

# ETUDE THEORIQUE DE LA CYCLOADDITION DIPOLAIRE 1-3

G. LEROY\* et M. SANA

Centre Européen de Calcul Moléculaire et Atomique, Orsay, France, et Laboratoire de Chimie Quantique, Place Louis Pasteur, 1, 1348 Louvain la Neuve, Belgique

(Received in France 12 December 1974; Received in the UK for publication 17 March 1975)

**Abstract**—A theoretical study of the 1,3-dipolar cycloaddition reaction of: diazomethane with ethylene has been carried out by the LCAO-SCF-MO method. The potential energy hypersurface for the reaction and the electronic structure of the transition state have been investigated.

La cycloaddition dipolaire 1-3 fait partie des réactions de cyclisation. C'est, en effet, une réaction à deux plus trois centres, qui conduit à la formation de cycles à cinq pièces. La condition nécessaire pour réaliser ces cycloadditions est de mettre en présence un dipôle possédant quatre électrons  $\pi$  délocalisés sur trois centres, et un dipolophile ayant un système  $\pi$  à deux électrons sur deux centres.<sup>1</sup> Ce sont donc des réactions à deux plus quatre électrons, en ce sens fort proches de celles de Diels-Alder.

Du point de vue de leur mécanisme, nous citerons les travaux de Firestone et d'Huisgen, qui proposent respectivement les voies diradicales,<sup>2</sup> ou concertées asynchrones.<sup>3</sup> Huisgen a également fait une étude de la géométrie de l'état de transition. Envisageant le cas général des cycloadditions dipolaires 1-3, il propose un mode d'approche des réactifs selon deux plans parallèles.

Dans le présent travail, nous tentons d'élucider le mécanisme de l'addition du diazométhane sur l'éthylène. Cette synthèse a été effectivement réalisée par Huisgen.<sup>†</sup> Notre précédente analyse du diazométhane<sup>4</sup> met en évidence ses propriétés de dipôle. Si cette cycloaddition n'est pas des plus aisées systématiquement parlant, puisque l'oléfine n'est pas activée, il n'en reste pas moins qu'elle répond parfaitement aux présupposés de la cycloaddition 1-3; par sa taille plus restreinte, elle rend possible une investigation d'autant plus grande de l'hypersurface d'énergie.

## MÉTHODES DE CALCUL

Tous les calculs ont été effectués par la méthode ab initio LCAO-SCF-MO de Roothaan. Nous avons choisi, pour la recherche de la géométrie de l'état de transition, la base minimale de gaussiennes contractées STO-3G<sup>5</sup> du groupe de Pople. Les caractéristiques énergétiques de quelques points de l'hypersurface, à savoir ceux qui correspondent aux réactifs isolés, au complexe activé et à la pyrazoline, ont été recalculées dans la base 7s-3p<sup>6</sup> de Clementi, qui donne de meilleurs résultats énergétiques.

## RESULTATS ET DISCUSSION

### (a) Hypersurface d'énergie potentielle et chemin de réaction

Nous avons calculé l'énergie totale du supersystème diazométhane-éthylène en fonction de paramètres de structure que nous détaillons ci-dessous.

*A priori* l'approche des deux réactifs peut s'effectuer soit en gardant les molécules dans des plans parallèles (approche P)<sup>3</sup> soit en gardant les atomes lourds dans un

même plan (approche C).<sup>7</sup> La Fig. 1 schématise ces deux types d'approche. Comme le montre la Fig. 2, pour des distances intermoléculaires (R) inférieures à 2.75 Å, l'approche C dans laquelle l'atome d'azote se trouve sur la médiatrice de la liaison C<sub>1</sub>C<sub>2</sub> devient la plus favorable. Dès lors, dans la suite nous ne considérons plus que les paramètres géométriques définis sur la Fig. 3: R (distance intermoléculaire);  $\alpha$  (angle d'inclinaison du diazométhane);  $\beta$  (angle CNN);  $\gamma$  (angle de retrait des atomes d'hydrogène du diazométhane);  $\delta$  (angle de retrait des atomes d'hydrogène de l'éthylène);  $\theta$  (angle HCH dans le diazométhane);  $\phi$  (angle HCH dans l'éthylène);  $r_{CN}$  (distance carbone-azote (C<sub>3</sub>N<sub>2</sub>) dans le diazométhane);  $r_{NN}$  (distance azote-azote (N<sub>2</sub>N<sub>2</sub>) dans le diazométhane), et  $r_{CC}$  (distance carbone-carbone (C<sub>1</sub>C<sub>2</sub>) dans l'éthylène).

