

## Thermolyse von Ansanan, Ansaren und Cuban<sup>1)</sup>

Hans-Dieter Martin\*<sup>a</sup>, Peter Pföhler<sup>a</sup>, Thomas Urbanek<sup>a</sup> und Robin Walsh<sup>b</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf<sup>a</sup>,  
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf, und  
Department of Chemistry, University of Reading<sup>b</sup>,  
Reading, England

Eingegangen am 26. Juli 1982

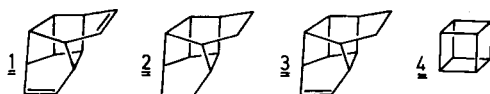
Die Thermolyse und Zerfallskinetik ringerweiterter Cubane, der Ansarane **1**–**3**, sowie des Cubans **4** selbst, werden beschrieben. Mit Hilfe von Kraftfeldrechnungen wird die Spannungserleichterung beim Bruch bestimmter Bindungen abgeschätzt, und wahrscheinliche Thermolysewege werden aufgezeigt. Das bei der Gasphasethermolyse von Cuban **4** gebildete schwingungsangeregte Cyclooctatetraen **5** fragmentiert zu Benzol und Acetylen. Über die Gasphasenkinetik von Cyclooctatetraen wird ebenfalls berichtet.

### Thermolysis of Ansarane, Ansarene and Cubane<sup>1)</sup>

The thermolysis and kinetics of decomposition of cubane **4** and of ring enlarged cubanes, the ansaranes **1**–**3**, are described. The relief of strain which will be observed breaking specific bonds has been estimated by the aid of force-field calculations thereby disclosing probable reaction pathways. The gas phase pyrolysis of cubane **4** yields vibrationally excited cyclooctatetraene **5** which fragmentates to benzene and acetylene. The gas kinetics of cyclooctatetraene **5** is reported on as well.

Die thermochemischen und kinetischen Eigenschaften polycyclischer, insbesondere käfigartiger Kohlenwasserstoffe sind von theoretischem und synthetischem Interesse und spielen eine bedeutende Rolle bei der Entwicklung molekularmechanischer und semiempirischer Methoden<sup>2)</sup>.

Vor einiger Zeit untersuchten wir den thermischen Zerfall des Ansaradiens **1**<sup>3)</sup>, der aufgrund seiner vergleichsweise niedrigen Aktivierungsenergie (siehe Tab. 1) als Cycloreversionsprozeß interpretiert wurde. Um zwischen einem pericyclischen Reaktionsweg einerseits und einem stufenweisen, diradikalischen andererseits unterscheiden zu können, war es notwendig, experimentell solche Käfigverbindungen zu thermolysieren, welche dem ersteren Reaktionsweg aus strukturellen Gründen nicht zu folgen vermögen. Wir berichten hier über die Thermolyse von Ansanan (**2**)<sup>4)</sup>, Ansaren (**3**)<sup>4)</sup> und Cuban (**4**)<sup>5a)</sup>.



Die kinetische Stabilität von **4** wurde schon von Eaton und Cole festgestellt<sup>5a</sup>), ebenso mögliche und tatsächliche Katalyseeffekte, die eine Umlagerung zu Cuneanen zur Folge haben.

Die Strömungsthermolysen von **2** (640°C) führt zu 1,3-Cyclohexadien und geringen Mengen Benzol, unter ähnlichen Bedingungen (620°C) wird aus **3** nur Benzol erhalten.

Die kinetischen Messungen in einem inerten Lösungsmittel ergeben die Arrheniusparameter der Tab. 1.

