

## SULFONATION COMPAREE DE GROUPES DIVERS LIES AU SILICIUM. APPLICATION A LA SYNTHÈSE D'ACIDES SULFONIQUES NOUVEAUX

M. GRIGNON-DUBOIS, J.-P. PILLOT, J. DUNOGUES, N. DUFFAUT, R. CALAS \*

*Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au CNRS (No. 35), Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence (France)*

et B. HENNER

*Laboratoire des Organométalliques, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Fédération des Laboratoires Organométalliques du Sud de la France (F.L.O.S.)*

(Reçu le 24 juin 1976)

### Summary

Sulphonation by trimethylsilyl chlorosulphonate of various substituted silicon compounds is regiospecific or highly regioselective at the silicon atom, the reaction order is found to be: allyl >  $\alpha$ -naphthyl > phenyl > vinyl.

Sulphonation of various mono- and di-silylated derivatives leads to trimethylsilylmono- and in some cases to trimethylsilyldisulphonates which by hydrolysis form new sulphonic acids. The orientation of the sulphonation is determined by the position of the silicon atom.

The nature of cyclohexyl hinders sulphonation (cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>Si is much less reactive than MeSi), while cyclopropanyl, due to its  $\pi$ -character, is much more reactive.

### Résumé

La sulfonation comparée de divers groupes liés au silicium par le chlorosulfonate de triméthylsilyle est régiospécifique ou hautement régiosélective au niveau du silicium, et a permis de classer les groupes étudiés dans l'ordre de réactivité suivant: allyle >  $\alpha$ -naphtyle > phényle > vinyle.

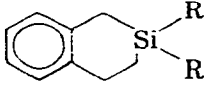
L'étude de la sulfonation étendue à divers dérivés mono- ou disiliciés a permis la synthèse de mono- ou parfois de disulfonates de triméthylsilyle conduisant, par hydrolyse, à des acides sulfoniques nouveaux. L'orientation de la sulfonation est déterminée par la position de l'atome de silicium. La nature du noyau cyclohexyle le rend peu propice à la sulfonation (cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>Si est beaucoup moins réactif que SiMe) alors que le noyau cyclopropanique, de par son "caractère  $\pi$ ", est beaucoup plus réactif.

---

\* Avec la collaboration technique de P. Lapouyade. . .

## 1. Introduction

Le chlorosulfonate de triméthylsilyle a été utilisé pour la première fois dans nos laboratoires [1] comme agent de sulfonation. Par la suite, il a donné lieu à de nombreux travaux de Calas, Bourgeois, Duffaut et Méréault [2 et réf. citées]. Au cours de ces recherches, peu d'études comparatives systématiques ont été réalisées si ce n'est en série purement aliphatique [3]. Toutefois, ayant récemment montré que la liaison Si-C<sub>α-Np</sub> était scindée sélectivement en présence de liaisons Si-Ph [4], nous avons poursuivi notre étude comparative de sulfonation dans diverses séries, ce qui a également permis la synthèse d'acides sulfoniques nouveaux.

Nous envisagerons successivement: (a) des composés du type: (pour simplifier l'écriture nous les désignerons par  $(\overline{Z})\text{SiRR}'$ ) ; (b) des dérivés du type  $\Sigma\Sigma'\text{SiRR}'$  (R et R' sont dans les deux cas des groupes hydrocarbonés insaturés alors que  $\Sigma$  et  $\Sigma'$  sont choisis, en général de façon à ne pas intervenir dans la réaction); (c) les composés insaturés ou cyclopropaniques suivants:  $\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CHSiMe}_3$ ;  $\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CHCH}_2\text{SiMe}_3$ , cyclo-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> et  $\text{Me}_3\text{Si-cyclo-C}_3\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  et (d) le cyclohexyltriméthylsilane.

## 2. Résultats

### 2.1. Sulfonation de dérivés du type $(\overline{Z})\text{SiRR}'$ .

La monosulfonation s'effectue au niveau de l'insaturation de R (et éventuellement R') et entraîne une scission de Si-R (voire de Si-R'), puis le sulfonate silicié est réduit par LiAlH<sub>4</sub> (éq. 1). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1.

