

- [22] *A. Gamp, P. Studer, H. Linde & K. Meyer*, *Experientia* 18, 292 (1962).
- [23] *O. Schindler & T. Reichstein*, *Helv.* 34, 108 (1951); *F. Kaiser*, *Chem. Ber.* 88, 556 (1955); vgl. Fussnote 42) in *B. Fechtig, J. von Euw, O. Schindler & T. Reichstein*, *Helv.* 43, 1570 (1960).
- [24] a) *B. de Vries*, *Chemistry & Ind.* 1962, 1049; b) *B. de Vries & G. Jurriens*, *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 65, 725 (1963); c) *G. Jurriens*, *La Revista Italiana delle Sostanze Grasse* 1965, 116, u. weitere Lit. daselbst.
- [25] *J. W. Coptius-Peereboom & H. W. Beakes*, *J. Chromatogr.* 17, 99 (1965).
- [26] *H. Rönsch & K. Schreiber*, *J. Chromatogr.* 30, 149 (1967), u. frühere Lit. daselbst.
- [27] *P. Reichstein, W. Stöcklin & T. Reichstein*, *Helv.* 50, 2139 (1967).
- [28] *P. Reichstein, H. Kaufmann, W. Stöcklin & T. Reichstein*, *Helv.* 50, 2114 (1967).
- [29] *G. R. Duncan*, *Diss. Univ. Basel* 1962.
- [30] *S. Rangaswami & T. Reichstein*, *Helv.* 32, 939 (1949).
- [31] *J. Polonia, H. Kuritzkes, H. Jäger & T. Reichstein*, *Helv.* 42, 1437 (1959), u. frühere Lit. daselbst.
- [32] *W. Schmid, H. P. Uehlinger, Ch. Tamm & T. Reichstein*, *Helv.* 42, 72 (1959).
- [33] *G. R. Duncan*, *J. Chromatogr.* 8, 37 (1962).
- [34] *T. Reichstein & J. von Euw*, *Helv.* 27, 1181 (1938).
- [35] *R. Tschesche*, *Ber. deutsch. Chem. Ges.* 69, 2368 (1936); *A. Rheiner, A. Hunger & T. Reichstein*, *Helv.* 35, 687 (1952); *J. C. Hess, A. Hunger & T. Reichstein*, *Helv.* 35, 2202 (1952); *W. Rittel & T. Reichstein*, *Helv.* 37, 1301 (1954).
- [36] *H. Kiliani*, *Ber. deutsch. Chem. Ges.* 63, 2866 (1930).
- [37] *P. R. O. Bally, K. Mohr & T. Reichstein*, *Helv.* 34, 1740 (1951).
- [38] *E. Legal*, *Jahresber. Fortschr. Chem.* 1883, 1648 [*Chem. Zbl.* 54, 652 (1883)].
- [39] *J. von Euw & T. Reichstein*, *Helv.* 37, 883 (1948).
- [40] *B. T. Brown & S. E. Wright*, *J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit.* 49, 777 (1960), u. weitere Lit. daselbst.
- [41] *G. Spiteller*, *Z. analyt. Chem.* 197, 1 (1963); *M. Spiteller-Friedmann & G. Spiteller*, *Massenspektren von Steroiden*, in *Fortschr. chem. Forsch.* 12 (3), 440–537, bes. p. 485 u. 491–493 (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1969).
- [42] *T. Golab, H. Jaeger & T. Reichstein*, *Helv.* 43, 2035 (1960).
- [43] *H. Kaufmann, P. Mühlradt & T. Reichstein*, *Helv.* 50, 2287 (1967).
- [44] *C. S. Hudson & J. M. Johnson*, *J. Amer. chem. Soc.* 39, 1272 (1917).

196. Photoelektron-Spektren von Cycloalkenen und Cycloalkadienen¹⁾

Vorläufige Mitteilung²⁾

von **P. Bischof** und **E. Heilbronner**

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel

(7. VIII. 70)

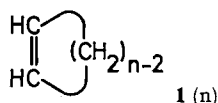
Summary. The photoelectron spectra of *cis*-cycloalkenes (with three to ten carbon atoms in the ring), of three isomeric, non-conjugated cyclodecadienes, and of *cis, cis*-, 1,3-cycloalkadienes (with five to eight carbon atoms in the ring) have been recorded. The essential features of their π -bands and of the first σ -bands are briefly discussed.

