

Wolfram Grimme

## Thermische Umlagerung von *cis*-Bicyclo[6.1.0]nonatrien-(2.4.6)-molybdäntricarbonyl

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Köln

(Eingegangen am 16. August 1966)

■ *cis*-Bicyclo[6.1.0]nonatrien-(2.4.6) (**1a**) wird durch Überführen in den Komplex *cis*-Bicyclo[6.1.0]nonatrien-(2.4.6)-molybdäntricarbonyl (**5b**) thermisch stabilisiert. Während freies **1a** bei Temperaturen um 90° in ein Gemisch von *cis*- und *trans*-8.9-Dihydro-inden (**3a** und **4a**) übergeht, lagert es sich als Ligand in **5b** bei 125° zu komplex gebundenem Bicyclo[4.2.1]nonatrien-(2.4.7) (**6**) um.

■ Die Eigenschaften eines Olefins werden durch seinen Einbau in Metallcarbonyl-Komplexe in zweifacher Hinsicht abgewandelt. Aufgrund der Einbeziehung ihrer  $\pi$ -Elektronen in Atomorbitale des Metalls verlieren  $\pi$ -komplexierte Doppelbindungen ihre olefinische Reaktivität, z. B. gegenüber der katalytischen Hydrierung oder der Diels-Alder-Reaktion. Außerdem zwingt die Bindung an ein Übergangsmetall ein flexibles Olefin — häufig unter Aufweitung des Doppelbindungsabstandes und Verzerrung der Valenzwinkel — in eine starre Konfiguration.

Die thermische Valenzisomerisierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe war in den letzten Jahren Gegenstand eingehender kinetischer und stereochemischer Untersuchungen<sup>1)</sup>. Die zur Deutung ihres Ablaufs herangezogenen quantenmechanischen Berechnungen<sup>2)</sup> stellen ein überzeugendes Beispiel für die Aussagekraft der Molekülorbital-Theorie dar. Da viele der zu einer Valenzisomerisierung fähigen Olefine als Liganden in Metall- $\pi$ -Komplexe eingebaut werden können, erschien es von Interesse zu prüfen, ob diese thermische Umlagerung auch in einem Metallkomplex ablaufen kann.

Voraussetzung für die Isomerisierung eines komplexierten Olefins ist es, daß der umgelagerte Ligand dieselbe Anzahl  $\pi$ -Elektronen in die Atomorbitale des Metalls delokalisieren kann. Außerdem bedingt die recht leicht erfolgende thermische Dissoziation von Olefin-Metallkomplexen für die Beobachtung einer Valenzisomerisierung im intakten Komplex, daß die Aktivierungsschwelle dieser Reaktion gering ist.

Unter diesen Gesichtspunkten erschien für die geplante Untersuchung das *cis*-Bicyclo[6.1.0]nonatrien-(2.4.6) (**1a**) als Ligand geeignet. In Analogie zum Cyclooctatrien-(1.3.5)<sup>3)</sup> und zum Cyclooctatetraen<sup>4)</sup> stand zu erwarten, daß das im 8-Ring

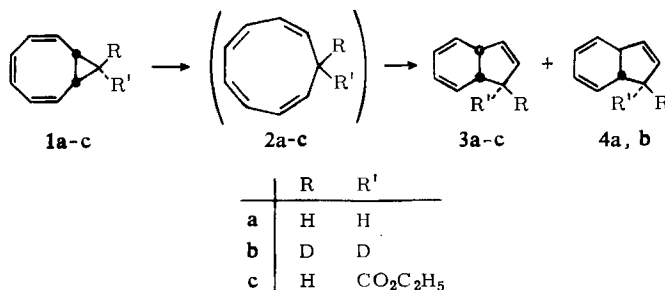
<sup>1)</sup> Für eine Übersicht siehe: *E. Vogel*, *Angew. Chem.* **74**, 829 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 1 (1963); *W. v. E. Doering* und *W. R. Roth*, *Angew. Chem.* **75**, 27 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 115 (1963); *S. J. Rhoads* in „Molecular Rearrangements“, Bd. I, S. 655, Herausgeber P. de Mayo, Interscience Publishers, New York—London, 1963.

<sup>2)</sup> *R. B. Woodward* und *R. Hoffmann*, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 395, 2511 (1965).

<sup>3)</sup> *E. O. Fischer*, *C. Palm* und *H. P. Fritz*, *Chem. Ber.* **92**, 2645 (1959).

