

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

6-METHYL-1.5-AZA-PHOSPHA-BICYCLO[3.2.1]OCTAN

K. Issleib^a, U. Kühne^a, F. Krech^a

^a Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Weinbergweg, DDR

To cite this Article Issleib, K. , Kühne, U. and Krech, F.(1983) '6-METHYL-1.5-AZA-PHOSPHA-BICYCLO[3.2.1]OCTAN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 17: 1, 73 — 79

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648308077526

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648308077526>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

6-METHYL-1.5-AZA-PHOSPHA-BICYCLO[3.2.1]OCTAN

K. ISSLEIB, U. KÜHNE und F. KRECH

*Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 4020 Halle
(Saale), Weinbergweg 16, DDR*

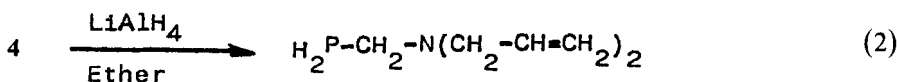
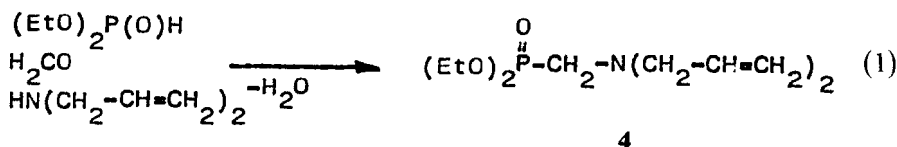
(Received February 22, 1983)

The cyclization reaction of diallylaminomethylphosphine **3** produces 6-methyl-1.5-aza-phospha-bicyclo[3.2.1]octane **1** and 1.5-aza-phospha-bicyclo[3.3.1]nonane **2** with 1-allyl-4-methyl-1.3-azaphospho-lane **5** and 1-allyl-1.3-azaphosphorinane **6** as intermediates. **2** has been separated from **1** by formation of the CS₂-adduct. **1** is slowly oxidized by air and reacts with sulfur and alkyl halides in the manner expected for trivalent phosphorus species. The reactivity towards alkyl halides shows that nitrogen in **1** is more nucleophilic than phosphorus. The nmr-data of the compounds described are discussed.

Die Titelverbindung **1** und 1.5-Aza-phospha-bicyclo[3.3.1]nonan **2** entstehen durch Cyclisierung von Diallylaminomethylphosphin **3** über die Intermediate 1-Allyl-4-methyl-1.3-azaphospholan **5** und 1-Allyl-1.3-azaphosphorinan **6**. **2** läßt sich durch Bildung des CS₂-Adduktes von **1** trennen. Mit Ausnahme der CS₂-Adduktbildung zeigt **1** die üblichen Reaktionen tertiärer aliphatischer Phosphine, wobei im Falle der Quartärsalzbildung mit Alkylhalogeniden eine gegenüber Phosphor höhere Nucleophilie des Stickstoffs zu beobachten ist. Die NMR-Daten der im Verlauf der Synthese sowie Charakterisierung von **1** auftretenden Verbindungen werden diskutiert.

In Fortsetzung der Untersuchungen zur Synthese bicyclischer Phosphine¹ wird im folgenden über die Cyclisierungsreaktion des Diallylaminomethylphosphins berichtet. Derartige Untersuchungen sollten, wie im Falle des (Diallyl-methylsilyl)-methyl-phosphins zu 5-Methyl-1.5-phospha-sila-bicyclo[3.3.1]nonan, durch thermisch-induzierte Cyclisierung zum entsprechenden P—N-Bicyclus führen. Eine thermische Cyclisierung geeigneter Ausgangskomponenten ließ sich auch für das 5-Phenyl-1.5-phospha-sila-bicyclo[3.3.1]nonan bestätigen.²

Das für die Bildung der Titelverbindung **1** sowie des 1.5-Azaphospha-bicyclo[3.3.1]nonans erforderliche Diallylaminomethylphosphin **3** läßt sich im Sinne einer Aminomethylierungsreaktion³ aus Diethylphosphit, Formaldehyd und Diallylamin über den Phosphonester **4** und Reduktion desselben nach Gl. 1 und 2 gewinnen.



