

Structure du Di- μ -hydroxo-bis[dinitratodioxouranate(VI)] de Choline, [C₅H₁₄NO]₂[(UO₂)₂(NO₃)₄(OH)₂]

PAR BERNARD VIOSSAT

*Laboratoire de Chimie Générale, UER de Médecine et Pharmacie, 34 rue du Jardin des Plantes, 86034 Poitiers
CEDEX, France*

NGUYEN-HUY DUNG

*Laboratoire de Chimie Minérale et Structurale, UER des Sciences Pharmaceutiques de Caen, 1 rue Vaubénard,
14032 Caen CEDEX, France*

ET COLETTE SOYE

*Laboratoire de Chimie Générale, UER de Médecine et Pharmacie, 34 rue du Jardin des Plantes, 86034 Poitiers
CEDEX, France*

(Reçu le 15 mai 1982, accepté le 19 janvier 1983)

Abstract. $M_r = 1030.44$, $P2_1/b$, $a = 9.782$ (4), $b = 13.763$ (2), $c = 12.968$ (1) Å, $\gamma = 127.227$ (7)°, $V = 1390.1$ Å³, $D_m = 2.54$ (2), $D_x = 2.46$ Mg m⁻³, $Z = 2$, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, room temperature, $F(000) = 952$. The structure was solved by the heavy-atom method and refined by the least-squares method to a final $R = 0.046$ and $R_w = 0.041$ for 1881 independent reflections. The [(CH₃)₃N-CH₂-CH₂OH]⁺ choline cations are linked by hydrogen bonding to dimeric and centrosymmetric dinuclear anion complexes [(UO₂)₂(NO₃)₄(OH)₂]²⁻. The U atoms are eight-coordinated and double-bridged *via* centrosymmetrically related hydroxyl O atoms. The nitrate groups are bidentate and occupy *cis* positions in the U coordination polyhedron.

Introduction. La choline est une base forte, très hygroscopique comme la plupart de ses sels. En cherchant à former des uranates de choline, l'un d'entre nous a préparé un nitrate d'uranyle et de choline (Soye, 1949) en neutralisant une solution aqueuse de nitrate d'uranyle par une solution concentrée de choline. Lorsque la solution a un pH de 4, celle-ci est évaporée lentement: les cristaux jaune vif apparaissent. Lavés à l'alcool puis à l'éther, ils sont purifiés par recristallisation dans l'eau. L'uranium est dosé à l'état de U₃O₈, la choline sous forme de periodure ou de reineckate. Ce composé n'est pas hygroscopique. La cryoscopie en solution aqueuse semble indiquer l'existence d'un dimère.

L'étude radiocristallographique a été entreprise dans le but de connaître le mode d'association de la choline au nitrate d'uranyle.

Partie expérimentale. Afin d'obtenir des cristaux de taille et de qualité convenables, le produit a été

recristallisé dans l'éthanol anhydre. Le monocristal choisi mesure environ 250 × 100 × 75 μm. Les spectres obtenus à la chambre de Weissenberg et à la chambre de précession avec le rayonnement Cu $K\alpha$ mettent en évidence un réseau de symétrie monoclinique. Les extinctions systématiques sont celles du groupe $P2_1/b$. Les paramètres cristallins ont été déterminés à la température ambiante à partir des clichés d'oscillation/rotation et de Weissenberg, puis affinés par la méthode des moindres carrés à partir de quinze réflexions mesurées avec un diffractomètre automatique Syntex $P2_1$ fonctionnant avec le rayonnement Mo $K\alpha$ isolé par un monochromateur. La densité expérimentale a été mesurée par flottaison. Les intensités de 3974 réflexions indépendantes ont été mesurées avec le diffractomètre effectuant un balayage en $\omega-2\theta$ dans l'intervalle des angles $-0,70 + 2\theta_1$ et $0,70 + 2\theta_2$, θ_1 et θ_2 étant les angles de diffraction correspondant respectivement aux longueurs d'onde $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du molybdène ($0 \leq \theta \leq 25,2^\circ$, $-13 \leq h \leq 13$, $0 \leq k \leq 13$, $0 \leq l \leq 14$). Seules 1881 réflexions ont été considérées comme observées [$I \geq 3\sigma(I)$] et leurs intensités corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. L'étude de la fonction de Patterson tridimensionnelle a permis de connaître la position de l'atome d'uranium présent dans l'unité asymétrique. Les atomes d'oxygène, d'azote et de carbone ont ensuite été localisés progressivement sur les sections des séries de Fourier des différences ($F_o - F_c$). Le programme utilisé pour la détermination et l'affinement de la structure est celui de Busing (1971) à matrice complète. Les facteurs de diffusion introduits sont ceux que donnent *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) pour les atomes neutres. Ils ont été corrigés des parties réelle et imaginaire de la diffusion anormale. L'extinction secondaire, supposée isotrope, a été traitée selon la méthode de Becker &