<sup>4)</sup> *S. Winstein*, *H. D. Kaesz*, *C. G. Kreiter* und *E. C. Friedrich*, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 3267 (1965).

vorliegende konjugierte Triensystem von **1a** mit Metallen der VI. Nebengruppe Metalltricarbyl-Komplexe ausbilden würde. Das dem Norcaradien vinyloge bicyclische Trien ist thermolabil und lagert sich bereits bei 90°, d. h. unterhalb der für die thermische Dissoziation der meisten Metall- $\pi$ -Komplexe beobachteten Temperatur, zu *cis*- und *trans*-8.9-Dihydro-inden (**3a** und **4a**) im Verhältnis 9 : 1 um<sup>5)</sup>.



Die bei der Thermolyse von **1b**<sup>6)</sup> und **1c**<sup>7)</sup> gebildeten Produkte führten zu der Annahme, daß ein Cyclononatetraen (**2**) als Zwischenstufe durchlaufen wird. Dieses primäre Umlagerungsprodukt sollte mit Metallen der VI. Nebengruppe unter Einbeziehung von drei Doppelbindungen stabile Metalltricarbyl-Komplexe ausbilden können, da diese Struktur bereits den mit geringer Ausbeute anfallenden Umsetzungsprodukten von **3a** mit den Hexacarbonylen des Chroms, Molybdäns und Wolframs in siedendem Decan zugeschrieben wird<sup>8)</sup>. Für deren Bildung diskutieren die Autoren die rückläufige Valenzisomerisierung von freiem **3a** zu **2a** und anschließende Komplexbildung. Falls die thermische Umlagerung von **1a** durch seinen Einbau in einen Metalltricarbyl-Komplex nicht abgewandelt wird, stand zu erwarten, daß ein solcher Komplex sich thermisch zu einem Cyclononatetraen-metalltricarbyl isomerisieren ließe.

Wegen der geringen thermischen und photochemischen Stabilität von **1a** konnten die konventionellen Methoden zur Darstellung eines Olefin-Metalltricarbyl-Komplexes nicht herangezogen werden. Verdrängung am Tris-tetrahydrofuran-molybdäntricarbyl<sup>9)</sup> durch überschüssiges **1a** bei Raumtemperatur ließ *cis*-Bicyclo[6.1.0]nonatrien-(2.4.6)-molybdäntricarbyl (**5**) jedoch in nahezu quantitativer Ausbeute entstehen. Nach Umkristallisieren aus *n*-Hexan fällt **5** in derben rubinroten Prismen an, die bei 90° im Hochvakuum sublimieren. Das NMR-Spektrum von **5** in entgastem Hexadeuterobenzol steht mit der angenommenen Struktur im Einklang: Die Signale der olefinischen Protonen bilden ein A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>-System mit stark aufgespaltenem A- und B-Teil bei  $\tau = 4.8$  und 5.2 und einem als Dublett bei  $\tau = 5.5$  vorliegenden C-Teil. Die tertiären Cyclopropanprotonen erscheinen als verbreitertes Dublett bei  $\tau = 9.4$ , die sekundären Cyclopropanprotonen als triplettes AB-System mit einer geminalen Kopplungskonstanten von 4.5 Hz bei  $\tau = 9.6$  und 9.8.

<sup>5)</sup> E. Vogel, Angew. Chem. **73**, 548 (1961); E. Vogel, W. Wiedemann, H. Kiefer und W. F. Harrison, Tetrahedron Letters [London] **11**, 673 (1963).

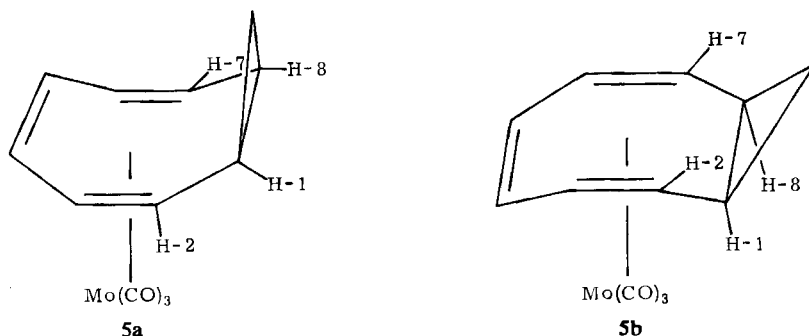
<sup>6)</sup> E. Vogel und W. Grimme, unveröffentlicht.