Pour chaque ensemble de paramètres, la géométrie du supersystème a été optimisée. La précision obtenue sur les distances est estimée à  $\pm 0.03$  Å et celle sur les angles à  $\pm 5^\circ$ . Le Tableau 1 réunit les jeux de paramètres correspondant aux minimums énergétiques de l'hypersurface et définissant le chemin de réaction repris sur la Fig. 4. Nous y avons porté en ordonnée l'énergie relative du

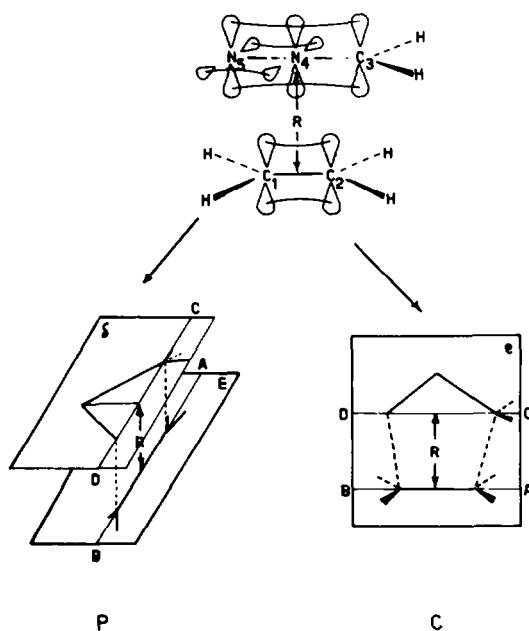


Fig. 1. Schéma de la cycloaddition dipolaire 1-3.

\*Communication privée du Prof. R. Huisgen.

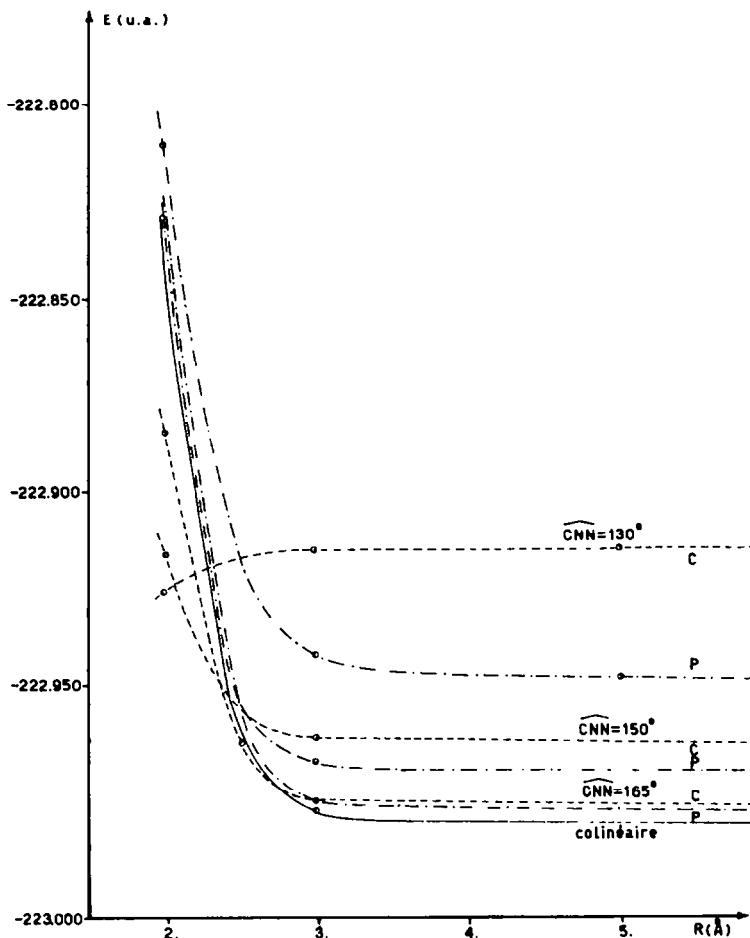


Fig. 2. Energie du supersystème en fonction des paramètres R et  $\beta$ .

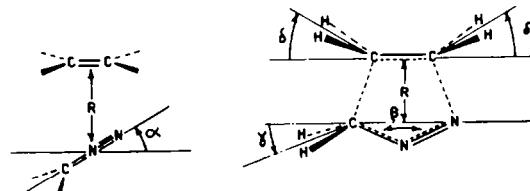


Fig. 3. Définition des paramètres géométriques.

supersystème (en kcal/mol) en choisissant comme zéro l'énergie totale des réactifs à l'infini l'un de l'autre. Signalons que 150 points environ de l'hypersurface ont été

calculés pour obtenir les résultats du Tableau 1. On constatera que, dans l'état de transition, les longueurs de liaison sont les mêmes que dans les réactifs isolés.