Während das Intermediat **4** nahezu quantitativ anfällt, gelingt dessen Reduktion zu **3** nur mit geringeren Ausbeuten.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach Gl. (2) findet man das zu erwartende Triplett eines primären Phosphins mit einer chemischen Verschiebung von -175.8 ppm. Nach destillativer Aufarbeitung des Reaktionsgemisches zu **3** treten aber im NMR-Spektrum neben dem intensitätsgeminderten Triplett von **3** noch 3 weitere Dubletts auf (vgl. Abb. 1). Offenbar ist hierbei eine Teilcyclisierung eingetreten, die selbst unter schonenden Bedingungen, wie Zusatz eines Polymerisationsinhibitors und niedriger Badtemperatur bei der Vakuumdestillation, sich nicht unterbinden läßt. Ein ähnliches Resultat war auch im Verlauf der Destillation des (Diallyl-methylsilyl)-methylphosphins zu beobachten.¹ Sämtliche nachfolgenden Cyclisierungsreaktionen zur Bildung von **1** und **2** lassen darauf schließen, daß es sich bei jenen thermisch cyclisierten Produkten um das 1-Allyl-4-methyl-1.3-azaphospholan **5** sowie das 1-Allyl-1.3-azaphosphorinan **6** handelt. Die Bildung von **5** und **6** entspricht Additionsreaktionen im Sinne von Markovnikov- und anti-Markovnikov-Orientierungen. Die Existenz jener 3 Dubletts im ^{31}P -NMR-Spektrum der Abb. 1 ist so zu interpretieren, daß eines **6** und die anderen der *exo*- und *endo*-Form von **5** zuzuordnen sind.

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang die Tatsache, daß zwischen **5a** und **5b** eine relativ große Differenz der ^{31}P -chemischen Verschiebung von 14 ppm auftritt, wobei eine exakte Zuordnung der Signale nicht möglich ist. Das Gemisch

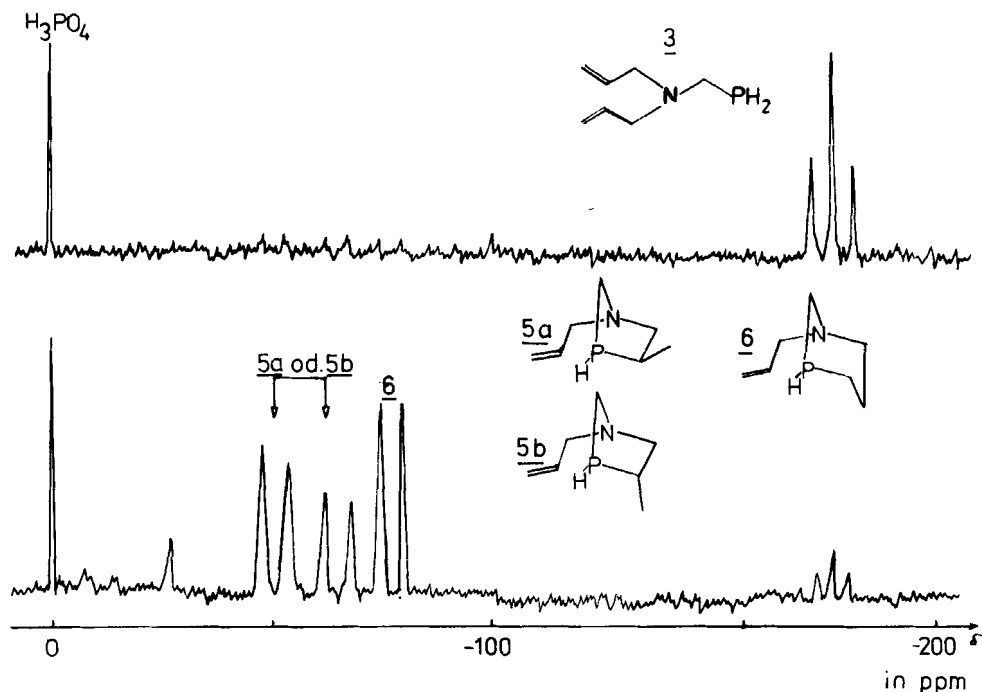


ABBILDUNG 1 ^{31}P -NMR-Spektren des Reaktionsgemisches nach Gl. (2) vor und nach der destillativen Aufarbeitung, sowie Strukturformeln von **5a** (*exo*-), **5b** (*endo*-Form) und **6**.

von **5a**, **5b** und **6** war weder durch Destillation noch chromatographische Verfahren zu trennen. Für die weitere Cyclisierung wird daher dieses Gemisch eingesetzt.