<sup>7)</sup> K. F. Bangert und V. Boekelheide, J. Amer. chem. Soc. **86**, 905 (1964).

<sup>8)</sup> R. B. King und F. G. A. Stone, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4557 (1960).

<sup>9)</sup> T. H. Coffield und R. P. M. Werner, Amer. Pat. 3124600, C. A. **60**, 15914 (1964).

Aus **1b** und Tris-tetrahydrofuran-molybdäntricarboxyl erhaltenes 9,9-Dideutero-*cis*-bicyclo[6.1.0]nonatrien-(2.4.6)-molybdäntricarboxyl zeigt in seinem NMR-Spektrum für die beiden tertiären Cyclopropanprotonen ein scharfes Signal bei  $\tau = 9.4$ . Die Kopplung zwischen diesen Protonen und den benachbarten olefinischen ist also gering. Unter der Annahme, daß sich die *Karplus*-Gleichung<sup>10)</sup> auch auf Olefin-Metallkomplexe anwenden läßt, folgt daraus für **5** die in **5b** gezeigte *exo*-Konfiguration des Liganden, in welcher die Dieder-Winkel zwischen den tert. Cyclopropanprotonen



H-1 bzw. H-8 und den ihnen benachbarten Vinylprotonen H-2 bzw. H-7 ca.  $90^\circ$  betragen. Molekülmodelle lassen für **5** eine zweite räumliche Anordnung (**5a**) möglich erscheinen, in welcher der Ligand die *endo*-Konformation einnimmt. In dieser betragen die entsprechenden Dieder-Winkel jedoch nahezu  $0^\circ$  und die *Karplus*-Gleichung würde eine starke vicinale Kopplung zwischen H-1 und H-2 bzw. zwischen H-8 und H-7 erwarten lassen.

Das Vorliegen von **1a** in dem Metallcarbonyl-Komplex **5b** wurde auf chemischem Wege durch Verdrängung des olefinischen Liganden mittels Diäthylentriamin in ätherischer Lösung nachgewiesen. Neben Diäthylentriamin-molybdäntricarboxyl<sup>11)</sup> wurde einheitliches *cis*-Bicyclo[6.1.0]nonatrien-(2.4.6) (**1a**) gebildet.

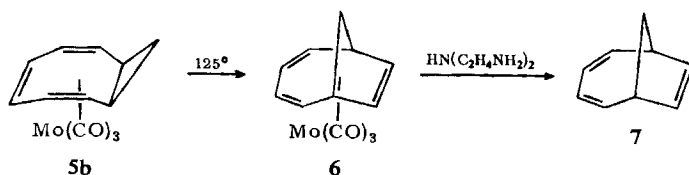
*cis*-Bicyclo[6.1.0]nonatrien-(2.4.6)-molybdäntricarboxyl (**5b**) läßt sich bei  $90^\circ$  und  $10^{-2}$  Torr ohne Verluste sublimieren; der olefinische Ligand ist also durch die Bindung an das Metall einer Valenzisomerisierung gegenüber stabilisiert worden. Bei der Sublimation durch ein auf  $180^\circ$  geheiztes Rohr tritt vollständige Zersetzung unter Bildung eines Metallspiegels ein. Durch 1,5 stdg. Erhitzen in ca.  $0.02\text{ m}$  *n*-Hexan-Lösung auf  $125^\circ$  im Einschlußrohr wird **5b** jedoch ohne nennenswerte Zersetzung umgelagert. Aus der heiß filtrierten Lösung kristallisieren bei  $-75^\circ$  braune Nadeln, die durch anschließende Sublimation und Umkristallisieren aus siedendem Hexan als gelb-orangefarbene rosettenförmige Kristalle in 55-proz. Ausbeute erhalten werden. Dünnschichtchromatographie an Aluminiumoxid weist die neue Verbindung (**6**) als einheitlich aus; ihre Elementaranalyse kennzeichnet sie als Isomeres von **5b**. Das NMR-Spektrum des isomerisierten Komplexes in entgastem Hexadeuterobenzol besitzt ein scharfes Sextett bei  $\tau = 5.5$ , ein Multiplett bei  $\tau = 6.6$ , ein Triplett bei  $\tau = 7.2$  und ein AB-System mit triplettiertem A-Teil bei  $\tau = 9.0$  und  $9.8$  ( $J_{AB} =$

<sup>10)</sup> M. Karplus, J. chem. Physics 30, 11 (1959); J. Amer. chem. Soc. 85, 2870 (1963).