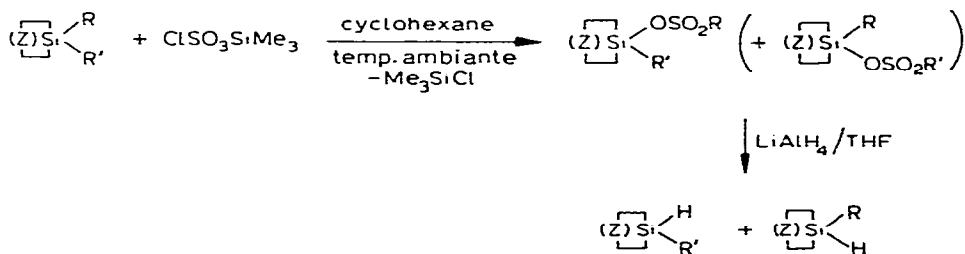


TABLEAU 1  
SULFONATION DE  $(\overline{Z})\text{SiRR}'$  PAR  $\text{ClSO}_3\text{SiMe}_3$

| R                                  | R'                  | $(\overline{Z})\text{Si} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{R}' \end{array}$ Rdt. (%) | $(\overline{Z})\text{Si} \begin{array}{l} \text{R} \\ \text{H} \end{array}$ Rdt. (%) |
|------------------------------------|---------------------|---|--|
| CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> | α-Np                | 62  | —  |
| CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> | Ph                  | 80  | —  |
| α-Np                               | Ph                  | 82 <sup>a</sup> [4]   | —  |
| α-Np                               | CH <sub>2</sub> =CH | 76  | —  |
| Ph                                 | CH <sub>2</sub> =CH | 74  | 6  |

<sup>a</sup> Calculé non sur l'hydrogénosilane mais après passage à  $(\overline{Z})\text{Si} \begin{array}{l} \text{F} \\ \text{Ph} \end{array}$  [4].

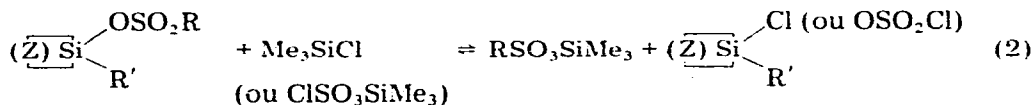
En partant d'un dérivé silicié optiquement actif la sulfonation s'accompagne d'une racémisation [4].

L'ordre de réactivité des différents groupes envisagés vis-à-vis de  $\text{ClSO}_3\text{SiMe}_3$  permet de les classer dans l'ordre suivant: allyle >  $\alpha$ -naphtyle > phényle > vinylo. Ces résultats appellent les commentaires suivants:

(i). La sulfonation est régiospécifique au niveau du silicium (sauf dans le dernier cas où elle est hautement régiosélective).

(ii). La liaison  $\text{Si}-\text{C}_{\text{benzylique}}$  est peu réactive et, en tout cas, elle se scinde beaucoup plus difficilement que la liaison  $\text{Si}-\text{Ph}$ .

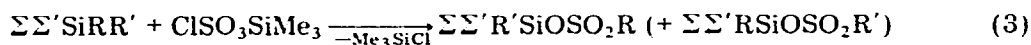
(iii). L'équilibre éventuel (éq. 2) n'influe pas sur l'orientation de la sulfonation.



(iv). Notons que, si dans les autres cas on peut parler d'insertion de  $\text{SO}_3$  dans la liaison  $\text{Si}-\text{R}$ , il n'en est pas de même avec les allylsilanes où, comme nous le verrons plus loin avec  $\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CHCH}_2\text{SiMe}_3$ , la sulfonation s'effectue avec transposition allylique totale.

2.2. Sulfonation de dérivés du type  $\Sigma\Sigma'\text{SiRR}'$  ( $\Sigma, \Sigma'$ , R et R' sont donnés dans le Tableau 2).

La monosulfonation s'effectue comme précédemment (éq. 3).



L'orientation de la sulfonation a été déterminée, soit en passant (comme précédemment) à l'hydrogénosilane (méthode A), soit en hydrolysant en milieu basique (méthode B). Ainsi le dosage des groupes R et R' restant dans la phase organique indiquera respectivement le taux de sulfonation des groupes R' et R. Lors de l'hydrolyse, il se forme des siloxanes symétriques ou mixtes ayant les motifs  $\text{R}'\text{Me}_2\text{SiO}$  (et éventuellement  $\text{RMe}_2\text{SiO}$ ) et  $\text{Me}_3\text{SiO}$ , ce dernier est présent même si l'on élimine  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  avant distillation, ce qui est dû probablement à l'équilibre de l'éq. 4 [5] sans exclure la possibilité qu'un peu de chlorosulfonate n'ait pas réagi. Les résultats sont résumés dans le Tableau 2.