Coppens (1975). Au terme de l'affinement, les facteurs $R = 0,046$ et $R_w = 0,041$ [$w = 1/\sigma^2(F)$].*

Discussion. Les coordonnées atomiques relatives, les principales distances interatomiques et les angles des liaisons issues d'un même atome sont rassemblés dans les Tableaux 1 et 2. Distances et angles ont été calculés avec le programme *ORFFE* (Busing, Martin & Levy, 1964). La Fig. 1 représente la projection des contenus de la maille sur la face (100) et précise la numérotation adoptée pour désigner l'unité formulaireire.

La structure est formée de molécules discrètes constituées d'un anion complexe dinucléaire $[(\text{UO}_2)_2(\text{NO}_3)_4(\text{OH})_2]^{2-}$ et de deux cations choline $[(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+$.

La Fig. 2 (*ORTEP*, Johnson, 1965) représente une vue stéréoscopique de cette molécule. Les quatre groupements formulaireux constituant la maille sont liés deux à deux pour réaliser deux molécules comportant chacune un centre de symétrie.

Le complexe anionique dinucléaire. Celui-ci est centrosymétrique. Chaque atome d'uranium est entouré de huit atomes d'oxygène répartis aux sommets d'une bipyramide à base hexagonale, les atomes d'oxygène du groupement uranyle se trouvant en position apicale. Ce groupement est quasiliénaire [$\text{O}(1)-\text{U}-\text{O}(2) = 177,1(4)^\circ$]; l'écart à la linéarité, bien que significatif, correspond aux valeurs habituellement observées. Les distances $\text{U}-\text{O}(1)$ et $\text{U}-\text{O}(2)$ sont très proches (moyenne 1,706 Å), mais elles sont un peu plus courtes

* Les listes des facteurs de structure observés et calculés, des paramètres thermiques anisotropes, de l'équation du plan moyen $P(1)$, et des contacts intermoléculaires inférieurs à 3,5 Å ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38336: 14 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles des liaisons ($^\circ$), avec écarts-type entre parenthèses