Au total, notre étude théorique apporte les renseignements suivants sur la cycloaddition du diazométhane sur l'éthylène: l'approche immédiate des réactifs ( $R < 2.75 \text{ \AA}$ ) s'effectue en laissant les atomes lourds dans un même plan; la molécule de diazométhane adopte progressivement une configuration coudée; les atomes d'hydrogène des deux composés prennent des positions qui préfigurent celles qu'ils occuperont dans la pyrazoline; aucun intermédiaire n'apparaît sur le chemin de la réaction (du moins en absence de solvant); enfin, en base STO-3G, la

Tableau 1. Paramètres géométriques de l'hypersurface, le long du chemin de réaction

$R(\text{\AA})$	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	$\delta(^{\circ})$	$\theta(^{\circ})$	$\phi(^{\circ})$	$r_{CN}(\text{\AA})$	$r_{NN}(\text{\AA})$	$r_{CC}(\text{\AA})$	$E_T(\text{u.a.})$
$\infty$	—	180	—	—	126	117	1.30	1.14	1.34	-222.986520
5.00	30	180	0	0	126	117	1.30	1.14	1.34	-222.986545
3.00	5	180	0	0	126	117	1.30	1.14	1.34	-222.983044
2.75	0	180	0	0	126	117	1.30	1.14	1.34	-222.976758
2.50	0	165	10	0	120	114	1.30	1.14	1.34	-222.966694
2.25 <sup>a</sup>	0	150	10	10	120	114	1.30	1.14	1.34	-222.952730
2.00	0	130	20	30	114	111	1.38	1.18	1.41	-222.991718
1.53 <sup>b</sup>	—	112	—	—	109	109	1.48	1.24	1.53	-223.164469

<sup>a</sup>Etat de transition.

<sup>b</sup>Pyrazoline.

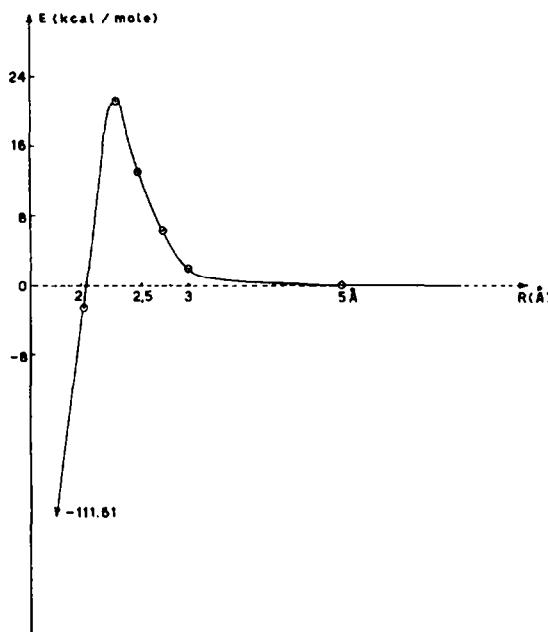


Fig. 4. Energies du supersystème le long du chemin de réaction.

barrière d'activation calculée vaut 21.2 kcal/mol et la chaleur de réaction -111.6 kcal/mol.

(b) Analyse de population le long du chemin de réaction

*Les populations de recouvrement.* Nous réunissons dans le Tableau 2 les populations de recouvrement des différentes liaisons aux points du chemin de réaction précisés dans le Tableau 1.

On constate qu'avant d'atteindre le complexe activé, les populations des constituants du supersystème restent sensiblement constantes et celles des liaisons en formation, quoique faibles, sont positives et augmentent régulièrement. Dans le complexe activé, les populations des liaisons qui se forment deviennent déjà appréciables. Dans le Tableau 3, nous traduisons ces résultats en termes d'énergies de liaison<sup>8</sup> en utilisant la relation:  $E_{AB} = a_{AB}P_{AB}^3 + b_{AB}P_{AB}^2 + c_{AB}P_{AB}$ , où  $E_{AB}$  désigne l'énergie de la liaison considérée et  $P_{AB}$  sa population de recouvrement en base STO-3G.

Les constantes  $a$ ,  $b$  et  $c$  valent respectivement  $a = -216.722$ ,  $b = -263.308$ ,  $c = 153.653$  pour la liaison CC;  $a = -180.214$ ,  $b = 304.951$ ,  $c = 149.666$  pour la liaison CN; et  $a = 1022.05$ ,  $b = -368.408$ ,  $c = 179.843$  pour la liaison NN.

<sup>8</sup>Les barrières d'activation expérimentales pour les cycloadditions sur des oléfines activées varient entre 8 et 16 kcal/mol.

Tableau 2. Populations de recouvrement (base 3G)

R(Å)	C <sub>1</sub> ...C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> ...C <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> ...N <sub>4</sub>	N <sub>4</sub> ...N <sub>5</sub>	N <sub>5</sub> ...C <sub>1</sub>
∞	0.5990	0.0000	0.4585	0.5411	0.0000
5.0	0.5990	0.0000	0.4585	0.5412	0.0000
3.0	0.5998	0.0004	0.4590	0.5427	0.0006
2.75	0.5989	0.0008	0.4598	0.5443	0.0013
2.50	0.5991	0.0069	0.4556	0.5478	0.0059
2.25*	0.5850	0.0365	0.4376	0.5506	0.0273
2.00	0.4788	0.1597	0.3546	0.5050	0.1154
Pyrazoline	0.3564	0.3564	0.2933	0.4307	0.2933

\* Voir Tableau 1.

