orbitalenergien [eV] für Monomer **2a**, Dimer **2b**, Tetramer **2c** und Hexamer **2d** (jeweils Methyl- statt *tert*-Butylester)

Im Photoelektronenspektrum (Abb. 2) des gasförmigen Enolats **2** zeichnet sich im Vergleich zu dem des entsprechenden Enolethers **5**^[10] (8.9 eV) deutlich eine Bande bei niedrigerem Ionisierungspotential (8.0 eV) ab. Für Monomer **2a**, Dimer **2b**, Tetramer **2c** und Hexamer **2d** des Lithiumenolats **2** (Methyl- statt *tert*-Butylester) wurden SCF-Rechnungen nach dem MNDO-Modell^[11] durchgeführt. Im Fall des Hexameren wurde die aus der Kristallstrukturanalyse gewonnene Geometrie zugrunde gelegt, während für die übrigen Aggregate eine Geometrieoptimierung, ausgehend von ähnlichen, bereits bekannten Strukturelementen^[1] vorgenommen wurde.



Unter Berücksichtigung von Koopmans' Theorem^[12] kann das erste Ionisierungspotential im Falle des monomeren Enolats dem HOMO eines gestörten Pentadienyl-Anions zugeordnet werden. Bei den Aggregaten erfolgt die Ionisation geringster Energie aus zwei (Dimer), vier (Tetramer) und sechs (Hexamer) energetisch nah beieinanderliegenden Molekülorbitalen, die durch Linearkombination aus den HOMOs der monomeren Spezies gebildet werden. In Abb. 2 sind dem Photoelektronen-Spektrum des Enolats **2** die berechneten^[13] Orbitalenergien (< 12 eV) gegenübergestellt.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

Experimenteller Teil

NMR-Spektren: Bruker WP 80 CW, Varian EM 360 A; Tetramethylsilan als innerer Standard. — Massenspektren: Varian MAT 311. — PE-Spektren: Leybold-Heraeus UPG 200; He-I-Linie; Eichpeaks: Xe (12.14, 13.44 eV), Ar (15.76, 15.94 eV). — MNDO-Rechnungen: Siemens 7.580-S sowie Vektorrechner Convex C 120. Zur Arbeitstechnik bei der Erzeugung und Handhabung lithiumorganischer Verbindungen siehe Lit.^[14]

Hexakis[tert-butyl 3-oxobutanoato-O',O'']lithium (**2d**). — a) Aus **1**: Unter Stickstoff wird eine bei 0°C gerührte Lösung von 2.5 ml (17 mmol) Diisopropylamin in 15 ml absolutem Tetrahydrofuran mit 9.4 ml (15 mmol) einer 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan versetzt. Man rührt 30 min bei gleicher Temperatur, kühlt sodann auf -78°C ab und tropft anschließend 2.5 ml (15 mmol) Acetessigsäure-*tert*-butylester (**1**), gelöst in 2.5 ml absolutem Tetrahydrofuran, zu. Nach Erwärmen auf 0°C wird noch 1 h bei gleicher Temperatur gerührt. Danach wird die Lösung im Vakuum auf etwa die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingeeengt und mit der fünffachen Menge an *n*-Hexan versetzt. Dabei bildet sich ein farbloser Niederschlag, der in einer Büchner-Nutsche abgesaugt und gründlich mit *n*-Hexan gewaschen wird. Nach Trocknen im Ölpumpenvakuum verbleiben 2.1 g (84%) **2** als farbloses Pulver. Weitere Reinigung erfolgt durch Sublimation bei 200°C/0.003 Torr. Kristallines **2** wird durch Lösen in Toluol und anschließendes mehrtägiges Stehenlassen bei -6°C erhalten. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.95 [s, 9H, CO₂C(CH₃)₃], 1.45 (s, 3H, 4-H), 4.30 (s, 1H, 2-H). — MS (70 eV): C₈H₁₃LiO₃: ber. 164.1025, gef. 164.1019; C₁₆H₂₆Li₂O₆: ber. 328.2049, gef. 328.2059; C₂₄H₃₉Li₄O₉: ber. 499.3234, gef. 499.3223. — Kristallstrukturanalyse von **2**^[15]: Formel C₄₈H₇₈O₁₈Li₆ · C₇H₈

(1076.9); Kristallgröße 0.32 × 0.47 × 0.58 mm; triklin; Raumgruppe *P* $\bar{1}$ (Nr. 2); *a* = 10.185(4), *b* = 12.543(4), *c* = 12.789(2) Å; α = 83.09(2), β = 80.83(2), γ = 76.65(3)°; *V* = 1563.4 Å³; *Z* = 1; *d*_{ber.} = 1.14 g cm⁻³; μ(Mo-K_α) = 0.77 cm⁻¹; λ = 0.71069 Å; Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer; Meßmethode ω-2θ; [(sin θ)/λ]_{max} = 0.87 Å⁻¹; 17664 gemessene Reflexe [±h ± k ± l], gemittelt zu 16966, davon 12143 beobachtet [*I* > 2σ(*I*)]; Strukturlösung durch Direkte Methode; 370 verfeinerte Parameter; *R* = 0.072; *R*_w = 0.091 [*w* = 1/σ²(*F*_o)]; Restelektronendichte: 0.23 e · Å⁻³. Ortskoordinaten und thermische Parameter von **2** sind in Tab. 2 wiedergegeben.