(a) Environnement de l'atome d'uranium			
U—O(1)	1,71 (1)	U—O(6)	2,577 (9)
U—O(2)	1,70 (1)	U—O(7)	2,499 (9)
U—O(3)	2,583 (9)	U—O(10)	2,339 (7)
U—O(5)	2,535 (8)	U—O(10')	2,343 (7)
O(1)—U—O(2)	177,1 (4)	O(3)—U—O(6)	109,6 (3)
O(1)—U—O(3)	87,9 (4)	O(3)—U—O(7)	158,6 (3)
O(1)—U—O(5)	88,6 (4)	O(3)—U—O(10)	67,2 (3)
O(1)—U—O(6)	88,6 (4)	O(3)—U—O(10')	134,6 (3)
O(1)—U—O(7)	87,7 (4)	O(5)—U—O(6)	60,4 (3)
O(1)—U—O(10)	91,1 (4)	O(5)—U—O(7)	109,7 (3)
O(1)—U—O(10')	92,4 (4)	O(5)—U—O(10)	116,4 (3)
O(2)—U—O(3)	91,2 (4)	O(5)—U—O(10')	176,1 (3)
O(2)—U—O(5)	88,7 (4)	O(6)—U—O(7)	49,3 (3)
O(2)—U—O(6)	89,2 (4)	O(6)—U—O(10)	176,8 (3)
O(2)—U—O(7)	92,2 (4)	O(6)—U—O(10')	115,8 (3)
O(2)—U—O(10)	91,0 (4)	O(7)—U—O(10)	133,8 (3)
O(2)—U—O(10')	90,2 (3)	O(7)—U—O(10')	66,6 (3)
O(3)—U—O(5)	49,3 (3)	O(10)—U—O(10')	67,4 (3)
U—O(10)—U'	112,6 (3)		
(b) Groupements nitrate			
N(1)—O(3)	1,24 (1)	N(2)—O(6)	1,25 (1)
N(1)—O(4)	1,21 (1)	N(2)—O(7)	1,26 (1)
N(1)—O(5)	1,30 (1)	N(2)—O(8)	1,22 (1)
O(3)—N(1)—O(4)	125 (1)	O(6)—N(2)—O(7)	115 (1)
O(3)—N(1)—O(5)	114 (1)	O(6)—N(2)—O(8)	123 (1)
O(4)—N(1)—O(5)	121 (1)	O(7)—N(2)—O(8)	122 (1)
(c) Cation choline			
C(1)—O(9)	1,43 (2)	N(3)—C(3)	1,59 (2)
C(1)—C(2)	1,55 (2)	N(3)—C(4)	1,46 (2)
C(2)—N(3)	1,50 (2)	N(3)—C(5)	1,49 (2)
O(9)—C(1)—C(2)	114 (1)	C(2)—N(3)—C(5)	118 (2)
C(1)—C(2)—N(3)	117 (1)	C(3)—N(3)—C(4)	112 (2)
C(2)—N(3)—C(3)	110 (1)	C(3)—N(3)—C(5)	105 (1)
C(2)—N(3)—C(4)	106 (1)	C(4)—N(3)—C(5)	106 (2)

Code de symétrie: (i) $1-x, 1-y, 1-z$.

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives et facteurs d'agitation thermique équivalents avec écarts-type

	$B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$			$B_{\text{eq}} (\text{Å}^2)$
	x	y	z	
U	0,72844 (5)	0,56881 (4)	0,55257 (3)	2,94 (2)
O(1)	0,703 (1)	0,436 (1)	0,5295 (6)	4,9 (4)
O(2)	0,763 (1)	0,703 (1)	0,5786 (6)	4,7 (4)
O(3)	0,661 (1)	0,505 (1)	0,7441 (7)	5,3 (4)
O(4)	0,851 (1)	0,551 (1)	0,8612 (8)	7,2 (7)
O(5)	0,925 (1)	0,6107 (9)	0,7015 (7)	5,1 (4)
O(6)	1,053 (1)	0,687 (1)	0,5200 (7)	5,5 (4)
O(7)	0,898 (1)	0,651 (1)	0,3893 (7)	5,4 (4)
O(8)	1,167 (1)	0,731 (1)	0,3671 (8)	8,6 (7)
O(9)	0,280 (1)	0,2648 (9)	0,7411 (7)	5,4 (5)
O(10)	0,437 (1)	0,4596 (8)	0,5916 (5)	3,5 (3)
N(1)	0,810 (2)	0,553 (1)	0,7734 (8)	5,3 (7)
N(2)	1,044 (2)	0,691 (1)	0,424 (1)	5,9 (7)
N(3)	0,316 (1)	0,076 (1)	0,639 (1)	4,9 (5)
C(1)	0,325 (2)	0,198 (2)	0,796 (1)	6,3 (1,2)
C(2)	0,416 (2)	0,159 (2)	0,729 (1)	7,2 (1,1)
C(3)	0,294 (3)	0,147 (2)	0,553 (1)	8,7 (1,1)
C(4)	0,414 (3)	0,035 (3)	0,601 (2)	11,9 (1,7)
C(5)	0,140 (3)	-0,037 (2)	0,660 (2)	11,4 (1,1)

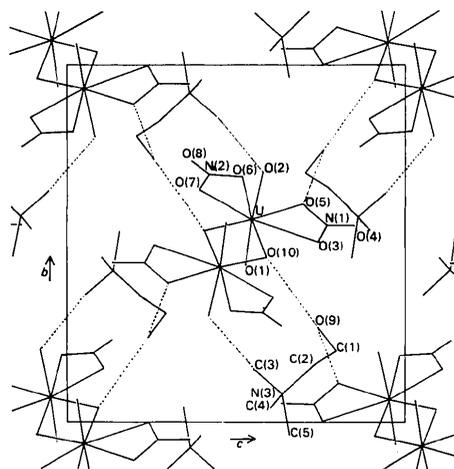


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan (100).