Die hochaufgelösten Photoelektron-Spektren (PE.-Spektren) der *cis*-konfigurierten Cycloalkene (**1(n)**) zeigen alle eine erste Bande ausgeprägter Vibrationsfeinstruktur

¹⁾ 17. Mitteilung über Anwendungen der Photoelektron-Spektroskopie. 16. Mitteilung: [1].

²⁾ Eine ausführliche Mitteilung soll in dieser Zeitschrift erscheinen.

tur, die einem Ionisationsvorgang entspricht, bei welchem das Photoelektron das π -Orbital der Doppelbindung verlässt. Bei Ionisationspotentialen $I > 10$ eV folgt eine Reihe diffuser, sich überschneidender σ -Banden. Die bisher vorliegenden Ergebnisse sind im nachstehenden Orbital-Korrelationsdiagramm (Figur) sowie in Tab. 1 zusammen-



mengefasst. In der Figur wurde implizit vom *Koopmans*-Theorem [2] Gebrauch gemacht, indem die Orbitalenergien den negativen Ionisationspotentialen gleichgesetzt worden sind: $\varepsilon = -I$.

In Tab. 1 (bzw. in der Figur) bedeuten:

$I_a(\pi)$ = Adiabatisches Ionisationspotential der π -Ionisation. Es entspricht der Lage derjenigen Feinstrukturbande, die dem $0 \leftarrow 0$ -Übergang zukommt.

$I_v(\pi)$ = Vertikales Ionisationspotential der π -Ionisation. Es entspricht der Lage der intensivsten Feinstrukturbande, d. h. derjenigen mit dem höchsten *Franck-Condon*-Faktor.

$\Delta\tilde{\nu}$ = Mittlere Staffelung der Feinstruktur der π -Bande. Wenn nicht anders vermerkt, wurde jeweils über die ersten drei Intervalle gemittelt, d. h. über die Abstände zwischen den vier Feinstrukturbanden, welche den Übergängen $0 \leftarrow 0$ bis $3 \leftarrow 0$ entsprechen.

$I_a(\sigma)$ = Geschätzter Wert für das adiabatische Ionisationspotential, welches der ersten σ -Ionisation zugeordnet wurde. Er entspricht dem (extrapolierten) Fusspunkt der ersten σ -Bande.

$I_{1/2}(\sigma)$ = Lage desjenigen Punktes in der ansteigenden Flanke der ersten σ -Bande, der sich auf halber Höhe der Intensität des Maximums befindet.

$I_{max}(\sigma)$ = Lage des Maximums der ersten erkennbaren Bande des σ -Bandensystems.

Tabelle 1. *Ionisationspotentiale der cis-Cycloalkene 1(n)*

Zur Bedeutung der Symbole $I_a(\pi)$, $I_v(\pi)$, $\Delta\tilde{\nu}$, $I_a(\sigma)$, $I_{1/2}(\sigma)$ und $I_{max}(\sigma)$ vgl. Text. Alle Ionisationspotentiale verstehen sich in eV. (Die Spektren wurden auf einem Spektrometer PS-15 der Firma *Perkin-Elmer Ltd.* (Beaconsfield, England) aufgenommen. Betreffend experimentelle Einzelheiten sei auf vorhergehende Arbeiten dieser Reihe [1] hingewiesen.)

n	3	4	5	6	7	8	10
$I_a(\pi)$	9,70	9,43 ^{a)}	9,01 ^{b)}	8,94	8,87	8,82	8,80
$I_v(\pi)$	9,86	9,43 ^{a)}	9,18 ^{b)}	9,12	9,04	8,98	8,98
$\Delta\tilde{\nu}$	eV 0,15 ₃	0,16 ₃	0,16 ₃	0,17 ₇	0,15 ₅ ^{c)}	0,16 ^{d)}	0,16 ₇
	cm ⁻¹ 1240	1320	1320	1420	1250	1290	1340
$I_a(\sigma)$	10,5	10,6	10,9	10,1	10,3	10,0	9,9
$I_{1/2}(\sigma)$	10,7	10,9	11,2	10,3	10,5	10,2	10,1
$I_{max}(\sigma)$	11,0	11,3	11,7 ^{e)}	10,7	10,8 ^{e)}	10,5	10,4
			12,1		11,3		