Tableau 3. Energies de liaison sur le chemin de la réaction

R(Å)	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	N <sub>4</sub> N <sub>5</sub>	N <sub>5</sub> C <sub>1</sub>
∞	139.935	0.000	115.359	151.369	0.000
5.00	139.935	0.000	115.359	151.437	0.000
3.00	140.124	0.062	115.517	152.459	0.090
2.75	139.911	0.123	115.770	153.555	0.195
2.50	139.959	1.070	114.444	155.976	0.894
2.25*	136.609	5.950	108.790	157.936	4.309
2.00	110.144	30.370	83.381	128.495	21.056
Pyrazoline	78.400	78.400	65.584	90.776	65.584

\* Voir Tableau 1.

Dès que le complexe activé est dépassé, les populations de recouvrement totales évoluent rapidement vers les valeurs calculées dans la pyrazoline.

*Les charges nettes des atomes.* Les charges nettes des atomes du supersystème, le long du chemin de réaction, sont reprises dans le Tableau 4. On observe une accumulation d'électrons sur les carbones C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub> et sur l'azote N<sub>4</sub>, dans le complexe activé, alors que les atomes C<sub>3</sub> et N<sub>5</sub> s'appauvrisent en électrons. La Fig. 5 illustre ce phénomène. Nous y avons porté en ordonnée les différences ci-dessous, en globalisant les charges des groupements CH<sub>2</sub>:  $\Delta q_A = (q_A)_R - (q_A)_T$ . Par ailleurs, on peut évaluer le transfert de charge d'un partenaire à l'autre au cours de la réaction par la relation  $t_{C_2H_4} = |\sum_A \Delta q_A|$ .

Cette grandeur est donnée dans la dernière colonne du Tableau 4. On constate un faible transfert de charge du diazométhane vers l'éthylène. Ce transfert est maximum dans l'état de transition.

On peut prévoir que les substituants qui favorisent le transfert électronique abaisseront la barrière d'activation. Ainsi les diazoacanes devraient être de meilleurs réactifs 1-3 dipolaires que le diazométhane. De même, les oléfines portant des substituants attracteurs devraient être de meilleurs dipolarophiles que l'éthylène.

Tableau 4. Diazométhane plus éthylène, charges d'atomes sur le chemin de la réaction; transfert de charge (base 3G)

R(Å)	C <sub>1</sub>	H <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	H <sub>3</sub>	N <sub>4</sub>	N <sub>5</sub>	t <sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub>
∞	-0.1243	0.0622	-0.1243	0.0622	-0.1145	0.0849	-0.0292	-0.0262	0.0000
5.00	-0.1240	0.0628	-0.1250	0.0617	-0.1139	0.0849	-0.0290	-0.0269	0.0000
3.00	-0.1247	0.0639	-0.1267	0.0602	-0.1117	0.0843	-0.0256	-0.0260	0.0052
2.75	-0.1280	0.0610	-0.1274	0.0590	-0.1087	0.0852	-0.0235	-0.0228	0.0154
2.50	-0.1327	0.0568	-0.1271	0.0559	-0.0927	0.0853	-0.0313	-0.0122	0.0244
2.25*	-0.1364	0.0533	-0.1333	0.0515	-0.0623	0.0904	-0.0586	0.0004	0.0601
2.00	-0.1227	0.0600	-0.1255	0.0572	-0.0314	0.0893	-0.1279	-0.0054	0.0138
Pyrazoline	-0.0532	0.0816	-0.1184	0.0641	-0.0532	0.0816	-0.1148	-0.1148	—

\* Voir Tableau 1.