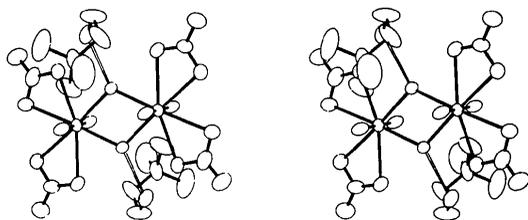


Fig. 2. Vue stéréoscopique de la molécule.

que celles indiquées généralement pour le groupement uranyle: 1,749 (7) et 1,770 (7) Å dans le nitrate d'uranyle hexahydraté (Taylor & Mueller, 1965), 1,78 (2) Å dans le trinitratodioxouranate(VI) de rubidium (Barclay, Sabine & Taylor, 1965). Les six atomes d'oxygène de la base hexagonale sont contenus dans un plan $P(1)$. Quatre d'entre eux, O(3), O(5), O(6) et O(7), appartiennent à deux groupes nitrate bidentates, tandis que les deux autres, O(10) et O(10^b), correspondent aux groupements hydroxo et forment un double pont entre les deux atomes d'uranium. La droite qui joint O(1) et O(2) est perpendiculaire à $P(1)$. Les longueurs des liaisons U—O(10) et U—O(10^b) sont très voisines (moyenne 2,341 Å) et comparables aux valeurs trouvées par Åberg (1969) dans un composé possédant également un double pont hydroxo, le dimère [(UO₂)₂(OH)₂Cl₂(H₂O)₄], soit des longueurs comprises entre 2,32 et 2,40 Å. De même, l'angle O(10)—U—O(10^b) a une valeur de 67,4 (3)°, qui est semblable à celles indiquées dans [(UO₂)₂(OH)₂Cl₂(H₂O)₄], soit 66,8 (7) et 67,2 (7)°. Nassimbeni, Rodgers & Haigh (1976) ont décrit la structure du dimère [(C₇H₄NO₈U)(C₇H₁₁N₂)₂], dans lequel les atomes d'uranium sont également entourés de huit atomes d'oxygène; deux d'entre eux, qui appartiennent aux groupements carboxyliques de deux molécules d'acide salicylique, relient les deux atomes d'uranium par un double pont. Les distances U—O correspondantes sont égales à 2,425 (8) et 2,467 (7) Å. Les écarts avec les valeurs trouvées dans la structure que nous décrivons s'expliquent par la différence dans l'environnement des atomes d'oxygène pontés (groupements carboxylique dans un cas, hydroxo dans l'autre).

Evans (1963) a montré que le groupement uranyle pouvait être coordonné à quatre, cinq ou six atomes d'oxygène situés dans son plan équatorial. Les coordinences quatre et cinq sont géométriquement stables; les atomes d'oxygène peuvent alors s'approcher à une distance optimum dans le plan sans qu'il y ait un encombrement excessif. Par contre, la coordinence six, avec les six atomes d'oxygène dans un même plan, n'est stable que si ces atomes appartiennent à des groupements anioniques bidentates fortement polarisés. Mais alors les caractéristiques géométriques des ligands conditionnent la coordinence de l'uranium: les ligands bidentates à distances O...O inférieures à 2,4 Å tendent

à donner la coordinence six, et les ligands à distances O...O supérieures à 2,4 Å tendent à donner la coordinence cinq. Le groupement nitrate entre dans la première catégorie (distance O...O voisine de 2,11 Å).