In Analogie zur Synthese des Phospha-sila-bicyclononans¹ wird das Reaktionsgemisch von **3**, **5a**, **5b** und **6** zunächst der thermischinduzierten Cyclisierung unterworfen. Aus den ³¹P-NMR-Spektren des aufgearbeiteten Reaktionsgemisches ist zu erkennen, daß **6** im wesentlichen unverändert vorliegt, während die Signale von **5a** und **5b** nicht mehr auftreten, stattdessen sich aber **1** mit einer chemischen Verschiebung von -27.5 ppm (s) eindeutig ausweist (I).

Um auch **6** zu **2** zu cyclisieren, wird für jenes Reaktionsgemisch eine radikalische Cyclisierung unter Zuhilfenahme von Azo-bis-isobutyronitril (AIBN) als Radikalquelle durchgeführt, wobei der Reaktionsverlauf in Abhängigkeit der AIBN-Konzentration erfolgte. Die ³¹P-NMR-Spektren (vgl. Abb. 2) zeigen, daß **6** mit relativ geringer AIBN-Konzentration nur unvollständig zu **2** cyclisiert (II), während sich bei höherer AIBN-Konzentration die Cyclisierung vervollständigt (III). Ein Überschuß an AIBN zeigt auch, daß gleichzeitig Polymerisationsvorgänge begünstigt werden, was sich in den Ausbeuten an Cyclisierungsprodukten widerspiegelt.

Daß sich im Verlauf der radikalischen Cyclisierung aus den genannten Komponenten nur **1** und **2** bilden, läßt sich wie folgt interpretieren. Der zweite Additionsschritt von **5a** verläuft ausschließlich unter anti-Markovnikov-Orientierung, was eine weitere Erhöhung der Isomerenzahl ausschließt. Die Stereochemie von **5a** und **5b** erklärt die Bildung nur eines Endproduktes, nämlich der exo-Form von **1**. Hier ist die sterische Wechselwirkung zwischen den Wasserstoffatomen der Methylgruppe und jenen der Kohlenstoffatome C4 und C3 minimal wie Strukturformel a)

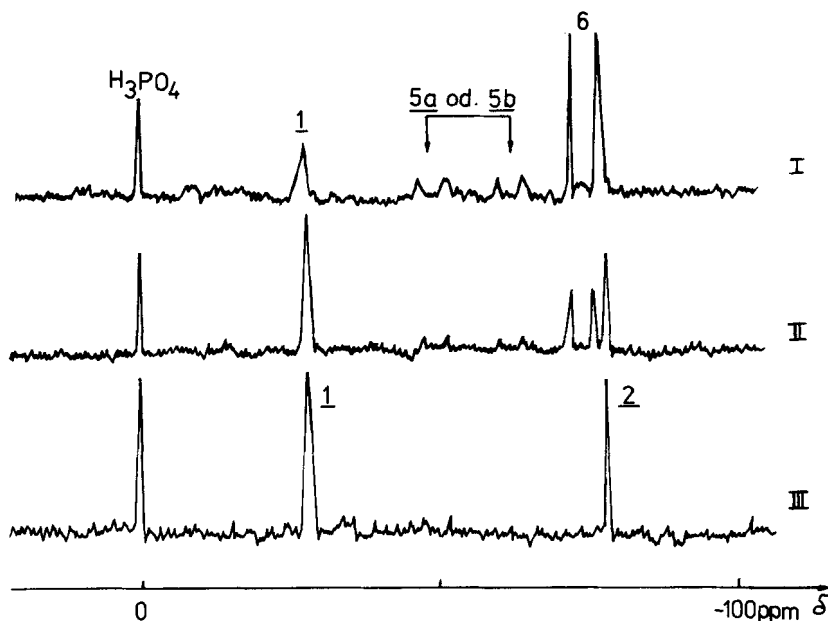
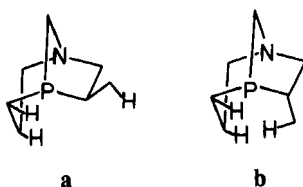


ABBILDUNG 2 ³¹P-NMR-Spektren der Cyclisierungsprodukte in Abhängigkeit von der AIBN-Konzentration. I: 0 Mol-%; II: 5 Mol-%; III: 15 Mol-%.