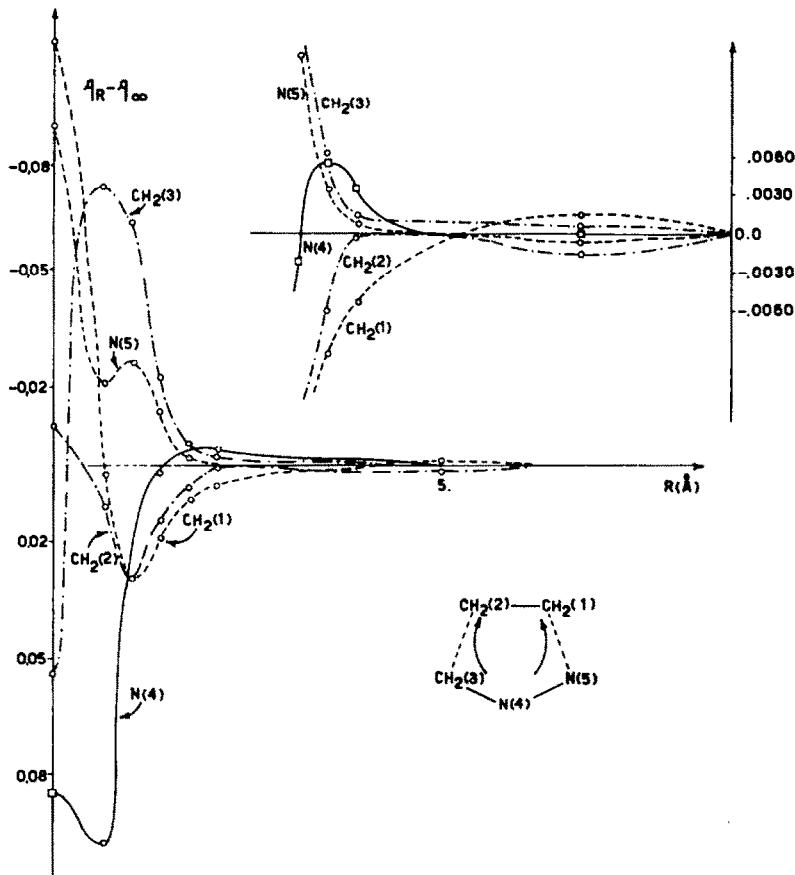


Fig. 5. Variation des charges de groupe au cours de l'approche.

### (c) Analyse de l'état de transition

Nous avons calculé les propriétés de l'état de transition en utilisant une base qui permet d'obtenir de meilleures énergies totales, à savoir, la base de gaussiennes contractées 7s-3p de Clementi.<sup>6</sup> Dans cette base, les énergies totales des réactifs et de l'état de transition valent respectivement  $E_T = -147.191329$  u.a., pour  $\text{CH}_2\text{N}_2$ ;  $E_T = -77.641272$  u.a., pour  $\text{C}_2\text{H}_4$ ; et  $E_T = -224.801640$  u.a., pour le complexe activé.

Dès lors, l'énergie d'activation vaut 19.4 kcal/mol. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la description du complexe activé en termes d'orbitales localisées et au calcul des cartes de potentiel électrostatique autour du supersystème, en différents points du chemin de réaction.

### Les orbitales localisées dans le complexe activé

(a) *La localisation par le procédé de Foster-Boys.*<sup>9</sup> Le procédé de localisation de Foster-Boys permet de préciser le nombre et la nature des liaisons chimiques dans un composé et de calculer les positions des centroïdes de charges négatives associés à ces liaisons.

Les liaisons chimiques dans le supersystème sont schématisées sur la Fig. 6 en différents points du chemin de réaction. Nous y indiquons également les positions des centroïdes de charges. Jusqu'au complexe activé, le nombre et la nature des orbitales localisées restent inchangés. Par contre, on observe des déplacements faibles des centroïdes de charges. Dès que le complexe activé est dépassé, on observe une réorganisation complète des liaisons chimiques. Elles deviennent identi-

ques, en nature, à celles de la pyrazoline. Les mouvements des centroïdes de charges permettent de se faire une idée des déplacements électroniques lors de la cycloaddition. D'après l'évolution des positions des centroïdes de charges des liaisons  $\text{C}_1\text{N}_5$  et  $\text{C}_2\text{C}_3$ , on peut déduire que les "électrons de la liaison  $\text{C}_2\text{C}_3$  proviennent du diazométhane et ceux de la liaison  $\text{C}_1\text{N}_5$  de l'éthylène". La paire libre de l'azote  $\text{N}_4$  provient des électrons de la liaison triple  $\text{N}_4\text{N}_3$ . L'addition du diazométhane sur l'éthylène s'effectue grâce à un déplacement cyclique des électrons mobiles des partenaires, postérieur à la formation de l'état de transition. Nos résultats apportent quelques renseignements sur l'asynchronisme de la réaction. En effet, comme le montre le dessin 3 de la Fig. 6, le centroïde relatif à la liaison  $\text{C}_2\text{C}_3$  se déplace plus rapidement que celui de la liaison  $\text{C}_1\text{N}_5$ . Cette dernière se formerait donc moins vite que la liaison  $\text{C}_2\text{C}_3$ . On notera cependant qu'à tout moment, la distance entre  $\text{C}_2$  et  $\text{C}_3$  reste supérieure à celle entre  $\text{C}_1$  et  $\text{N}_5$ . Ceci résulte non d'une contrainte imposée dans le calcul mais d'une optimisation de géométrie. Ce résultat est d'ailleurs tout à fait cohérent avec la différence bien connue des longueurs de liaison C-C et C-N.

(b) *La localisation par le procédé de Magnasco-Perico.*<sup>10</sup> Utilisant les orbitales localisées par le procédé de Magnasco-Perico, nous avons découpé l'énergie totale du complexe activé en incrément de liaison en utilisant un formalisme décrit par ailleurs.<sup>11</sup> Les résultats obtenus sont décrits dans le Tableau 5. On constate que l'énergie d'activation se localise dans les liaisons C-H et dans la paire libre de l'azote 5. Au total, dans le complexe activé,