TABLEAU 2

ORIENTATION DE LA MONOSULFONATION DE  $\Sigma\Sigma'\text{SiRR}'$  PAR  $\text{ClSO}_3\text{SiMe}_3$

| $\Sigma$ | $\Sigma'$ | R                                  | R'                      | $\Sigma\Sigma'\text{R}'\text{SiOSO}_2\text{R}$<br>Rdt. (%) (méthode<br>de dosage utilisée) | $\Sigma\Sigma'\text{RSiOSO}_2\text{R}'$<br>Rdt. (%) (méthode<br>de dosage utilisée) |
|----------|-----------|------------------------------------|-------------------------|--|---|
| Et       | Ph        | $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ | $\alpha$ -Np            | 77 (A)   | —   |
| Me       | Me        | $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$        | Ph                      | 85 (B)   | —   |
| Me       | Me        | $\alpha$ -Np                       | Ph                      | 77 (B) [4]   | —   |
| Me       | Me        | Ph                                 | $\text{CH}_2=\text{CH}$ | 65 (B)   | 15 (B)  |
| Ph       | Ph        | Ph                                 | $\text{CH}_2=\text{CH}$ | >60 (A) <sup>a</sup>   | —   |

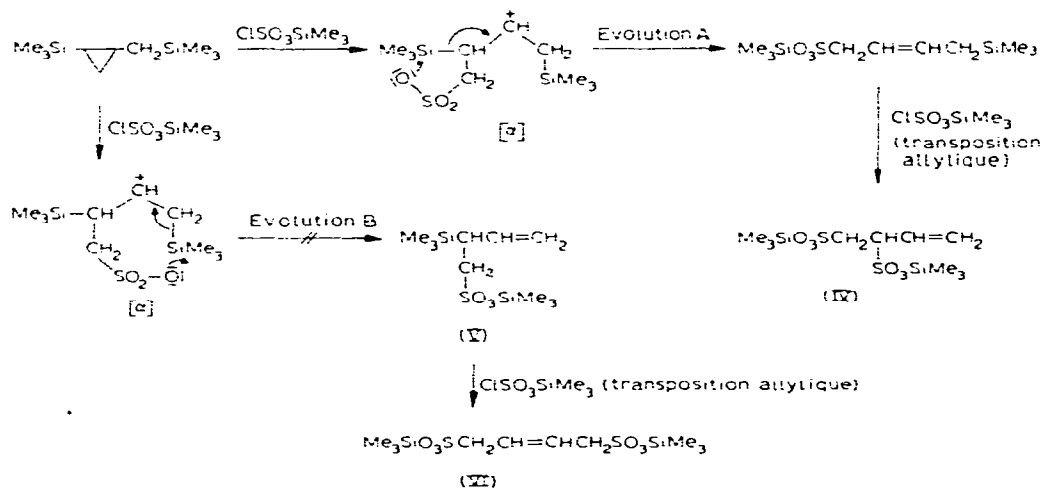
<sup>a</sup> Il se forme en plus de 60% de  $\text{Ph}_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiH}$  un peu de  $\text{Ph}(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiH}_2$ .



ester de triméthylsilyle) n'avait jamais été préparé. Nous l'avons caractérisé par voie physico-chimique, chimique et par microanalyse.

$\text{Me}_3\text{Si-cyclo-C}_3\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ . Ce dérivé nouveau, préparé par cyclopropanation du *trans*- $\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CHCH}_2\text{SiMe}_3$  selon la méthode de Simmons-Smith modifiée par Rawson et Harrison [12], conduit à un dérivé disulfonique. Même en opérant à  $-30^\circ\text{C}$  et en présence d'un défaut de chlorosulfonate de triméthylsilyle, le dérivé monosulfonique n'est mis en évidence qu'en très faible quantité. Nous proposons pour ces résultats le schéma réactionnel 1.

SCHEMA 1

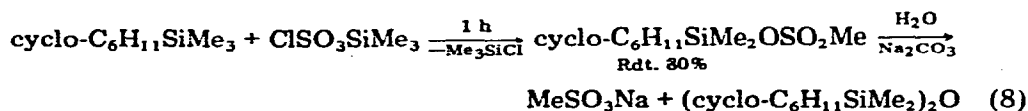


Ces résultats appellent les remarques suivantes: si l'on rappelle que la liaison Si-C cyclopropanique est moins réactive que la liaison Si-CH<sub>2</sub> en α du noyau, on aurait dû obtenir V puis VI lors de la sulfonation. En fait, dans l'espèce intermédiaire [α] les deux groupes SiMe<sub>3</sub> sont tous deux en β d'une charge positive: l'évolution A présente une géométrie plus favorable que l'évolution B. En outre, compte tenu des conditions de la réaction, il n'est pas surprenant que seul le groupe Me<sub>3</sub>Si conduisant à la double liaison la plus substituée subisse la transposition lors de la première sulfonation.