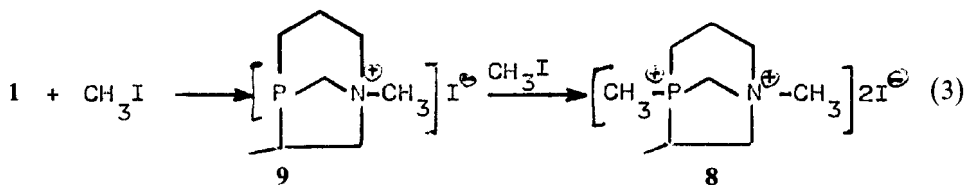
ABBILDUNG 3 Strukturformeln von **1** (a) exo- und (b) endo-Form.

für **1** veranschaulicht. Eine Cyclisierung von **5a** zu **1** wird demzufolge durch die Methylgruppe nicht behindert. Anders hingegen liegen die Verhältnisse in der endo-Form **5b**. Eine Cyclisierung sollte in diesem Falle zu **1** mit einer γ -gauche-ähnlichen Anordnung⁴ führen, wobei eine relativ große Wechselwirkung der Protonen der Kohlenstoffatome C3, C4 und C9 resultieren würde (vgl. b) von **1**). Die Existenz dieser Form wird daher auch nicht beobachtet, stattdessen weicht **5b** der Cyclisierung durch Ausbildung von Polymerprodukten aus.

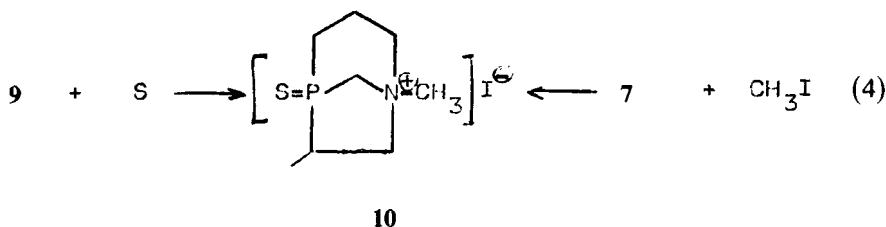
Die destillative Aufarbeitung des cyclisierten Reaktionsgemisches zu **1** und **2** gelingt nicht, da **1** und **2** als durchaus destillierbare Flüssigkeiten, jedoch angesichts ihres gleichen Molekulargewichts keine nennenswerte Siedepunktdifferenz aufweisen. Eine Isolierung von **1** wird aber mit Hilfe der CS₂-Adduktbildung möglich. Während **2** die für tertiäre aliphatische Phosphine charakteristische CS₂-Adduktbildung zeigt, bleibt diese für **1** aus. Als Ursache hierfür sind offenbar sterische Einflüsse der zum Phosphor nachbarständigen Methylgruppe anzusehen, wodurch Reaktionen am Phosphor erschwert bzw. gehemmt werden, wie dies sich auch bei der Quartärsalzbildung äußert. Die Reindarstellung von **2** aus dem CS₂-Addukt war bisher nicht zu realisieren, da weder die Abdestillation von CS₂ in alkoholischer Lösung^{5,6} noch eine Reduktion mit LiAlH₄ zum Ziel führten. **2** zeigt in Form seines CS₂-Adduktes eine ungewöhnlich hohe Stabilität.