<sup>11)</sup> E. W. Abel, M. A. Bennett und G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] 1959, 2323.

12.5 Hz). Das Intensitätsverhältnis der Signale beträgt 2:4:2:1:1. Das IR-Spektrum in Schwefelkohlenstoff zeigt Carbonylbanden bei 1975 und 1897/cm mit einer Schulter bei 1885/cm. Die übersichtliche Multiplizität des NMR-Spektrums spricht gegen das Vorliegen eines nur an drei Doppelbindungen komplexierten Cyclononatetraens; zudem weicht die Lage der Carbonylbanden von der des als Cyclononatetraen-molybdäntricarbonyl angesprochenen Komplexes ab<sup>8)</sup>.

Zur Strukturaufklärung des thermisch isomerisierten olefinischen Liganden wurde dieser aus dem Molybdäntricarbonyl-Komplex mittels Diäthylentriamin in Freiheit gesetzt. Das neben Diäthylentriamin-molybdäntricarbonyl<sup>11)</sup> erhaltene Olefin war gaschromatographisch einheitlich. Aufgrund seines NMR-, IR- und UV-Spektrums wurde es als Bicyclo[4.2.1]nonatrien-(2.4.7) (7) erkannt. Zum Vergleich dienten die Spektren zweier auf unabhängigen Wegen synthetisierter Proben dieses interessanten bicyclischen Triens<sup>12, 13)</sup>.



Das thermische Verhalten von komplex gebundenem *cis*-Bicyclo[6.1.0]nonatrien-(2.4.6) (1a) ist also völlig anders als das des freien Olefins<sup>14)</sup>. Anstelle der bei 90° erfolgenden Isomerisierung zu *cis*- und *trans*-8.9-Dihydro-inden (3a und 4a), für die als Zwischenstufe ein Cyclononatetraen (2a) angenommen wird, tritt in 5b bei 125° eine formale Vinylcyclopropan-Umlagerung des Liganden zu 7 ein. Für die Unterdrückung der normalen Valenzisomerisierung in dem Komplex 5b lassen sich stereochemische oder quantenmechanische Gründe anführen:

Auf dem für synchron verlaufende Valenzisomerisierungen angenommenen Typ des Reaktionsprofils<sup>15)</sup> sollte der Übergangszustand für die Umlagerung 1a → 2a über die *endo*-Konformation des bicyclischen Triens (Konformation des Liganden in 5a) erreicht werden. Während das freie Olefin zu dieser Konformation über eine geringe Aktivierungsschwelle gelangen kann, ist im Komplex 5b die *exo*-Konformation des Liganden fixiert. Damit ist der Übergang zum komplex gebundenen Cyclononatetraen, der über 5a führt, aus stereochemischen Gründen blockiert.

Quantenmechanisch läßt sich das Umlenken der Valenzisomerisierung komplex gebundener Olefine aufgrund des Prinzips der Erhaltung der Orbitalsymmetrie<sup>2)</sup> bei synchron verlaufenden Prozessen deuten. Aus der Kombination der  $\pi$ -Orbitale eines Olefins mit den Atomorbitalen des Metalls resultiert ein Satz neuer Molekülorbitale für den Komplex, deren veränderte Symmetrie jetzt den Verlauf der Umlagerung bestimmt.

<sup>12)</sup> M. Fus, Diplomarb., Univ. Köln, 1965.

<sup>13)</sup> Shell Internationale Research Maatschappij N. V., Niederl. Pat. angem. 6503999, C. A. 64, 11103 (1966).

<sup>14)</sup> In dem durch Thermolyse von freiem 1a erhaltenen Isomerengemisch konnte durch Gaschromatographie oder IR-Spektroskopie kein 7 nachgewiesen werden.

<sup>15)</sup> W. v. E. Doering und W. R. Roth, Tetrahedron [London] 19, 715 (1963).

Beide Erklärungen bleiben spekulativ und nur die zweite läßt sich vielleicht auch zur Deutung der erleichterten Vinylcyclopropan-Umlagerung von **5b** zu **6** heranziehen. Dieser Reaktionstyp verläuft in freien Olefinen aufgrund der Symmetrie-Eigenschaften der beteiligten Molekülorbitale nicht synchron und erfordert Umlagerungstemperaturen von ca. 300°<sup>1,16</sup>).