Le disulfonate est, par hydrolyse, transformé en l'acide disulfonique correspondant HO<sub>3</sub>SCH<sub>2</sub>CH(SO<sub>3</sub>H)CH=CH<sub>2</sub>, nouveau, identifié par voie physico-chimique et voie chimique.

## 2.6. Cyclohexyltriméthylsilane

Le noyau cyclohexanique n'apporte aucune réactivité supplémentaire. Au contraire, la liaison Si-C<sub>cyclohexanique</sub> ne réagit pas dans nos conditions opératoires et la scission Si-Me, stériquement et statistiquement favorisée, est pratiquement univoque:



### III. Conclusion

Cette étude a montré que selon la nature des groupes liés au silicium, la sulfonation au moyen de  $\text{ClSO}_3\text{SiMe}_3$  s'effectuait régiospécifiquement ou de manière hautement régiosélective au niveau du silicium, ce qui a permis un classement de ces différents groupes d'après leur réactivité vis-à-vis de cet agent de sulfonation.

En outre, ce travail a permis l'obtention simple et rapide (rappelons que  $\text{ClSO}_3\text{SiMe}_3$  est préparé par condensation de  $\text{ClSO}_3\text{H}$  sur  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  [13]) de nouveaux acides mono- ou disulfoniques. Soulignons aussi que l'orientation de la sulfonation est déterminée par la position du silicium.

### IV. Partie expérimentale

#### 4.1. Matières premières

Les dérivés  $(Z)\text{Si} \begin{matrix} \alpha\text{-Np (ou Ph)} \\ \text{R} \end{matrix}$  ( $\text{R} = \text{CH}_2=\text{CH}$  ou  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ ) ont été préparés selon réf. 14 et 15 alors que  $\text{EtPh-}\alpha\text{-NpSiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  a été obtenu selon réf. 16 et  $\text{MePh-}\alpha\text{-NpSiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  selon réf. 17:  $[\alpha]_D$  1.67 (11.1 mg/ml cyclohexane).

$\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CHSiMe}_3$  et  $\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CHCH}_2\text{SiMe}_3$  ont été respectivement préparés selon réf. 6 et 7 et cyclo- $\text{C}_3\text{H}_5\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  et  $\text{Me}_3\text{Si-cyclo-C}_3\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  selon réf. 12.  $\text{PhMe}_2\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  a été obtenu par condensation de  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{MgCl}$  sur  $\text{PhMe}_2\text{SiCl}$  et  $\text{PhMe}_2\text{SiCH}=\text{CH}_2$  par condensation de  $\text{PhMgBr}$  sur  $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Me}_2\text{SiCl}$ .

Cyclo- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{SiMe}_3$  a été préparé par hydrosilylation classique du cyclohexène par  $\text{HMeSiCl}_2$  en présence de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  suivie d'une méthylation par  $\text{MeMgCl}$ . Toutes ces réactions magnésiennes ont été effectuées dans l'éther.

#### 4.2. Sulfonation et identification selon la méthode A

Les manipulations ont été effectuées à la rampe à vide.  $\text{ClSO}_3\text{SiMe}_3$  est additionné en quantité stoechiométrique à 5–20 mmoles d'organosilane dilués dans 5–10 ml de cyclohexane. La réaction est suivie en chromatographie sur couche mince (éluant: toluène/éther de pétrole: 10/90). Les fractions légères sont évaporées sous vide puis le résidu est dilué dans 20 ml de THF et l'on additionne 5–10 mmoles de  $\text{LiAlH}_4$ . Après les traitements habituels le résidu organique est purifié par chromatographie sur plaque préparative.

#### 4.3. Sulfonation et hydrolyse (méthode B)

On ajoute goutte à goutte avec agitation et en refroidissant par de l'eau glacée 0.05 mole de  $\text{ClSO}_3\text{SiMe}_3$  à 0.05 mole d'organosilane. Puis on poursuit l'agitation durant 2 heures en laissant revenir à température ambiante. On hydrolyse alors (avec agitation) à l'eau très froide saturée de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

#### 4.4. Cas particuliers

##### 4.4.1. Dérivés cyclopropaniques.

La réaction est effectuée comme précédemment mais en laissant revenir

à température ambiante pendant 12 heures. Les sulfonates de silyle sont séparés par distillation. L'hydrolyse est effectuée comme suit: 5 g de sulfonate de silyle sont versés dans 10 ml d'eau. L'addition est fortement exothermique et il apparaît deux phases. La phase supérieure constituée de  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$  est séparée. L'évaporation de l'eau de la phase inférieure conduit à une solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Après évaporation de l'eau, on obtient le sulfonate de sodium. Celui-ci peut être traité par une solution aqueuse de chlorhydrate de *S*-benzyl isothiourée; il se forme alors le sel de *S*-benzyl isothiuronium qu'on lave à l'eau et qui est recristallisé dans un mélange eau/alcool.