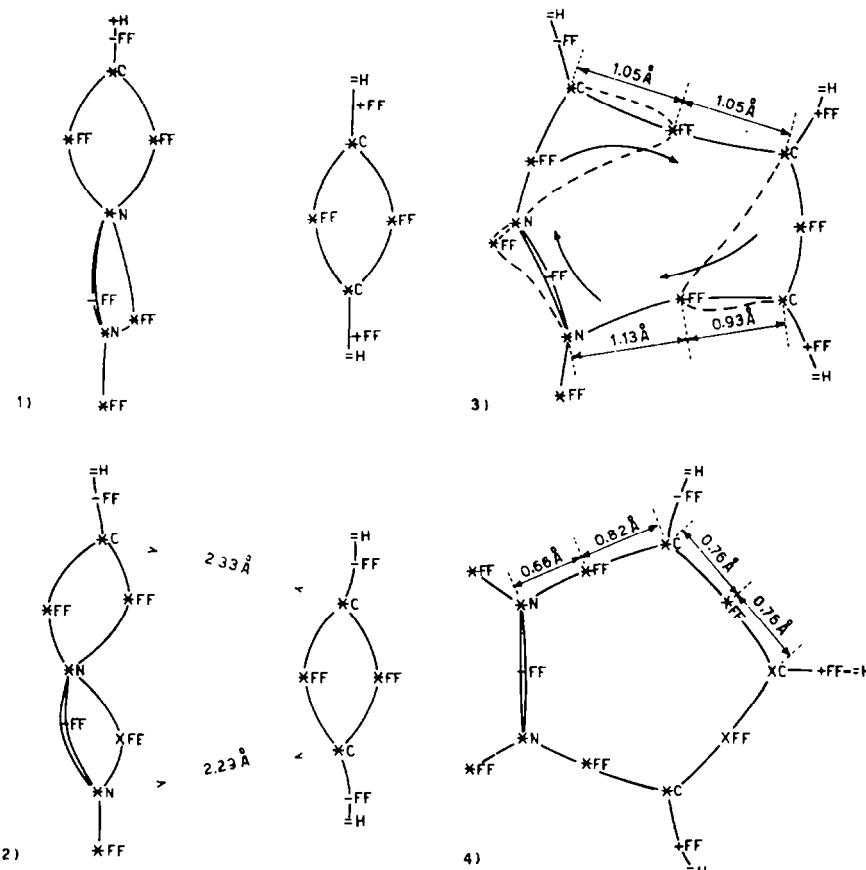


Fig. 6. Evolution des centroïdes de charges sur le chemin de la réaction: (1)  $R = \infty$ ; (2)  $R = 2.25 \text{ \AA}$ ; (3)  $R = 2.00 \text{ \AA}$ ; (4) Pyrazoline. FF = position du centroïde de charges.

Tableau 5. Incréments de liaisons (base 7s-3p)

Centres	$R = \infty$	$R = 2.25^a$	$R = 2.00$	Pyrazoline
$C_1$	-29.0238	-28.9845	-28.9975	-29.0585
$C_2$	-29.0238	-28.9931	-29.0127	-29.0364
$C_3$	-29.0451	-29.0514	-29.0702	-29.0585
$N_4$	-39.8031	-39.5622	-39.5561	-39.5379
$N_5$	-39.5609	-39.7674	-39.6235	-39.5379
$C_1H$	-2.6545	-2.5423	-2.5049	-2.4471
$C_2H$	-2.6545	-2.5545	-2.5078	-2.4409
$C_3H$	-2.6208	-2.5690	-2.5569	-2.4471
$C_1C_2\sigma$	-5.5117	-5.6988	-5.4396	-5.0888
$\pi$	-3.4637	-3.6329	$[-4.8552]_{CN}$	$[-6.0457]_{CN}$
tot	-8.9754	-9.3318	—	—
$C_3N_4\sigma$	-6.7872	-5.8836	-6.4634	-6.0457
$\pi$	-3.6447	-4.7696	$[-4.1916]_{CC}$	$[-5.0888]_{CC}$
tot	-10.3719	-10.6531	—	—
$N_4N_5\sigma$	-7.8922	-7.9411	-7.8565	-7.5925
$\pi$	-5.0914	-5.0773	-4.9522	-4.8290
$\pi$	-4.7684	-4.8222	$[-4.5799]_{pN}$	$[-4.6806]_{pN}$
tot	-17.7520	-17.8002	-12.8087	-12.4215
$pN_5$	-5.4164	-5.2113	-5.0928	-4.6806
Ethylène	-77.6413	-77.5029	$[-78.3304]$	—
Diazométhane	-147.1913	-147.2944	$[-146.5000]$	—

<sup>a</sup>Voir Tableau 1.

l'éthylène est déstabilisé alors que le diazométhane est stabilisé. Dès que l'état de transition est dépassé, les incrément de liaison du supersystème sont très proches de ceux de la pyrazoline. Nous avons également calculé les densités totales et les densités d'orbitales localisées dans le complexe activé. Ces résultats sont réunis sur la Fig. 7, où nous avons également représenté les densités dues à l'éthylène et au diazométhane pris isolément dans le supersystème. On notera surtout la formation des liaisons simples  $C_2C_3$  et  $C_1N_3$  à partir des orbitales  $\pi$  des deux partenaires.