Die Struktur von **1** wird durch ¹³C-NMR-Messungen bestätigt (vergl. experimenteller Teil), wobei Zahl und Lage der Signale den in Abb. 3a dargestellten sterischen Verhältnissen entsprechen. Da im IR-Spektrum eine für die Bug-Heck-Wechselwirkung typische Absorptionsbande fehlt, ist die theoretisch mögliche Boot-Konformation auszuschließen. Außerdem ist das Sessel-Konformer ein Bicyclo[3.2.1]octansystem energetisch stark bevorzugt.⁷

1 repräsentiert eine farblose Flüssigkeit mit unangenehmen Geruch und dem allgemein üblichen Reaktionsverhalten tertiärer aliphatischer Phosphine. So reagiert **1** mit Schwefel zum P-Sulfid **7**, oxidiert sich an der Luft langsam und bildet mit überschüssigem Methyljodid das Phosphonium-Ammonium-Quartärsalz **8**. Wie erwähnt, unterbleibt hingegen die Reaktion mit Schwefelkohlenstoff. Wird die Umsetzung mit Methyljodid vorsichtig durchgeführt, beobachtet man primär eine Alkylierung am Stickstoff zu **9** und erst weiteres Methyljodid liefert dann das Endprodukt **8** (Gl. 3).



Dieser Tatbestand belegt, entgegen bisherigen Beobachtungen, daß Stickstoff in **1** eine höhere Nucleophilie als Phosphor besitzt, wenn man die durch die Methylgruppe verursachte sterische Beeinflussung der Phosphorreaktivität berücksichtigt. In **9** liegt eindeutig dreibindiger Phosphor vor, was durch die positive Reaktion mit Schwefel nach Gl. (4) zum 1.6-Dimethyl-1-ammonia-5-phospha-bicyclo[3.2.1]octan-sulfid-iodid **10** bestätigt wird. Zu **10** gelangt man auch durch Umsetzung des P-Sulfides **7** mit Methyljodid nach Gl. (4).



Die ^{31}P -NMR-Spektren von **9** und **10** zeigen die für das freie Phosphin bzw. das P-sulfid typischen chemischen Verschiebungen. Die ^{13}C -NMR-Spektren bestätigen einmal die primäre Alkylierung am Stickstoff (Gl. 3), zum anderen die Struktur von **10**.²

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Umsetzungen werden in getrockneten Lösungsmitteln und unter Argon durchgeführt. Die ^{13}C -NMR-Daten werden mit einem "Bruker-WP-200"-Spektrometer, die ^1H - und ^{31}P -NMR-Messungen auf einem "Varian-HA-100" ermittelt.

(Diallylamino)-methylphosphonsäure-diethylester **4**. Zu 48.5 g Diallylamin in 300 ml absol. Ethanol gibt man 15 g Paraformaldehyd. Man erhitzt zum Sieden und tropft 69 g Phosphorsäurediethylester innerhalb von 2 Stunden zu. Anschließend kocht man das Reaktionsgemisch bis sich der Aldehyd vollständig gelöst hat. Man entfernt den Alkohol unter Normaldruck und isoliert **4** aus dem Rückstand durch fraktionierte Destillation im Vakuum.

Sdp._{0.3} 90°C; Ausb. 112.6 g (91.2%).

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{NO}_3\text{P}$ (247.3) ber. C, 53.43; H, 8.97; N, 5.67; P, 12.52; gef. C, 52.87; H, 8.64; N, 5.63; P, 12.68.

^1H -NMR (ref. C_6H_6 , intern): 1.32 (t, $-\text{CH}_3$); 2.71 (d, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{P}$), $^2J_{\text{PCH}}$ 11 Hz; 3.23 (d, $-\text{CH}_2-\text{N}$); 4.06 (q, $\text{O}-\text{CH}_2-$); 5.12 (m, $-\text{CH}_2=$); 5.78 (m, $=\text{CH}-$) ppm.

^{31}P -NMR (ref. H_3PO_4 85%-ig, extern): +24.6 ppm.

(Diallylamino)-methylphosphin **3**. In einem 2-l-Dreihalskolben, ausgerüstet mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler, suspendiert man 25 g LiAlH_4 in 800 ml Diethylether. Unter Eiskühlung tropft man im Verlauf von 5 Stunden 123.5 g **4**, gelöst in 150 ml absol. Diethylether, zu. Anschließend rührt man bis auf Raumtemperatur und kocht noch 3 Stunden unter Rückfluß. Man hydrolysiert den Ansatz mit 400 ml 20-proz. NH_4Cl -Lösung, trennt die etherische Phase ab, trocknet über Na_2SO_4 und destilliert das Lösungsmittel unter Zusatz von etwas tert. Butylbrenzkatechin ab. Der Rückstand wird unter verminderter Druck destilliert. Man erhält 25 bis 30 g (35–42%) eines Gemisches von **3**, **5a**, **5b** und **6**;

Sdp.₂ 34°C.