Tab. 1. Arrheniusparameter der Polycyclen **1**–**5**. Energien in kcal/mol (kJ/mol), Entropie in cal/K · mol (J/K · mol). Fehler sind Standardabweichungen

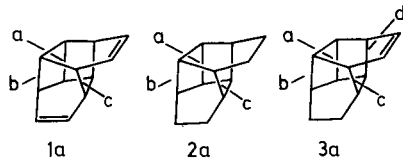
Verbindung (Medium)	$t$ (°C)	$E_a$	$\log A$	$\Delta S^*$	$\Delta H^*$	$\Delta G^*$
<b>2</b> (Mesitylen)	340–370	$53.2 \pm 2.6$ (222.7)	$14.6 \pm 0.9$	4.8 (20.1)	52.0 (217.7)	48.9 (204.7)
<b>3</b> (Mesitylen)	227–245	$41.5 \pm 1.3$ (173.8)	$14.0 \pm 0.6$	2.7 (11.1)	40.5 (169.7)	39.2 (164.0)
<b>4</b> (Gasphase)	234–248	$43.6 \pm 0.7$ (182.7)	$14.9 \pm 0.3$	6.5 (27.2)	42.6 (178.4)	39.3 (164.5)
<b>1</b> (Mesitylen) <sup>3)</sup>	160–185	$36.9 \pm 0.3$ (154.5)	$14.1 \pm 0.2$	3.1 (12.9)	36.0 (150.8)	34.7 (145.1)
<b>5</b> (Gasphase)	373–395	$55.5 \pm 1.5$ (232.4)	$14.8 \pm 0.5$	5.6 (23.4)	54.2 (226.9)	50.5 (211.4)

Die Thermolyse von **4** in Decalin zeigt einen sehr starken Einfluß der für die Ampullen verwendeten Glassorte auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Das Verhältnis der Reaktionsprodukte Cyclooctatetraen (**5**), Styrol und Benzol ( $\leq 0.3\%$ ) ist zudem nicht konstant. In der Gasphase hingegen werden reproduzierbare Ergebnisse erhalten, Hauptprodukte sind nun jedoch Benzol und Acetylen (**5** und Styrol entstehen zusammen nur zu etwa 3%).

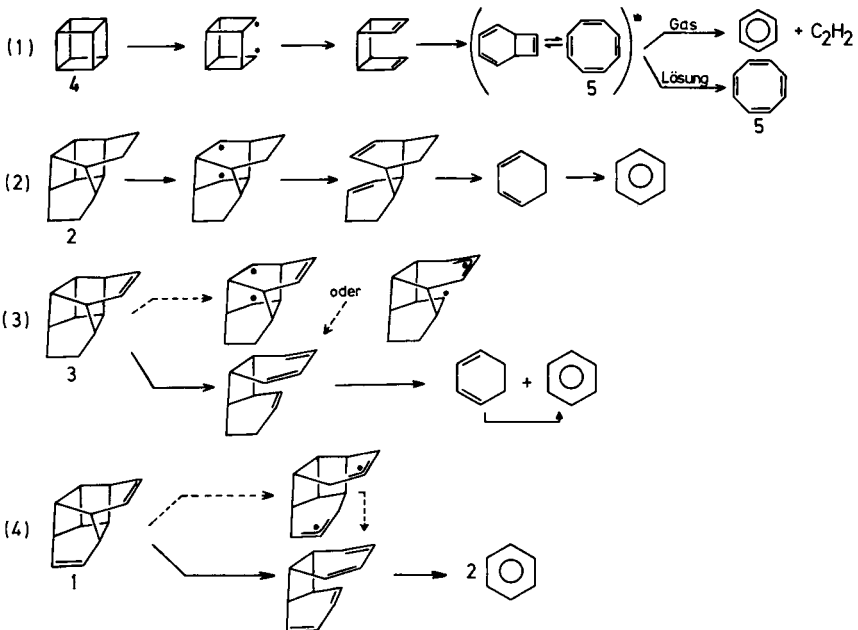
Aus diesen Daten lassen sich Schlußfolgerungen für den Thermolysemechanismus ziehen. Die Spaltung einer der zwölf äquivalenten Bindungen im Cuban erfordert 43 kcal/mol Aktivierung und führt in der Gasphase über schwingungsangeregtes Cyclooctatetraen **5** (\*) (Exothermizität der Isomerisierung etwa 78 kcal/mol) zu Benzol und Acetylen. Cyclooctatetraen (**5**) selbst zerfällt mit 55.5 kcal/mol Aktivierung zu Benzol, Acetylen und Dihydropentalenen, vergleichbar den Verhältnissen im Strömungssystem<sup>5b</sup>). Der Ringschluß des primär gebildeten Diradikals zum Edukt Cuban erfordert etwa 15 kcal/mol Aktivierung ( $E_{-1}$ ). Da die weitere Spaltung dieses Diradikals zum Tricyclooctadien grundsätzlich auch ohne wesentliche Aktivierungsenergie erfolgen kann, muß dieses Diradikal nicht notwendigerweise Zwischenstufe im üblichen Sinn sein.