#### Les cartes de potentiel électrostatique

Nous avons calculé les cartes de potentiel électrostatique autour du supersystème, en plusieurs points du chemin de réaction, grâce à la relation<sup>12</sup>

$$V(R) = \int \frac{-\rho(r) + \sum_{\lambda} Z_{\lambda} \delta(r_{\lambda} - r)}{R - r} dr.$$

Les résultats obtenus sont décrits sur la Fig. 8. Les courbes d'isopotentiel tracées en pointillés correspondent aux régions négatives. La comparaison des dessins 4 et 5 montre très bien le mouvement cyclique des électrons qui suit la formation du complexe activé. Comme nous le

montrerons plus explicitement dans un travail ultérieur, un substituant électrocapteur fixé en  $C_1$  sur l'oléfine favorise la réaction de même qu'un substituant électrodonneur sur le diazométhane. Des calculs quantomécaniques permettent ainsi d'interpréter les effets de substituants dans les réactions d'addition dipolaire 1-3 et de comprendre l'orientation de la cycloaddition.

#### CONCLUSIONS

Ce travail nous a permis de dégager les principales caractéristiques de la cycloaddition dipolaire 1-3 du diazométhane sur l'éthylène. Nous rappelons les plus importantes:

- lors de la formation du complexe activé, les atomes lourds restent dans un même plan;
- la structure électronique de l'état de transition est très proche de celle des molécules non perturbées;
- les liaisons  $\sigma$  entre les partenaires se forment grâce à un mouvement cyclique de leurs électrons  $\pi$ ;
- à l'état de transition, on observe un faible transfert de charge du dipôle vers le dipolarophile;
- la liaison  $CC$  se forme un peu plus rapidement que la liaison  $CN$ .

Nous nous proposons de généraliser ce travail en changeant la nature du dipôle et en considérant des oléfines activées. Les premiers résultats obtenus dans

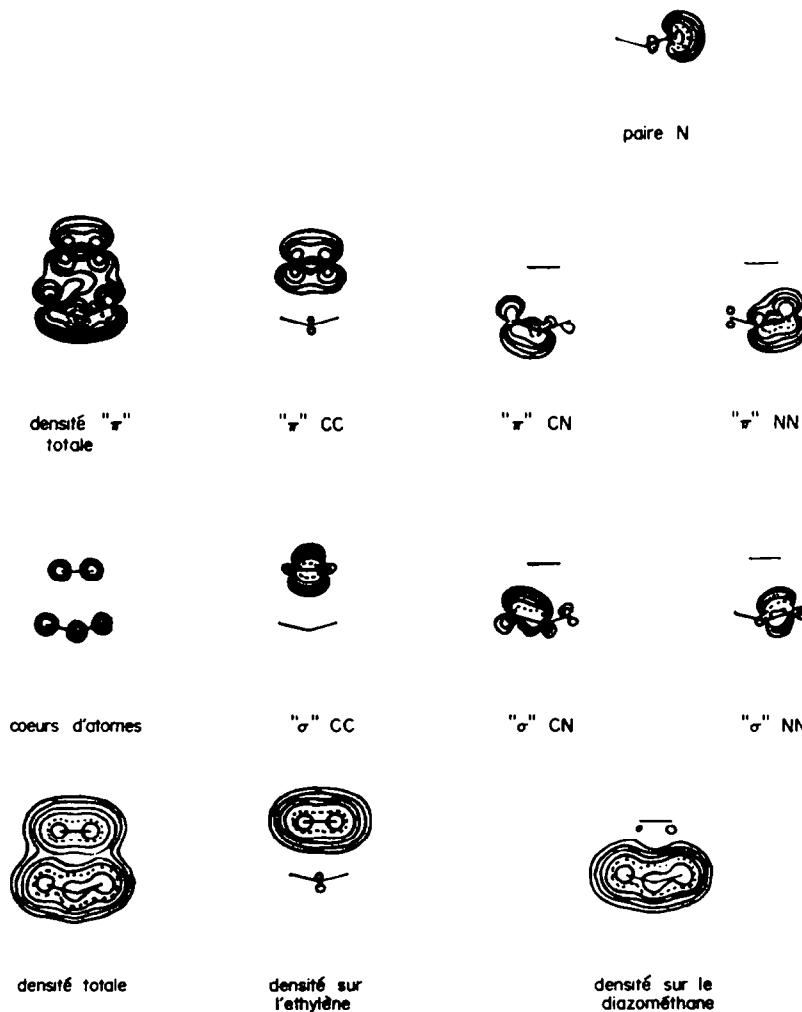


Fig. 7. Courbes de densité électronique dans le plan des atomes lourds du complexe activé ( $R = 2.25 \text{ \AA}$ ).