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{NP}$ (143.2) ber. P, 21.63; gef. P, 21.11.

^{31}P -NMR (ref. H_3PO_4 85%-ig, extern): **3** – 175.8 ppm (t), $^1J_{\text{PH}}$ 203 Hz; **6** – 76.8 ppm (d), $^1J_{\text{PH}}$ 194 Hz; **5a/5b** – 48.7 ppm (d), $^1J_{\text{PH}}$ 187 Hz/– 62.2 ppm (d), $^1J_{\text{PH}}$ 187 Hz.

6-Methyl-1,5-aza-phospha-bicyclo[3.2.1]octan **1**. Variante A—In einer Verdünnungsapparatur tropft man 22.8 g eines Gemisches von **3**, **5a**, **5b** und **6**, gelöst in 130 ml Toluol, zu 500 ml siedenden Toluol. Dabei beträgt die Zutropfdauer 6 Stunden. Anschließend kocht man weitere 8 Stunden unter Rückfluß. Die destillative Aufarbeitung liefert nach Entfernen des Lösungsmittels durch **6** verunreinigtes **1**. Sdp._{0.7} 42–43°C, Ausb. 10.0 g (43.9%).

³¹P-NMR(H₃PO₄, extern): -27.5 ppm (s).

Variante B—In einem 1-l-Dreihalskolben mit aufgesetzter Verdünnungsapparatur löst man 1.7 g AIBN in 600 ml Benzen und erhitzt die Lösung unter Rückfluß. Dazu tropft man 25.0 g des Gemisches von **3**, **5a**, **5b** und **6**, gelöst in 100 ml Benzen, synchron mit 4.0 g AIBN in 100 ml Benzen. Die Zugabezeit erstreckt sich über 8 Stunden. Danach wird das Reaktionsgemisch weitere 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Man läßt abkühlen und destilliert Benzen unter Normaldruck weitgehend ab. Der Rückstand wird über eine kurze Kolonne fraktioniert destilliert, wobei man durch **2** verunreinigtes **1** erhält. Nach Zugabe von Ether und Schwefelkohlenstoff fällt man **2** als CS₂-Addukt aus. Es wird abfiltriert und die Lösung durch Vakuumdestillation zu reinem **1** aufgearbeitet.

Sdp._{0.8} 41–42°C; Ausb. 9.2 g (36.8%).

C₇H₁₄NP (143.2) ber. P, 21.63; gef. P, 21.40.

³¹P-NMR (ref. H₃PO₄ 85%-ig, extern): **1** -27.4 ppm (s); **2** -77.0 ppm (s)

¹³C-NMR (ref. C₆H₆, intern) in ppm, (J_{PC} in Hz): C-2, 55.75 (s); C-3, 20.35 (s); C-4, 21.95 (d), (17.3); C-6, 35.69 (d), (12.3); C-7, 63.03 (d), (4.3); C-8, 56.17 (d), (18.5); C-9, 19.84 (d), (7.6).

1.5-Aza-phospha-bicyclo[3.3.1]nonan-CS₂-Addukt 11. Wie zuvor beschrieben wird **11** ausgefällt und abfiltriert, mit Ether gewaschen und i.Vak. getrocknet. Die exakte Ausbeutebestimmung läßt sich nur anhand der NMR-Daten abschätzen. **11** ist rotbraun und löst sich nicht in organischen Lösungsmitteln sowie in Wasser.

C₈H₁₄NPS₂ (219.3) ber. P, 14.12; S, 29.22; gef. P, 14.61; S, 28.97.

6-Methyl-1.5-aza-phospha-bicyclo[3.2.1]octan-sulfid 7. Man löst 1 g **1** in 8–10 ml Benzen und gibt 0.23 g Schwefel zu. Die augenblicklich einsetzende exotherme Reaktion wird durch zehnminütiges Erhitzen unter Rückfluß vervollständigt. Das Rohprodukt reinigt man durch mehrfaches Umkristallisieren aus Methanol. Schmp. 94–95°C; Ausb. 0.75 g (61.0%).

C₇H₁₄NPS (175.2) ber. C, 47.95; H, 7.99; N, 7.99; P, 17.69; S, 18.26; gef. C, 48.25; H, 8.05; N, 7.89; P, 18.01; S, 18.72.