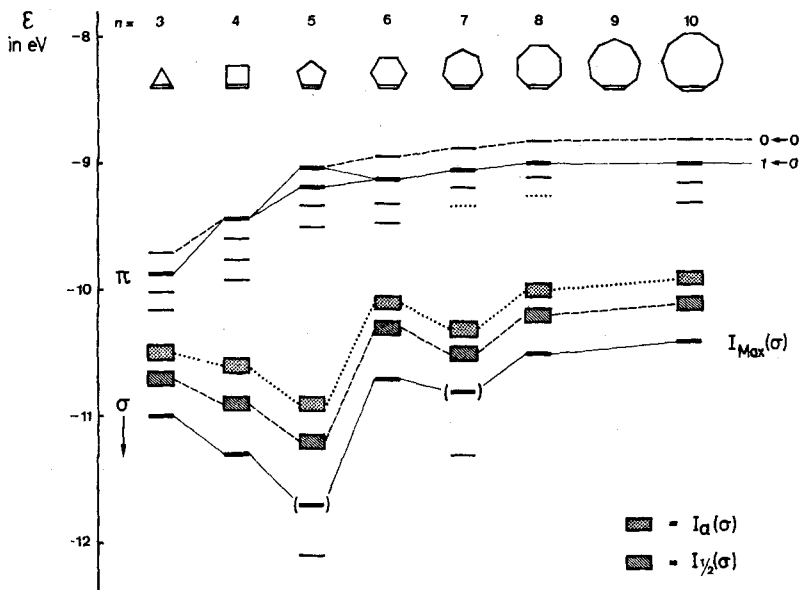
^{a)} In **1(4)** ist der $0 \leftarrow 0$ -Übergang gleichzeitig auch derjenige mit dem höchsten *Franck-Condon*-Faktor: $I_a(\pi) = I_v(\pi)$.

^{b)} In **1(5)** weisen die beiden Feinstrukturbanden, die dem $0 \leftarrow 0$ - und dem $1 \leftarrow 0$ -Übergang entsprechen, praktisch die gleiche Intensität auf.

^{c)} Gemittelt über die ersten beiden Intervalle.

^{d)} Wert des ersten Intervalls.

^{e)} Diese Banden sind nur als Schultern erkennbar. Das erste deutliche Maximum kommt der zweiten Bande zu, bzw. einer Überlagerung weiterer Banden.


 Korrelationsdiagramm ($I = -\epsilon$)

Für die π -Bande sind jeweils die vier ersten Feinstrukturbanden angegeben. Die dickste Linie entspricht derjenigen mit dem höchsten *Franck-Condon*-Faktor. $I_a(\sigma)$ und $I_{1/2}(\sigma)$ sind mit grösseren Fehlern behaftet ($\pm 0,1$ eV). Niveaus in Klammern beziehen sich auf σ -Banden, die nur als Schultern im Bandenzug erkenntlich sind.

Für einige der Verbindungen sind die Ionisationspotentiale bereits von anderen Autoren gemessen worden [3]. Innerhalb der Fehlergrenzen der jeweils verwendeten Methoden stimmen sie mit den von uns gefundenen Werten exakt überein.

Bemerkungen: 1. $I_a(\pi)$ sinkt für $n = 3$ bis 5 stark ab ($9,7 \rightarrow 9,4 \rightarrow 9,0$ eV), um sich dann für $n \geq 6$ bei 8,9 bis 8,8 eV zu stabilisieren. (Zum Vergleich: *cis*-2-Buten, $I_a(\pi) = 9,12$ eV [4] [5].) Dieser Gang von $I_a(\pi)$ entspricht zunächst der naiven Erwartung, da ja mit wachsendem n auch die Grösse des «Alkyl-Restes» und damit der π -orbitaldestabilisierende, induktive Effekt wächst. Eine definitive Erklärung wird aber auch die in den einzelnen Cycloalkenen **1** (n) unterschiedliche konjugative Wechselwirkung (Hyperkonjugation) zwischen π - und σ -Orbitalen berücksichtigen müssen.

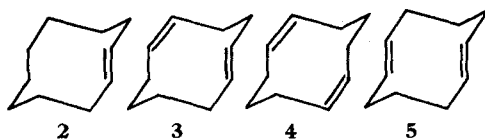
2. Mit Ausnahme des Cyclobutens (**1**(4)) und Cyclopentens (**1**(5)) weist jeweils der $1 \leftarrow 0$ -Übergang der π -Bande den grössten *Franck-Condon*-Faktor auf. Im PE.-Spektrum von **1**(4) ist es der $0 \leftarrow 0$ -Übergang der π -Bande ($I_a(\pi) = I_v(\pi)$), und in dem von **1**(5) besitzen der $0 \leftarrow 0$ - und der $1 \leftarrow 0$ -Übergang innerhalb der Fehlergrenzen die gleiche Intensität. Dies könnte darauf hindeuten, dass in den beiden letztgenannten Fällen die π -Bindung bei der π -Ionisation weniger stark geschwächt wird als in den anderen Cycloalkenen und sich somit die Bindungslänge $R_{1,2}$ im Radikal-Kation von **1**(4) und **1**(5) weniger stark von derjenigen im neutralen Kohlenwasserstoff unterscheidet. Der gleiche Gang spiegelt sich allerdings nicht in den $\Delta\tilde{\nu}$ -Werten wider. Abgesehen davon, dass letztere mit relativ grösseren Fehlergrenzen behaftet sind ($\sim \pm 100$ cm⁻¹), kann insbesondere für **1**(3), **1**(4) und **1**(5) nur anhand einer detaillier-