Im Ansanan (**2**) wird die am stärksten gespannte, zentrale Bindung a des Bicyclo[2.2.0]hexanteils am leichtesten gespalten. Diese Annahme stützt sich im wesentlichen auf die Berechnung des Spannungsunterschiedes ( $\Delta E_{sp}$ , siehe Anhang), den diese Polycyclen beim Bruch einer bestimmten Bindung erfahren<sup>6</sup>). Die MMI<sup>7)</sup>-berechneten Daten sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tab. 2. Bildungswärmen ( $\Delta H_f^\circ$ ) und Spannungsenergieunterschiede ( $\Delta E_{sp}$ , siehe Anhang) zwischen 1–4 und den entsprechenden a-, b- bzw. c-Secoverbindungen (siehe 1a–3a). Berechnung mit dem MMI-Kraftfeld<sup>7)</sup>. Werte in kcal/mol. Die geschätzten Aktivierungsenergien  $E_a^{ges}$  für einen diradikalischen Verlauf werden berechnet nach:  $E_a^{ges} - E_{-1} = DH^\circ(C-C) - \Delta E_{sp} - E_{res}$ <sup>8)</sup> mit  $DH^\circ(C-C) = 78.2$  kcal/mol und  $E_{res}(Allyl) = 12.6$  kcal/mol<sup>9)</sup>



Verbindung	$\Delta H_f^\circ$	$\Delta E_{sp}$	$E_a^{ges} - E_{-1}$	$E_a^{beob}$ (Tab. 1)
1	95.2	a 36.8	a 41.4	36.9
		b 27.6	b 38.0	
		c 17.0	c 36.0	
2	31.5	a 40.0	a 38.2	53.2
		b 19.8	b 58.4	
		c -3.4	c 81.6	
3	63.3	a 38.3	a 39.9	41.5
		b 19.0	b 59.2	
		c 8.5	c 57.1	
		d 26.0	d 39.6	
4	149.3	49.8	28.4	43.6

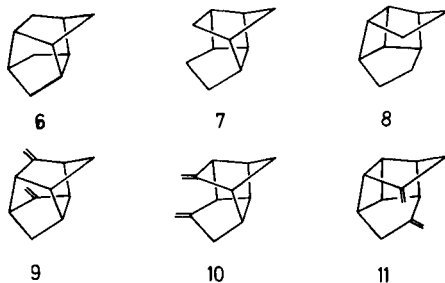


Für  $E_{-1}$  ergibt sich wieder ein nicht unvernünftiger Wert von etwa 10–15 kcal/mol. Die Dissoziation der Bindung b oder c ist selbst bei Annahme einer verschwindenden Aktivierungsenergie  $E_{-1}$  praktisch ausgeschlossen.