Tab. 2. Atomkoordinaten und thermische Parameter [*Å*²] von **2**; $U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \cdot \bar{a}_j$

Atom	x	y	z	<i>U</i> _{eq}
O(1)	0.1983(1)	0.9213(1)	0.4108(1)	0.016
O(2)	0.2649(1)	1.1034(1)	0.2674(1)	0.021
O(3)	0.4580(1)	1.0506(1)	0.1547(1)	0.022
O(4)	0.0355(1)	1.1714(1)	0.4929(1)	0.016
O(5)	-0.0359(1)	1.2149(1)	0.7145(1)	0.020
O(6)	-0.0467(1)	1.3934(1)	0.7365(1)	0.021
O(7)	-0.0447(1)	1.0588(1)	0.3311(1)	0.016
O(8)	-0.2291(1)	1.2666(1)	0.3699(1)	0.021
O(9)	-0.2696(1)	1.3712(1)	0.2171(1)	0.022
C(1)	0.3493(2)	0.7475(1)	0.3825(1)	0.026
C(2)	0.3069(1)	0.8693(1)	0.3530(1)	0.017
C(3)	0.3839(2)	0.9153(1)	0.2701(1)	0.019
C(4)	0.3603(2)	1.0300(1)	0.2338(1)	0.018
C(5)	0.4504(2)	1.1597(1)	0.0959(1)	0.025
C(6)	0.5797(2)	1.1400(2)	0.0158(2)	0.038
C(7)	0.3246(2)	1.1907(2)	0.0407(2)	0.041
C(8)	0.4575(2)	1.2445(2)	0.1690(2)	0.033
C(9)	0.0953(2)	1.3213(1)	0.3755(1)	0.024
C(10)	0.0469(2)	1.2741(1)	0.4851(1)	0.017
C(11)	0.0196(2)	1.3404(1)	0.5672(1)	0.020
C(12)	-0.0220(2)	1.3076(1)	0.6764(1)	0.017
C(13)	-0.0857(2)	1.3812(1)	0.8529(1)	0.022
C(14)	-0.2189(2)	1.3442(2)	0.8806(2)	0.036
C(15)	0.0292(2)	1.3037(2)	0.9042(1)	0.031
C(16)	-0.1019(2)	1.4977(1)	0.8827(1)	0.034
C(17)	0.0173(2)	1.0230(1)	0.1484(1)	0.025
C(18)	-0.0583(2)	1.0973(1)	0.2329(1)	0.017
C(19)	-0.1339(2)	1.1982(1)	0.2014(1)	0.020
C(20)	-0.2127(2)	1.2776(1)	0.2719(1)	0.018
C(21)	-0.3515(2)	1.4673(1)	0.2713(1)	0.022
C(22)	-0.3852(2)	1.5493(1)	0.1759(2)	0.032
C(23)	-0.2686(2)	1.5093(1)	0.3384(2)	0.031
C(24)	-0.4808(2)	1.4402(1)	0.3351(1)	0.027
Li(1)	0.1323(3)	1.0769(2)	0.3815(2)	0.020
Li(2)	-0.1379(3)	1.1431(2)	0.4483(2)	0.020
Li(3)	-0.0206(3)	1.0984(2)	0.6293(2)	0.020
C(1t)	0.4909(3)	-0.0858(3)	0.5514(2)	0.073
C(2t)	0.3602(6)	0.0027(8)	0.6186(4)	0.081
C(3t)	0.3284(4)	0.0892(4)	0.6035(3)	0.031
C(4t)	0.6192(6)	-0.1512(5)	0.4732(6)	0.080
C(5t)	0.5434(5)	-0.0107(5)	0.4688(4)	0.051

b) Aus *tert*-Butylacetat: In einem 50-ml-Zweihalskolben, der mit Magnetrührstäbchen, Septum und Zuleitung zu einer kombinierten Vakuum/Stickstoff-Apparatur versehen ist, werden 6.25 ml (10.0 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan vorgelegt. Man verdünnt mit 8.75 ml absolutem *n*-Hexan und kühlt sodann auf 0°C ab. Nach tropfenweiser Zugabe von 1.40 ml [1.01 g (10.0 mmol)] Diisopropylamin innerhalb von 2 min wird die Mischung auf -78°C abgekühlt, langsam mit 1.35 ml [1.16 g (10 mmol)] *tert*-Butylacetat versetzt und anschließend noch 30 min bei gleicher Temperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Kühlbades und Auf-