ten Analyse der Normalschwingungen ein Rückschluss auf die Änderung der Kraftkonstante der π -Bindung beim Übergang von der neutralen Molekel in das Radikal-Kation gezogen werden.

3. Die Lage des Anstiegs $I_a(\sigma)$ der ersten Bande des σ -Banden-Systems, die in grober Näherung dem $0 \leftarrow 0$ -Übergang eines Ionisationsvorganges entspricht, bei welchem das Elektron dem obersten besetzten σ -Orbital entstammt, zeigt in Funktion von n aufgetragen einen charakteristischen Gang, den man auch bei den PE.-Spektren der Cycloalkane beobachtet [6]. Der gleiche Gang spiegelt sich auch in den $I_{1/2}(\sigma)$ - und $I_{max}(\sigma)$ -Werten wider (vgl. Figur). Da sowohl in **1(3)** als auch in **1(4)** das oberste besetzte σ -Orbital, in Analogie zum *Walsh-e*-Orbital [7], im Cyclopropan [8] bzw. zum höchsten bindenden Orbital des Cyclobutans [9], vermutlich einen ausgeprägten C-C-Charakter besitzt, während die obersten besetzten Orbitale der höheren Cycloalkene ($n \geq 6$) wahrscheinlich wie jene der Alkane C-H-Charakter aufweisen [10], ist anzunehmen, dass im Gebiet um $n \approx 5$ eine Überschneidung auftritt: Die σ -Orbitale mit vorwiegend C-C-Charakter sinken mit wachsendem n nach tieferen Werten ab, während diejenigen mit C-H-Charakter bekanntlich ansteigen. (Dieses hier beschriebene «Überkreuzen» darf natürlich nicht mit «Kreuzungen» in den üblichen Orbital-Korrelationsdiagrammen verglichen werden, da ja die Stützpunkte unserer Korrelationslinien, d. h. die einzelnen Cycloalkene **1(n)**, nicht alle zur gleichen Symmetriegruppe gehören.)

4. Die π -Ionisation von **1(n)** führt zu einem Radikal-Kation, in welchem die Frequenz derjenigen Normalschwingung, die sich vornehmlich auf die π -Bindung konzentriert, gegenüber der Frequenz der entsprechenden Bindung in der neutralen Molekel deutlich reduziert ist: *cis*-Doppelbindung in Cycloalkenen: $\tilde{\nu} \approx 1650 \text{ cm}^{-1}$ [11]. Mittlere Staffelfelung der Schwingungsfeinstruktur der π -Bande in den PE.-Spektren von **1(n)**: $\overline{\Delta\tilde{\nu}} = 1300 \text{ cm}^{-1}$. Die hier beobachtete Reduktion entspricht den am Äthylen gemachten Beobachtungen: $\tilde{\nu}(\text{Äthylen}) = 1623 \text{ cm}^{-1}$ [12]; $\tilde{\nu}(\text{Äthylenradikal-Kation}) = 1250 \text{ cm}^{-1}$ [13].

5. Das π -Ionisationspotential des *trans*-Cyclodecens (**2**) unterscheidet sich nur unwesentlich von jenem des *cis*-Cyclodecens **1(10)**: $I_a(\pi) = 8,80 \text{ eV}$; $I_u(\pi) = 8,92 \text{ eV}$ (zum Vergleich: *cis*- und *trans*-Buten weisen das gleiche π -Ionisationspotential $I_a(\pi) = 9,12 \text{ eV}$ auf [5]). Hingegen besitzt die π -Bande im PE.-Spektrum von **2** eine viel kompliziertere, schwer auflösbare Feinstruktur. Für die σ -Banden von **2** findet man: $I_a(\sigma) = 9,9 \text{ eV}$; $I_{1/2}(\sigma) = 10,1 \text{ eV}$; $I_{max}(\sigma) = 10,4 \text{ eV}$.