Die Thermolyse des Ansarens (**3**) ließe sich aufgrund der Daten der Tab. 2 unter der Annahme einer sehr geringen Aktivierungsenergie  $E_{-1}$  mit der primären Spaltung der Bindungen a oder d vereinbaren. Dies erscheint jedoch wenig wahrscheinlich, wenn man die Verhältnisse bei **2** und **4** berücksichtigt,  $E_{-1}$  sollte danach, wie oben gezeigt, in der Größenordnung 5–15 kcal/mol liegen. Zumindest ebenso plausibel läßt sich deshalb die Retro-Diels-Alder-Spaltung diskutieren. Gleiches gilt für den Zerfall des Ansaadiens (**1**). Hierbei fällt auf, daß der Unterschied der Aktivierungsenergien zwischen **1** und **3** (4.6 kcal/mol) praktisch der Differenz der Aktivierungsenergien für den Zerfall von Cyclohexen und 4-Vinylcyclohexen gleicht<sup>10</sup>. Weitere Beispiele für den vergleichbaren Einfluß einer weiteren Doppelbindung sind bekannt<sup>11</sup>. Der pericyclische Cycloversionsprozeß trägt somit dem Reaktivitätsunterschied zwischen **1** und **3** auf einfachere Weise Rechnung als der zweistufige Prozeß, bei dem in **1** Bindung c, in **3** aber Bindung a oder d gespalten werden müßte. In den Gleichungen (1)–(4) sind die Folgerungen aus diesen Daten dargestellt (gestrichelte Pfeile markieren die weniger wahrscheinlichen Reaktionswege).

#### Anhang

Die Spannungsenergieunterschiede  $\Delta E_{sp}$  zwischen den Kohlenwasserstoffen **1**–**4** und den entsprechenden durch Bindungsbruch erzeugten Diradikalen werden durch die Berechnung der Spannungsenergie der Secoverbindungen **1a**–**3a** (stellvertretend für die Diradikale) gewonnen. Die wichtigsten Fehler, die hierbei grundsätzlich entstehen können, sind: a) Die Vernachlässigung der neu eingeführten, nicht-bindenden H–H-Wechselwirkungen zwischen den  $\text{CH}_2$ -Gruppen der Seco-Modellverbindungen und b) die Nichtberücksichtigung einer möglichen  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung an den Radikalzentren. Um die Brauchbarkeit der Seco-Approximation zu überprüfen, wurden vom Bishomocuban die Seco-Modelle **6**, **7** und **8** erzeugt und mit den Dimethylen-Modellen **9**, **10** und **11** (das Radikalzentrum wird durch eine *exo*-Methylen-doppelbindung simuliert) verglichen.



$E$ (kcal/mol)	<b>6</b>	<b>9</b>	<b>7</b>	<b>10</b>	<b>8</b>	<b>11</b>
$E_{sp}$	36.4	37.9	45.9	48.9	65.6	65.4
$E_{vdw}(\text{H} \cdots \text{H})$	1.0	–	0.6	–	0.97	–

Die Spannungsenergien sind in beiden Gruppen außerordentlich ähnlich. Die transannularen Seco-H,H-Repulsionen fallen praktisch nicht ins Gewicht. Mit für die Abschätzungen in dieser Arbeit hinreichender Genauigkeit werden deshalb sowohl die Seco- als auch die Methylen-Verbindungen zur Abschätzung von  $E_{sp}$  in den Diradikalen verwendet werden können.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF AG* für die Unterstützung dieser Arbeiten, ebenso dem *British Council* für eine Reisebeihilfe.

## Experimenteller Teil

*Allgemeine Beschreibung der Strömungsthermolysen:* Die Thermolysen werden in einem durch einen Ringofen beheizten, mit Quarzglasstücken gefüllten Quarzrohr durchgeführt (Länge 12 cm, Durchmesser 1.2 cm). Als Träger- und Schutzgas dient Stickstoff (760 Torr). Das Substrat wird in einem Kolben mit seitlichem Gaseinlaß vorgelegt und auf etwa 70°C erwärmt. Das Thermolysat sammelt sich in einer auf -196°C gekühlten Falle an.