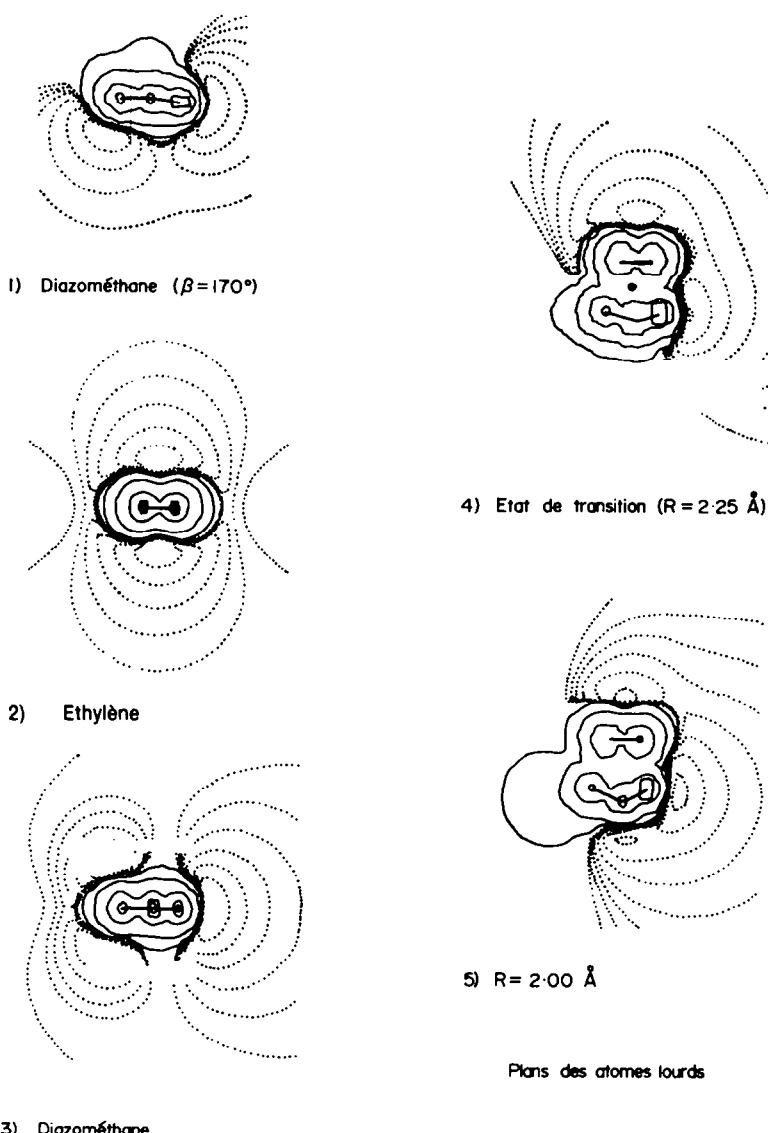


Fig. 8. Cartes de potentiel électrostatique en quelques points du chemin de réaction. Plans perpendiculaires aux molécules.

cette optique montrent que les cycloadditions du diazométhane sur les oléfines activées suivent un chemin de réaction très semblable à celui décrit dans ce travail, mais que l'énergie d'activation de l'addition "normale"<sup>13</sup> est plus petite que celle de l'addition "réverse". Nous nous refusons, bien entendu, à généraliser nos conclusions aux cycloadditions faisant intervenir d'autres types de dipôles 1-3. Ainsi, comme nous le montrent des résultats récents que nous avons obtenus, l'état de transition de la réaction  $O_3 + CH_2 = CH_2$  n'est pas plan. Le mode d'approche des réactifs dans les cycloadditions dipolaires 1-3 dépend ainsi intimement de la nature du dipôle.

**Remerciements**—Nous tenons à remercier R. Bonaccorsi pour avoir mis à notre disposition le programme de calcul des cartes de potentiel électrostatique. L'un de nous (M.S.) remercie le Fonds

National de la Recherche Scientifique pour son soutien qui a permis la réalisation de ce travail.

#### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup>R. Huisgen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2**, 633 (1963).
- <sup>2</sup>R. A. Firestone, *J. Org. Chem.* **33**, 2285 (1968).
- <sup>3</sup>R. Huisgen, *J. Org. Chem.* **33**, 2291 (1968).
- <sup>4</sup>G. Leroy et M. Sana, *Theoret. Chim. Acta* **33**, 329 (1974).
- <sup>5</sup>W. J. Hehre, R. F. Stewart et J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **51**, 2657 (1969).
- <sup>6</sup>E. Clementi, M. Clementi et D. R. Davis, *J. Phys. Chem.* **46**, 4725 (1947).
- <sup>7</sup>O. E. Polansky et P. Schuster, *Tetrahedron Letters* **30**, 2019 (1964).
- <sup>8</sup>G. Leroy, P. Martin et D. Peeters, *J. Chim. Phys.* **3**, 319 (1974).
- <sup>9</sup>S. J. Boys, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 296 (1960).
- <sup>10</sup>V. Magnasco et A. Perico, *J. Phys. Chem.* **71**, 971 (1967).
- <sup>11</sup>D. Peeters, *Thèse de doctorat*, UCL (1974).
- <sup>12</sup>R. Bonaccorsi, *Theoret. Chim. Acta* **21**, 17 (1971).
- <sup>13</sup>K. von Auwers et F. Konig, *Ann. Chem.* **496**, 27 (1932).