6. Die π -Orbitale der beiden isolierten Doppelbindungen in den isomeren Cyclodecadienen **3**, **4** und **5** treten miteinander in Wechselwirkung, wobei auch hier wie in früher beschriebenen Fällen [14] eine direkte «through-space»-Wechselwirkung und eine «through-bond»-Wechselwirkung (unter Einbeziehung von C-C- σ -Orbitalen) zu berücksichtigen ist [15]. Wie aus der Tab. 2 hervorgeht, führt die Summe dieser Wechselwirkungen im *cis*, *cis*-1,6-Cyclodecadien (**4**) zu einer Aufspaltung $|\Delta| = \varepsilon(\pi(1)) -$

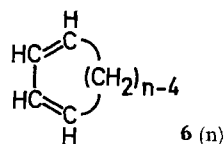
$\varepsilon(\pi(2)) = I_v(\pi_2) - I_v(\pi_1) = 0,50$ eV, und im *trans,trans*-1,6-Cyclodecadien (**5**) zu einer solchen von $|\Delta| = 1,70$ eV. Letztgenannter Betrag erreicht fast jenen, welcher einer Aufspaltung entspricht, wie sie bei konjugierten Dienen beobachtet wird (siehe nächsten Abschnitt). Hingegen scheinen sich, ähnlich wie bereits für das *cis,cis*-1,5-Cyclooctadien beschrieben [15], im *cis,trans*-1,5-Cyclodecadien (**3**) die beiden Typen von Wechselwirkung praktisch zu kompensieren, da innerhalb der etwas verbreiterten π -Bande, in Anbetracht ihrer komplizierten Feinstruktur, keine Aufspaltung beobachtet wird und infolgedessen $|\Delta| < 0,2$ eV sein muss. Bemerkenswert ist, dass der Schwerpunkt $I_v(\pi) = (I_v(\pi_1) + I_v(\pi_2))/2$ in allen drei Fällen **3**, **4** und **5** mit dem Ionisationspotential $I_v(\pi)$ von **1** (10) und von **2** praktisch zusammenfällt.

Tabelle 2. Ionisationspotentiale der drei isomeren Cyclodecadiene **3**, **4** und **5**
 Alle Werte in eV.

	3	4	5
$I_v(\pi_1)$	8,90 ^{a)}	8,68	8,05
$I_v(\pi_2)$	8,90 ^{a)}	9,18	9,75
$ \Delta $	$\leq \sim 0,2$	0,50	1,70
$\overline{I_v(\pi)}$	8,90	8,93	8,90

^{a)} Diese etwas verbreiterte Bande lässt sich nicht in Teilbanden auflösen (vgl. Text).

7. Zum Abschluss sind in Tab. 3 die π -Ionisationspotentiale der *cis,cis*-1,3-Cycloalkadiene **6**(n) für n = 5 bis 8 angegeben. Die hier vor allem konjugativ bedingte Aufspaltung $|\Delta|$ der beiden π -Orbitale beträgt im Falle von **6**(6) und **6**(7) $|\Delta| = 2,50$



bzw. $|\Delta| = 2,32$ eV, d.h. etwa gleich viel wie für Butadien ($|\Delta| = 2,5$ eV) [16]¹⁾. Die im PE.-Spektrum von **6**(5) beobachtete kleinere Aufspaltung ($|\Delta| = 2,16$ eV) kann auf die Hyperkonjugation des tieferliegenden π -Orbitals mit den C–H- σ -Orbitalen der

Tabelle 3. Ionisationspotentiale der *cis,cis*-1,3-Cycloalkadiene **6**(n)
 Alle Werte in eV.

n	5	6	7	8
$I_v(\pi_1)$	8,58	8,25	8,31 ^{a)}	8,68
$I_v(\pi_2)$	10,74	10,75	10,63	10,0
$ \Delta $	2,16	2,50	2,32	1,32
$\overline{I_v(\pi)}$	9,66	9,50	9,47	9,34

^{a)} Die beiden Feinstrukturbanden bei 8,50 und 8,31 eV haben praktisch gleiche Intensität.

¹⁾ *Anmerkung bei der Korrektur:* In einer soeben erschienenen Arbeit von Brundle & Robin [18] werden die ersten drei Banden im PE.-Spektrum des *trans*-Butadiens den Orbitalen $\mathbf{b}_g(\pi)$ (–9,16 eV), $\mathbf{a}_g(\sigma)$ (–11,57 eV) und $\mathbf{a}_u(\pi)$ (–12,23 eV) zugeordnet. Unter diesen Voraussetzungen beträgt $|\Delta| = 3,2$ eV, d.h. rund 0,7 eV mehr als für **6**(6).