*Allgemeine Beschreibung der kinetischen Messungen in Lösung:* Das Substrat wird unter Zusatz einer Referenzverbindung (z. B. Naphthalin) in einem inerten Lösungsmittel gelöst. Die Lösung wird auf Kapillarrohre (bis 200°C Schmelzpunktsröhrchen, oberhalb von 200°C 11.5 cm lange Kapillarrohre mit 6 mm äußerem Durchmesser) verteilt. Diese werden etwa 6 cm oberhalb des Flüssigkeitsmeniskus abgeschmolzen. Als Heizbad dient bis 200°C ein Ölbad, oberhalb von 200°C ein Salzbad (KNO<sub>3</sub>/NaNO<sub>2</sub> = 100/58.13). Die Temperaturregelung erfolgt mit einem PID-Regler R 25 (Lauda): Ölbad ± 0.1°C, Salzbad ± 0.2°C. Die Thermolysen werden bis zu einem Umsatz von max. 80% verfolgt. Die Auswertung geschieht durch GC (Perkin-Elmer F 22).

*Kinetische Messung in der Gasphase:* Zur kinetischen Untersuchung der Thermolyse von 4 wird eine Hochvakuumthermolysenapparatur in Verbindung mit einem Salzbad verwendet. Der Aufbau geht aus Abb. 1 hervor.

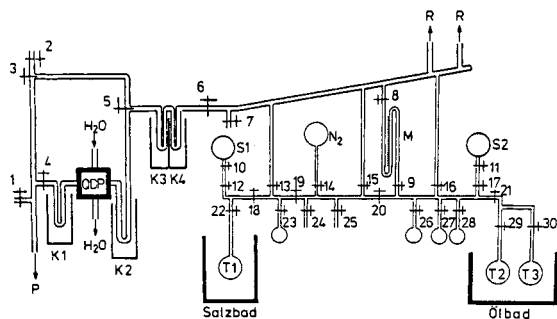


Abb. 1. Hochvakuumthermolysenapparatur.

P: Vorpumpe, QDP: Hg-Diffusionspumpe, K1 – K4: Kühlfallen, R: Vakuummessröhrchen, S1 – S2: Probengefäße, N<sub>2</sub>: Stickstoffvorratsgefäß, M: Manometer, T1 – T3: Thermolysegefäße, 1 – 7: Glashähne, 8 – 30: Teflonhähne

Die Apparatur besteht aus Duranglas. Der Bereich, dem die zu thermolisierende Substanz ausgesetzt ist, wird durch Einwirken von Hexamethyldisilazan desaktiviert. Zur Vermeidung von Verlusten durch Adsorption wird der Substanzbereich mit einem Heizband auf etwa 50 – 70°C er-

wärmt. Die Reaktionsgefäße aus Duranglas haben ein Volumen von 110 ml (leer) und 88 ml (gefüllt mit Duranglasringen). Das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen beträgt für das leere Gefäß  $1.0 \text{ cm}^{-1}$ , für das gefüllte Gefäß  $8.2 \text{ cm}^{-1}$ . Die Auswertung erfolgt durch GC.

*Pentacyclo[4.2.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>4,7</sup>]octan (Cuban) (4)*

Darstellung nach Literaturvorschriften<sup>12)</sup>.

*Lösungsthermolyse in Decalin:* Produkte: Cyclooctatetraen **5** und Styrol. Der Verlauf wird beträchtlich von der verwendeten Glassorte beeinflusst. In Ampullen aus nicht desaktiviertem Duran-50-Glas ist in Decalin bei  $200.3^\circ\text{C}$   $k = 4.23 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , hingegen erhält man in nicht desaktiviertem AR-Glas bei  $226.5^\circ\text{C}$   $k = 6.89 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Zweitätiges Desaktivieren mit Hexamethyldisilazan bei  $200^\circ\text{C}$  reduziert die Geschwindigkeitskonstanten deutlich, ergibt aber immer noch keine reproduzierbaren Werte.