wärmen auf Raumtemperatur fällt ein farbloser Niederschlag aus. Nachdem sich dieser abgesetzt hat, entfernt man die überstehende gelbliche Lösung und wäscht den Rückstand mehrmals mit absolutem *n*-Hexan. Schließlich wird das zurückgebliebene feste Lithiumenolat **3** mehrere Stunden im Hochvakuum getrocknet; Ausb. 0.57–0.69 g (45–55%). — ¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ = 1.56 [s, 9H, (CH₃)₃CO₂], 3.14 (s, 1H, 2-H), 3.43 (s, 1H, 2-H); Lit.^[5]: δ = 1.56, 3.14, 3.44. — In einer Sublimationsapparatur werden 480 mg (3.90 mmol) **3** bei ca. 0.1 Torr auf 160–170 °C (Ölbadtemperatur) erhitzt. Das allmählich sublimierende Lithium-*tert*-butoxid scheidet sich am Kühlfinger ab. Die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten des Rückstandes stimmen mit den zuvor für **2** beschriebenen überein.

* Herrn Professor Günther Maier zum 60. Geburtstag gewidmet.

[¹] Übersichtsartikel: D. Seebach, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1685–1715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1624; W. N. Setzer, P. v. R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353–451; C. Schade, P. v. R. Schleyer, *ibid.* **1987**, *27*, 169–278; P. G. Williard, *Comprehensive Organic Synthesis*, Bd. 1, Pergamon, Oxford, **1991**.

[²] D. Bright, G. H. W. Milburn, M. R. Truter, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1582–1586; F. A. Schröder, H. P. Weber, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr., Cryst. Chem.* **1975**, *B 31*, 1745–1750; S. Shibata, S. Onuma, Y. Matsui, S. Motegi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *48*, 2516–2521; J. J. Sahbari, M. M. Olmsted, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1983**, *C 39*, 1037–1038.

[³] C. Cambillau, G. Bram, J. Corset, C. Riche, C. Pascard-Billy, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 2675–2685; C. Cambillau, G. Bram, J. Corset, C. Riche, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 2554–2556.

[⁴] Definierte Oligomere von Alkalienolaten von Acetessigester sind unseres Wissens bislang nicht bekannt. Lediglich in At-Komplexen des Typs [Li(CH₃COCHCO₂Et)₂][−] treten dimere Struktureinheiten auf: C. Cambillau, G. Bram, J. Corset, C. Riche, *Nouv. J. Chim.* **1979**, *3*, 9–11; vgl. auch: D. E. Fenton, C. Nave, M. R. Truter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**,

2188–2194; L. M. Jackman, B. C. Lange, *Tetrahedron* **1977**, *33*, 2737–2769 und dort zit. Lit.

[⁵] M. W. Rathke, D. F. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3050–3051.

[⁶] Vgl.: L. Gong, R. Leung-Toung, T. Tidwell, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3634–3639.

[⁷] P. G. Williard, G. B. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3345–3346.

[⁸] Vgl.: T. Maetzke, C. P. Hidber, D. Seebach, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8248–8250.

[⁹] In den Massenspektren von gasförmigen Lithiumalkoxiden treten häufig Fragmente vom Typ [Li_nR_{n+1}⁺] auf: G. H. Hartwell, T. L. Brown, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1257–1259; J. D. Kahn, A. Haag, P. v. R. Schleyer, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 212–220.

[¹⁰] M. A. Dollivar, T. L. Gresham, G. B. Kistiakowsky, E. A. Smith, W. E. Vaugahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 440–450; S. D. Brynes, L. R. Fedor, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7016–7019.

[¹¹] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4899 (H, C, O); W. Thiel, *QCPE* **1982**, *438*, 63 (Li).

[¹²] T. Koopmans, *Physica* **1933**, *1*, 104.

[¹³] Nach MNDO berechnete HOMO-Energien [eV]: **2a**: 8.247; **2b**: 8.532, 8.690; **2c**: 8.486, 8.660, 8.684, 8.867; **2d**: 8.653, 8.702, 8.756, 8.798, 8.849, 8.992.

[¹⁴] R. Devant, U. Mahler, M. Braun, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 397–406.

[¹⁵] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55637, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[247/92]

CAS-Registry-Nummern

1: 1694-31-1 / **2a** (*t*Bu-Ester): 61540-34-9 / **2a** (Me-Ester): 53540-26-4 / **2b** (*t*Bu-Ester): 143331-79-7 / **2b** (Me-Ester): 143331-83-3 / **2c** (*t*Bu-Ester): 143331-80-0 / **2c** (Me-Ester): 143331-84-4 / **2d** (*t*Bu-Ester): 143331-81-1 / **2d** (Me-Ester): 143331-85-5 / **2d** · C₇H₈: 143331-82-2 / **3**: 53503-61-0 / **5**: 38624-52-1