³¹P-NMR (in CH₃OH, ref. H₃PO₄ 85%-ig, extern): +48.3 ppm (zentriert).

1.5.6-Trimethyl-1-ammonia-5-phosphonia-bicyclo[3.2.1]octan-diiodid 8. 0.7 g **1** werden in 10 ml Methanol tropfenweise mit überschüssigem Methyljodid versetzt, wobei sich die Lösung merklich erwärmt. Anschließend erhitzt man noch kurz unter Rückfluß und entfernt unumgesetztes Methyljodid sowie Methanol durch Erwärmen im Wasserstrahlpumpenvakuum. Nach Umkristallisieren aus wenig Methanol erhält man **8** in Form weißer Kristallnadeln.

Schmp. (Z.) 224°C; Ausb. 1.78 g (85.3%).

C₆H₂₀I₂NP (425.8) ber. C, 25.30; H, 4.69; N, 3.28; P, 7.26; I, 59.97; gef. C, 25.15; H, 4.84; N, 3.09; P, 7.06; I, 59.16.

³¹P-NMR (in CH₃OH, ref. H₃PO₄ 85%-ig, extern): +47.6 ppm (zentriert).

1.6-Dimethyl-1-ammonia-5-phospha-bicyclo[3.2.1]octan-iodid 9. Zu 1.5 g **1**, gelöst in 10 ml Methanol, tropft man 1.0 g Methyljodid, erhitzt das Reaktionsgemisch kurz unter Rückfluß und arbeitet analog **8** zu **9** auf.

Schmp. (Zers.) 176–178°C; Ausb. 1.5 g (74.7%).

C₆H₁₇I₂NP (284.9) ber. C, 33.70; H, 5.97; N, 4.91; P, 10.88; I, 44.54; gef. C, 33.16; H, 5.97; N, 4.86; P, 10.68; I, 43.90.

³¹P-NMR (in Methanol, ref. P₄O₆ extern): -17.8 ppm (s) (Versch. auf H₃PO₄ bez.).

1.6-Dimethyl-1-ammonia-5-phospha-bicyclo[3.2.1]octan-sulfid-iodid 10. Variante A—Man löst 1.0 g **9** in 5 ml Methanol und gibt dazu 0.11 g Schwefel. Es wird 10 Minuten unter Rückfluß gekocht und der nicht umgesetzte Schwefel abfiltriert. Während des Abkühlens scheiden sich weiße Nadeln ab, die man aus Methanol bzw. Methanol/Wasser umkristallisiert. **10** löst sich in organischen Lösungsmitteln (außer Methanol oder Ethanol) und in Wasser nur schlecht.

Schmp. (Zers.) ab 248°C; Ausb. 0.8 g (72.7%).

C₈H₁₇INPS (316.9) ber. C, 30.29; H, 5.37; N, 4.42; P, 9.78; S, 10.13; gef. C, 30.99; H, 5.42; N, 4.25; P, 9.33; S, 9.28.

Variante B—Zu einer Lösung von 0.5 g **7** in 5 ml Benzen tropft man 1 ml Methyljodid, wobei sich sofort weiße Nadeln bilden. Nach Einengen wird **10** analog Variante A isoliert, Ausb. 0.61 g (67.6%).

C₈H₁₇INPS (316.9) ber. s. A; gef. C, 30.28; H, 5.51; N, 4.11; P, 9.58; S, 10.84.

³¹P-NMR (in Methanol, ref. P₄O₆ extern): +53.0 ppm (zentriert) (Versch. auf H₃PO₄ bez.).

LITERATUR

1. U. Kühne, F. Krech und K. Issleib, *Phosphorus and Sulfur*, **13**, 153 (1982).
2. Publikation in Vorbereitung.
3. E. K. Fields, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1528 (1952).
4. E. Kleinpeter und R. Borsdorf, ^{13}C -NMR-Spektroskopie in der org. Chemie, Akademie-Verlag Berlin, 1981, 59.
5. K. Issleib und A. Brack, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **277**, 258 (1954).
6. F. Krech und K. Issleib, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **425**, 209 (1976).
7. N. L. Allinger, M. T. Tribble, M. A. Miller und D. H. Werte, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 1637 (1971).