*Gasphasenkinetik und Analyse (allgem. Beschreibung s. o.):* GC: Säule 2 m, 3% OV 17,  $120^\circ\text{C}$ , 1.25 bar  $\text{N}_2$ . Ret.-Zeit (min):  $\text{C}_2\text{H}_2$  0.8,  $\text{C}_6\text{H}_6$  1.1, **5** 1.98, Styrol 2.2, **4** 2.8. Druck im Reaktionsgefäß etwa 0.3 Torr. Produkte: Im nicht gefüllten Reaktionsgefäß Benzol und Acetylen, im mit Raschigringen aus Duranglas gefüllten Reaktionsgefäß ( $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_2$ ): (**COT 5** + Styrol)  $\approx 1.5$ .

*Pentacyclo[6.4.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>4,9</sup>]dodecan (Ansanan) (2)<sup>4)</sup>*

*Strömungsthermolyse:* **2** wird wie oben angegeben bei  $640^\circ\text{C}$  (Kontaktzeit<sup>13)</sup> etwa 25 s) thermolysiert. Das Thermolysat zeigt Benzol und 1,3-Cyclohexadien (1:3.9).

*Kinetische Messung und Analyse (allgem. Beschreibung s. o.):* GC: Säule 2 m, 3% OV 17,  $120^\circ\text{C}$ , 2.5 bar  $\text{N}_2$ . Ret.-Zeit (min): **2** 7.36. Lösungsmittel Mesitylen. Referenz Naphthalin.

*Pentacyclo[6.4.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>4,9</sup>]dodec-6-en (Ansaren) (3)<sup>4)</sup>*

*Strömungsthermolyse:* **3** wird wie oben angegeben bei  $620^\circ\text{C}$  (Kontaktzeit<sup>13)</sup> etwa 7 s) thermolysiert. Das Thermolysat besteht aus Benzol.

*Kinetische Messung und Analyse (allgem. Beschreibung s. o.):* GC: Säule 2 m, 3% OV 17,  $130^\circ\text{C}$ , 2.6 bar  $\text{N}_2$ . Ret.-Zeit (min): **3** 5.66. Lösungsmittel Mesitylen. Referenz Naphthalin.

*Pentacyclo[6.4.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>4,9</sup>]dodeca-6,11-dien (Ansaradien) (1)<sup>3)</sup>*

*Kinetische Messung und Analyse (allgem. Beschreibung s. o.):* GC: Säule 1 m, 4% SE 30,  $100^\circ\text{C}$ , 1.6 bar  $\text{N}_2$ . Ret.-Zeit (min): **1** 8.25. Lösungsmittel Mesitylen. Referenz Naphthalin.

*Cyclooctatetraen (5)*

*Strömungsthermolyse<sup>5b)</sup>:* **5** wird wie oben angegeben bei  $485^\circ\text{C}$  (Kontaktzeit<sup>13)</sup> etwa 47 s) thermolysiert. Das Thermolysat enthält **5**, Dihydropentalene, Styrol und Benzol (0.6:1:0.3:0.6). Zersetzungsprodukte etwa 23%.

Tab. 3. Geschwindigkeitskonstanten ( $10^4 k[\text{s}^{-1}]$ ) (Korrelationskoeffizienten  $\log k$  vs.  $T^{-1}$ : **1** 0.9998, **2** 0.9920, **3** 0.9980, **4** 0.9990, **5** 0.9970)

$t$ ( $^\circ\text{C}$ )	<b>1</b>	$t$ ( $^\circ\text{C}$ )	<b>2</b>	$t$ ( $^\circ\text{C}$ )	<b>3</b>	$t$ ( $^\circ\text{C}$ )	<b>4</b>	$t$ ( $^\circ\text{C}$ )	<b>5</b>
160.1	0.28	340.9	0.43	227.1	0.76	234.8	1.26	373.0	1.05
166.7	0.54	344.8	0.67	230.8	1.06	238.8	1.80	378.0	1.48
169.5	0.69	349.8	0.79	234.1	1.31	241.3	2.23	382.8	2.04
172.2	0.89	357.3	1.61	237.7	1.91	243.2	2.59	387.9	2.70
179.7	1.84	362.0	1.86	241.1	2.44	247.3	3.64	390.5	3.23
185.3	2.92	370.0	3.58	244.7	3.07	248.6	4.03	395.5	4.47