Ces deux groupements nitrate bidentates occupent une position *cis* dans la sphère de coordination de l'atome d'uranium. Cette géométrie exceptionnelle pour un dinitratouranate(VI) est imposée ici par la présence du double pont hydroxo. Ces groupes nitrate sont responsables de la forte distorsion angulaire de l'hexagone de base: les angles O—U—O sont égaux à 49,3 (3)° si les deux atomes d'oxygène appartiennent au même groupe nitrate. Cette valeur est comparable à celles trouvées par Hall, Rae & Waters (1965) dans le diaquadinitratodioxouranate(VI) tétrahydraté, soit 48,6 et 49,0°. Cette distorsion se manifeste également lorsque d'autres ligands bidentates se lient à l'uranium(VI) (Legros & Jeannin, 1976, et références citées). Elle ne serait pas due à la géométrie du ligand, mais à l'état d'hybridation des atomes d'oxygène.

Les longueurs des liaisons entre chaque atome d'uranium et les atomes d'oxygène des deux groupements nitrate sont comprises entre 2,499 (9) et 2,583 (9) Å (moyenne 2,548 Å), valeurs légèrement supérieures à celles indiquées par Hall *et al.* (1965) (2,44 et 2,50 Å), mais très voisines de celle trouvée par Graziani, Bombieri, Forsellini, Degetto & Marangoni (1973) dans le bis(éthyl carbamate)-dinitratodioxouranate(VI) soit 2,53 (2) Å. L'existence de ces liaisons explique que la symétrie D_{3h} du groupe nitrate libre soit abaissée dans notre composé. Les angles O(3)—N(1)—O(5) et O(6)—N(2)—O(7) ont des valeurs inférieures à celles que prévoit l'hybridation sp^2 . On note une symétrie C_{2v} dans N(2), O(6), O(7), O(8). La présence d'une liaison hydrogène O(9)H...O(5ⁱⁱ) de longueur égale à 2,86 (1) Å est sans doute responsable de la basse symétrie C_s du groupe N(1), O(3), O(4), O(5). Ces deux groupements nitrate sont plans, les sommes des angles O—N—O étant égales à 360°. Ils sont contenus dans le plan de base hexagonal. Celui-ci contient donc, outre les deux atomes d'uranium, quatre atomes d'azote et quatorze atomes d'oxygène. Les longueurs et les angles des liaisons ont des valeurs comparables à celles indiquées par Addison, Logan, Wallwork & Garner (1971) pour des composés homologues.

Le cation choline. L'atome O(10), qui correspond au groupement OH⁻ de la choline, entre donc dans la sphère de coordination de l'atome d'uranium.

La choline fait partie de la très importante famille des composés à activité cholinergique, dont la plupart sont obtenus par estérification de la fonction alcool, l'acétylcholine étant le représentant le plus connu.

Le cation choline [(CH₃)₃NCH₂CH₂OH]⁺ n'a été décrit que dans le reineckate de choline (Takeuchi & Saito, 1957), et le chlorure de choline qui existe sous deux variétés cristallines: la forme β désordonnée, de

haute température, récemment décrite par Petrouleas, Lemmon & Christensen (1978), et la forme α de basse température (Senko & Templeton, 1960; Hjortås & Sørum, 1971). Alors que, dans ce dernier composé, les longueurs des liaisons N—C entre l'azote tétravalent et le carbone d'un des groupements méthyle sont presque identiques (moyenne 1,50 Å), on remarque des différences importantes pour le composé que nous décrivons. Ainsi, la liaison N(3)—C(3) a une longueur de 1,59 (2) Å, alors que les deux autres liaisons, N(3)—C(4) et N(3)—C(5), ont respectivement pour longueurs 1,46 (2) et 1,49 (2), valeurs comparables à celle indiquée par Sutton (1965) pour ce type de liaison, soit 1,479 \pm 0,005 Å. Il est probable que cette valeur élevée soit due à l'existence d'une liaison hydrogène C(3)—H...O(2) de longueur 2,97 (1) Å. Une partie de la charge positive de l'azote quaternaire passerait sur les groupements qui lui sont directement liés. Sutor (1963) compare ainsi la morphologie d'un contact CH...O à celle d'une liaison hydrogène. L'atome C(3) a un B_{eq} nettement plus faible que celui des atomes C(4) et C(5), soit 8,7 Å² au lieu de 11,9 et 11,4 Å², ce qui est cohérent avec l'existence de la liaison C(3)—H...O(2). La chaîne O—C—N⁺ a une conformation 'gauche' avec un angle de torsion de 61 (2)°, correspondant donc à une configuration synclinale idéale. De nombreuses structures de substances cholinergiques possédant la chaîne choline ont été décrites (Barrans, 1971). La conformation 'droite' a été décrite pour quelques unes d'entre elles (Jensen, 1975), mais la plupart possèdent une conformation 'gauche'. Il faut noter que la conformation de la chaîne choline a été très étudiée aussi bien à l'état solide ou en solution que d'une manière théorique (Post, 1978, et références citées). L'angle de torsion est égal à -85° dans le chlorure de choline (Senko & Templeton, 1960).