Methylengruppe zurückgeführt werden, während die extrem kleine Aufspaltung von $| \Delta | = 1,32 \text{ eV}$ zwischen den π -Orbitalen von **6(8)** von der Verdrillung des π -Systems um die C–C-Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3 und der dadurch bedingten Reduktion der Konjugation herrührt [17]. Der Schwerpunkt $I_v(\pi)$ der beiden π -Banden in den PE.-Spektren der Diene **6(n)** verschiebt sich mit wachsender Grösse des «Alkyl-Restes», d. h. mit zunehmendem n , nach niedrigeren Ionisationspotentialen, ähnlich wie dies im Falle der π -Ionisationspotentiale innerhalb der Reihe **1(n)** zu beobachten ist.

Die vorliegende Arbeit ist Teil des Projekts Nr. SR 2. 120. 69 des Schweizerischen Nationalfonds. Den Firmen *J. R. Geigy AG* und *CIBA AG* (Basel) danken wir für ihre Unterstützung.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *E. Haselbach, E. Heilbronner, A. Mannschreck & W. Seitz*, *Angew. Chem.* (im Druck).
 - [2] *T. Koopmans*, *Physica* **1**, 104 (1934); *W. G. Richards*, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Physics* **2**, 419 (1969).
 - [3] *R. W. Kiser*, «Tables of Ionization Potentials», US Atomic Energy Commission Office of Technical Services, Department of Commerce, Washington D.C. 1960; *D. W. Turner*, *Advances phys. org. Chemistry* **4**, 2 (1966); *J. Collin & F. P. Lossing*, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 2064 (1959); *M.-Th. Praet & J. Delwiche*, *Chem. Phys. Letters* **5**, 546 (1970); sowie die in diesen Arbeiten angegebenen Referenzen.
 - [4] *K. Watanabe, T. Nakayama & J. Mottle*, *J. Quant. Spectroscopy Rad. Transf.* **2**, 369 (1962).
 - [5] *M. J. S. Dewar & S. D. Worley*, *J. chem. Physics* **50**, 654 (1969).
 - [6] *P. Bischof & E. Heilbronner*, unveröffentlichte Ergebnisse.
 - [7] *A. D. Walsh*, *Nature* **159**, 167, 712 (1947); *C. A. Coulson & W. E. Moffit*, *Phil. Mag.* **40**, 1 (1949).
 - [8] *H. Basch, M. B. Robin, N. A. Kuebler, C. Baker & D. W. Turner*, *J. chem. Physics* **51**, 52 (1969).
 - [9] *L. Salem*, *Chemistry in Britain* **1969**, 449.
 - [10] *D. W. Turner*, «Far and Vacuum Ultraviolet Spectroscopy in Determination of Organic Structure by Physical Methods», *F. C. Nachod & W. D. Phillips*, Herausg., Academic Press, New York und London 1962.
 - [11] *A. D. Cross & R. A. Jones*, «An Introduction to Practical Infra-red Spectroscopy», Butterworth, London 1969.
 - [12] *K. Nakanishi*, «Infrared Absorption Spectroscopy», S. 24, Holden Day Inc., San Francisco 1962.
 - [13] *A. D. Baker, C. Baker, C. R. Brundle & D. W. Turner*, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Physics* **1**, 285 (1968); *A. D. Baker*, *Accounts chem. Research* **3**, 17 (1970).
 - [14] *P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner & V. Hornung*, *Helv.* **52**, 1745 (1969); *Tetrahedron Letters* **1970**, 1033; *P. Bischof, R. Gleiter & E. Heilbronner*, *Helv.* **53**, 1425 (1970); *P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Hornung & G. Schröder*, *Helv.* **53**, 1645 (1970).
 - [15] *R. Hoffmann, E. Heilbronner & R. Gleiter*, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 706 (1970).
 - [16] *M. I. Al-Joboury & D. W. Turner*, *J. chem. Soc.* **1964**, 4434; *J. H. D. Eland*, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Physics* **2**, 471 (1969).
 - [17] *C.-Y. Chen, R. J. W. Le Fèvre & K. M. S. Sundaram*, *J. chem. Soc.* **1965**, 553.
 - [18] *C. R. Brundle & M. B. Robin*, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 5550 (1970).
-