*Gasphasenkinetik und Analyse (allgem. Beschreibung s. o.):* GC: Säule 2 m, 3% OV 17, 120°C, 1.25 bar N<sub>2</sub>. Ret.-Zeit (min): 5 1.98, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 0.8, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 1.1, Dihydropentalen 3.45. (Produkte: Benzol, Dihydropentalene und Acetylen als Hauptprodukte.).

- 1) 41. Mitteil. in der Reihe „Kleine und mittlere Ringe“; 40. Mitteil.: *H.-D. Martin, A. Oftring, R. Iden, E. Schwichtenberg* und *H.-J. Schiwiek*, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 841.
- 2) *E. M. Engler, J. D. Andose* und *P. v. R. Schleyer*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 8005 (1973); *P. v. R. Schleyer, J. E. Williams* und *K. R. Blanchard*, ebenda **92**, 2377 (1970); *N. L. Allinger, M. T. Tribble, M. A. Miller* und *D. H. Wertz*, ebenda **93**, 1637 (1971); *J. Gasteiger* und *O. Dammmer*, *Tetrahedron* **34**, 2939 (1978); *E. Osawa, K. Aigami* und *Y. Inamoto*, *J. Org. Chem.* **42**, 2621 (1977); *E. Osawa, K. Aigami* und *Y. Inamoto*, *Tetrahedron* **34**, 509 (1978).
- 3) *H.-D. Martin* und *P. Pföhler*, *Angew. Chem.* **90**, 901 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 847 (1978).
- 4) Über die Synthese von **2**, **3** und ähnlichen Käfigverbindungen wird separat berichtet.
- 5) <sup>5a)</sup> *P. E. Eaton*, *Tetrahedron* **35**, 2189 (1979). – <sup>5b)</sup> *M. Jones* und *L. O. Schwab*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 6549 (1968). Stoßwellenexperimente ergeben für die Abnahme von COT (**5**) einen Wert  $k_t = 10^{13.2} \exp(-201 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ s}^{-1}$ , der von dem in dieser Arbeit im statischen System gemessenen etwas abweicht: *D. Dudek, K. Glänzer* und *J. Troe*, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **83**, 776 (1979).
- 6) *R. Stober* und *H. Musso*, *Angew. Chem.* **89**, 430 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 415 (1977); *B. Deppisch, H. Guth, H. Musso* und *E. Osawa*, *Chem. Ber.* **109**, 2956 (1976).
- 7) *N. L. Allinger*, *Quantum Chemistry Program Exchange* **8**, 318 (1975).
- 8) *H. E. O'Neal* und *S. W. Benson*, *Int. J. Chem. Kin. Vol. II*, 423 (1970).
- 9) *K. W. Egger* und *A. T. Cocks*, *Helv. Chim. Acta* **56**, 1516, 1537 (1973).
- 10) *W. Tsang*, *J. Chem. Phys.* **42**, 1805 (1965).
- 11) *M. Christl, U. Heinemann* und *W. Kristof*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2299 (1975); *D. Hasselmann* und *K. Loosen*, *Angew. Chem.* **92**, 651 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 634 (1980).
- 12) *P. E. Eaton* und *T. W. Cole*, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 962, 3157 (1964); *N. B. Chapman, J. M. Key* und *K. J. Toyne*, *J. Org. Chem.* **35**, 3860 (1970).
- 13) *J. F. King, P. deMayo, C. L. McIntosh, K. Piers* und *D. J. H. Smith*, *Can. J. Chem.* **48**, 3704 (1970).

[238/82]