Les longueurs des liaisons de la chaîne sont comparables aux valeurs citées par Barrans (1971), mais différent nettement des valeurs trouvées par Senko & Templeton (1960), puis par Hjortås & Sørum (1971) dans la structure du chlorure de choline. Les premiers auteurs relient en particulier la valeur anormalement élevée de la liaison N(3)—C(2), soit 1,559 Å, au fait que le chlorure de choline se décompose très rapidement en acétaldéhyde et triméthylamine sous l'effet de radiations ionisantes (Tolbert *et al.*, 1953), ce qui n'est pas le cas du composé que nous décrivons.

Conclusion. La résolution de cette structure nous a permis de comprendre le mode d'association de la

choline au nitrate d'uranyle pour former un composé de coordination. A l'état solide comme en solution, il s'agit d'une entité chimique discrète formée de molécules dimérisées comportant deux cations choline reliés à un groupement anionique dinucléaire par des liaisons hydrogène. La position *cis* des deux groupements nitrate dans la sphère de coordination d'un atome d'uranium n'a, à notre connaissance, jamais été décrite à ce jour. Elle est imposée ici par la présence du double pont hydroxo reliant les deux atomes d'uranium.

Références

- ÅBERG, M. (1969). *Acta Chem. Scand.* **23**, 791–810.
 ADDISON, C. C., LOGAN, N., WALLWORK, S. C. & GARNER, C. D. (1971). *Q. Rev. Chem. Soc.* **25**, 289–322.
 BARCLAY, G. A., SABINE, T. M. & TAYLOR, J. C. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 205–209.
 BARRANS, Y. (1971). Thèse, Univ. de Bordeaux.
 BECKER, P. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 417–425.
 BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 EVANS, H. T. (1963). *Science*, **141**, 154–158.
 GRAZIANI, R., BOMBIERI, G., FORSELLINI, E., DEGETTO, S. & MARANGONI, G. (1973). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 451–454.
 HALL, D., RAE, A. D. & WATERS, T. N. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 389–395.
 HJORTÅS, J. & SØRUM, H. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1320–1323.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, pp. 71–98. Birmingham: Kynoch Press.
 JENSEN, B. (1975). *Acta Chem. Scand. Ser. B*, **29**, 891–903.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 LEGROS, J. P. & JEANNIN, Y. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2497–2503.
 NASSIMBENI, L. R., RODGERS, A. L. & HAIGH, J. M. (1976). *Inorg. Chim. Acta*, **20**, 149–153.
 PETROULEAS, V., LEMMON, R. M. & CHRISTENSEN, A. (1978). *J. Chem. Phys.* **68**(5), 2243–2246.
 POST, M. L. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 1741–1744.
 SENKO, M. E. & TEMPLETON, D. H. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 281–285.
 SOYE, C. (1949). *C. R. Acad. Sci.* **228**, 1228–1230.
 SUTOR, D. J. (1963). *J. Chem. Soc.* pp. 1105–1110.
 SUTTON, L. E. (1965). *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. Supplement, Special Publication No. 18. London: The Chemical Society.
 TAKEUCHI, Y. & SAITO, Y. (1957). *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **30**, 319–325.
 TAYLOR, J. C. & MUELLER, M. H. (1965). *Acta Cryst.* **B19**, 536–543.
 TOLBERT, B. M., ADAMS, P. T., BENNETT, E. L., HUGUES, A. M., KIRK, M. R., LEMMON, R. M., NOLLER, R. M., OSTWALD, R. & CALVIN, M. (1953). *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 1867–1868.