Die Änderung im thermischen Verhalten von Olefinen durch deren Einbau in  $\pi$ -Komplexe mit Übergangsmetallen wurde bisher hauptsächlich in Bezug auf Wasserstoffverschiebungen untersucht<sup>17</sup>) und präparativ genutzt. Die hier beschriebene einfache Darstellung von Bicyclo[4.2.1]nonatrien-(2.4.7) (**7**) zeigt, daß auch die durch  $\pi$ -Komplexierung modifizierte thermische Valenzisomerisierung von Olefinen interessante synthetische Möglichkeiten bietet<sup>18</sup>).

Herrn Prof. Dr. E. Vogel danke ich herzlich für sein förderndes Interesse und die Unterstützung dieser Arbeit mit Institutsmitteln. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* bin ich für die Gewährung einer Sachbeihilfe sehr dankbar.

### Beschreibung der Versuche

Alle Operationen mit Metallcarbonylen wurden unter Reinst-Stickstoff vorgenommen. Die verwandten Lösungsmittel und Reagenzien wurden durch Destillation unter Stickstoff von Sauerstoff befreit. NMR-Proben von Olefin-Metallcarbonyl-Komplexen wurden durch Evakuieren der Probenröhrchen, Einkondensieren von Hexadeuterobenzol und Tetramethylsilan und Abschmelzen i. Hochvak. bereitet. NMR-Spektren wurden mit dem Gerät A 60 der Varian Ass., IR-Spektren mit dem Perkin-Elmer 125, UV-Spektren mit dem Cary 14 der Applied Physics Corp. aufgenommen.

*cis*-Bicyclo[6.1.0]nonatrien-(2.4.6)-molybdäntricarbonyl (**5b**): 1.42 g Diäthylenglykoldimethyläther-molybdäntricarbonyl<sup>9)</sup> (4.5 mMol) wurden unter Eiskühlung zu 5 ccm Tetrahydrofuran gegeben. Aus der olivgrünen Lösung fiel nach einigen Min. gelbes *Tris-tetrahydrofuran-molybdäntricarbonyl* aus. Der sehr sauerstoffempfindliche Komplex wurde nicht isoliert sondern in Suspension mit 0.77 g *cis*-Bicyclo[6.1.0]nonatrien-(2.4.6) (**1a**)<sup>5)</sup> (6.5 mMol) umgesetzt. Die tiefrote Reaktionslösung wurde nach halbstdg. Aufbewahren bei Raumtemp. i. Vak. zur Trockne abgezogen und der kristalline Rückstand mit 35 ccm siedendem n-Hexan extrahiert. Aus der durch Glaswolle filtrierten Lösung kristallisierte bei Raumtemp. **5b** in derben rubinroten Prismen. Die Mutterlauge diente zu zwei weiteren Extraktionen. Ausb. 1.20 g (90%). Für spektroskopische Zwecke wurde **5b** bei 10<sup>-2</sup> Torr/90° Badtemp. sublimiert und erneut aus n-Hexan umkristallisiert.

UV (in Cyclohexan): Maxima bei 327 ( $\epsilon = 11000$ ) und 450 m $\mu$  ( $\epsilon = 570$ ), Schultern bei 272 ( $\epsilon = 10500$ ) und 370 m $\mu$  ( $\epsilon = 3000$ ).

IR (in Schwefelkohlenstoff): Carbonylbanden bei 1990, 1925 und 1902/cm.

MoC<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (298.2) Ber. C 48.36 H 3.38 Gef. C 48.35 H 3.37

Zu 0.30 g **5b** (1.0 mMol) in 3 ccm Äther wurde unter Rühren gesätt. äther. Diäthylentriamin-Lösung bis zur Entfärbung getropft. Das Reaktionsgemisch wurde zentrifugiert, die

<sup>16)</sup> C. G. Overberger und A. E. Borchert, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1007, 4896 (1960).

<sup>17)</sup> Ein Teil der umfangreichen Literatur findet sich in dem Beitrag: W. R. Roth und W. Grimme, Tetrahedron Letters [London] Nr. **21**, 2347 (1966).

<sup>18)</sup> Durch Gegenwart von Eisencarbonylen abgewandelte thermische Valenzisomerisierungen beschreiben: G. N. Schrauzer, P. Glockner und R. Merényi, Angew. Chem. **76**, 498 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 509 (1964); S. Sarel, R. Ben-Shoshan und B. Kirson, J. Amer. chem. Soc. **87**, 2517 (1965).

Ätherphase mit verd. Essigsäure und anschließend mit Wasser gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Abdunsten des Äthers verblieben 95 mg (80%) gaschromatographisch einheitliches **1a**. Eine Probe wurde durch Gaschromatographie abgetrennt und anhand ihres IR-Spektrums identifiziert. ( $1/8'' \times 5'$  20 Gew.-% Propylenglykol-bis-[ $\beta$ -cyan-äthyläther] auf Kieselgur, 65°, 120 ccm He/Min., 28 Min.).

*9,9-Dideutero-cis-bicyclo[6.1.0]nonatrien-(2.4.6)-molybdäntricarbonyl*: *9,9-Dideutero-cis-bicyclo[6.1.0]nonatrien-(2.4.6)* (**1b**) wurde durch Umsetzen von *Cyclooctatetraen* mit *Dideutero-diazomethan*<sup>19)</sup> unter  $(\text{CuCl})_2$ -Katalyse dargestellt und durch Destillation und Umkristallisieren der Fraktion vom Sdp.<sub>7</sub> 40–42° aus Methanol bei –75° gereinigt. Ausb. 52%, bez. auf eingesetzten *N*-Trideuteromethyl-*N*-nitroso-harnstoff, Schmp. 18°. Der *Molybdäntricarbonyl-Komplex* von **1b** wurde in Analogie zur Darstellung von **5b** durch Umsetzen mit *Tris-tetrahydrofuran-molybdäntricarbonyl* erhalten.

*Bicyclo[4.2.1]nonatrien-(2.4.7)-molybdäntricarbonyl* (**6**): Zwei Einschlußrohre (300 ccm Volumen) wurden unter Stickstoffspülung mit je 1.0 g **5b** (3.3 mMol) und 200 ccm *n*-Hexan beschickt. Beim Erwärmen der abgeschmolzenen Proben im Ölbad auf 85° entstand eine klare tiefrote Lösung. Anschließend wurde die Badtemp. auf 125° erhöht und während 1.5 Stdn. aufrechterhalten. Nach kurzem Abkühlen wurden die warmen Reaktionslösungen durch Glaswolle filtriert und bei –75° bewahrt. Der auskristallisierte *Komplex 6* wurde bei  $10^{-2}$  Torr/90° Badtemp. sublimiert und aus siedendem *n*-Hexan umkristallisiert: 1.1 g (55%) gelb-orangefarbene rosettenförmige Kristalle.

UV (in Cyclohexan): Maxima bei 330 ( $\epsilon = 9600$ ) und 395  $\text{m}\mu$  ( $\epsilon = 7000$ ), Schultern bei 265 ( $\epsilon = 9300$ ) und 470  $\text{m}\mu$  ( $\epsilon = 630$ ).

$\text{MoC}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3$  (298.2) Ber. C 48.36 H 3.38 Gef. C 48.42 H 3.42

*Bicyclo[4.2.1]nonatrien-(2.4.7)* (**7**): Zu der Lösung von 0.60 g **6** (2.0 mMol) in 5 ccm Äther wurde unter Rühren bis zur Entfärbung äther. *Diäthylentriamin*-Lösung getropft. Ausgefallenes *Diäthylentriamin-molybdäntricarbonyl* wurde durch Zentrifugieren abgetrennt und die äther. Lösung mit verd. Essigsäure und Wasser gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die eingeeengte Lösung enthielt laut gaschromatographischer Analyse isomerenfreies *Bicyclo[4.2.1]nonatrien-(2.4.7)* (**7**). Aufarbeitung mittels Gaschromatographie ( $1/8'' \times 5'$  30 Gew.-% Siliconöl SE 30 auf Kieselgur, 87°, 90 ccm He/Min., 11 Min.) lieferte 175 mg (74%) **7**.

UV (in Cyclohexan): Maxima bei 217 ( $\epsilon = 3300$ ), 258 ( $\epsilon = 4200$ ), 268 ( $\epsilon = 4000$ ) und 279  $\text{m}\mu$  ( $\epsilon = 2200$ ) sowie Schultern bei 227 ( $\epsilon = 2600$ ) und 251  $\text{m}\mu$  ( $\epsilon = 3400$ ).

NMR (in Tetrachlorkohlenstoff): Multiplett bei  $\tau = 4.1$  (4), ein scharfes Signal bei  $\tau = 4.9$  (2), Triplet bei  $\tau = 6.9$  (2) und ein AB-System mit triplettiertem A-Teil bei  $\tau = 8.1$  und 8.7 (2),  $J_{\text{AB}} = 11$  Hz.

<sup>19)</sup> W. Grimme, Chem. Ber. 98, 756 (1965).