#### 4.4.2. Sulfonation de $\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CHCH}_2\text{SiMe}_3$ et $\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CHSiMe}_3$

La sulfonation est conduite comme en 4.3, mais l'addition terminée, on abandonne le produit pendant 1/4 d'heure sans refroidir. Puis les différents sulfonates sont séparés par distillation. L'hydrolyse est ensuite conduite comme en 4.4.1. La deuxième sulfonation de  $\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{SiMe}_3$ , n'a pas lieu même après chauffage pendant quelques heures au reflux de chlorure de méthylène utilisé comme solvant.

#### 4.4.3. Sulfonation du cyclohexyltriméthylsilane

Cyclo- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{SiMe}_3$  (0.05 mole) et  $\text{ClSO}_3\text{SiMe}_3$  (0.05 mole) sont chauffés pendant une heure à  $100^\circ$ .  $\text{MeSO}_3\text{SiMe}_2\text{-cyclo-C}_6\text{H}_{11}$  est séparé par distillation. L'hydrolyse comme dans la section 4.4 conduit à  $\text{MeSO}_3\text{H}$  et à  $(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}\text{-SiMe}_2)_2\text{O}$  identifié par IR et RMN (Eb.  $120^\circ\text{C}/1\text{ mmHg}$ ).

#### 4.4.4. Caractéristiques physico-chimiques des sulfonates de triméthylsilyle préparés et des acides sulfoniques correspondants

Tous les sulfonates de triméthylsilyle préparés possèdent en IR les bandes d'absorption caractéristiques des groupes  $\text{SiMe}_3$  (vers  $1250$ ,  $840$  et  $755\text{ cm}^{-1}$ ) et  $\text{SO}_3$  (vers  $1350$  et  $1170\text{ cm}^{-1}$ ). Nous donnerons ici les autres caractéristiques nous ayant paru importantes. (en RMN nous donnerons  $\delta$ (ppm) solvant  $\text{CCl}_4$ , réf. int.  $\text{C}_6\text{H}_6$  à  $7.24$  ppm, s, singulet; d, doublet; m, massif ou multiplet).

$\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CHSO}_3\text{SiMe}_3$ . Eb.  $86\text{--}90^\circ\text{C}/0.7\text{ mmHg}$ ; F  $\approx 40^\circ\text{C}$ ; RMN: 2s à  $0.35$  (9 H) ( $\text{SiMe}_3$ ) et  $0.55$  (9 H) ( $\text{SiMe}_3$ ) et un spectre AB (2 H) à 4 raies à  $6.45$ ,  $6.73$ ,  $6.96$  et  $7.24$  ppm ( $J_{\text{AB}} 17.6\text{ Hz}$ ).

$\text{Me}_3\text{SiCH}(\text{SO}_3\text{SiMe}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ . Eb  $80^\circ\text{C}/1.5\text{ mmHg}$ ; RMN: 2s à  $0.35$  (9 H) ( $\text{SiMe}_3$ ) et  $0.50$  (9 H) ( $\text{SiMe}_3$ ), 1d à  $3.40$  et  $3.57$  (1 H) ( $\text{>CH-SO}_3\text{Si}\leq$ ) et 2m entre  $5$  et  $5.45$  (2 H) et entre  $5.55$  et  $6.35$  (1 H) groupe ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ).

$\text{Me}_3\text{SiO}_3\text{SCH}=\text{CHCH}_2\text{SO}_3\text{SiMe}_3$ . Eb.  $130\text{--}135^\circ\text{C}/0.5\text{ mmHg}$ ; RMN: 1s élargi à  $0.56$  (18 H) (2  $\text{SiMe}_3$ ), 1m entre  $3.90$  et  $4.10$  (2 H) ( $-\text{CH}_2-$ ), un massif entre  $4.65$  et  $4.90$  (2 H) (protons éthyléniques).

Les acides sulfoniques correspondants ont été indentifiés (RMN de leur sel de sodium).

$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{SiMe}_3$ . Eb  $63^\circ\text{C}/0.2\text{ mmHg}$ ; indice d'acidité calc. 270; trouvé 269.5; RMN: 1s à  $0.45$  (9 H) ( $\text{SiMe}_3$ ), 3m entre  $2.3$  et  $2.7$  (2 H),  $2.9$  et  $3.2$  (2 H) et  $4.9$  et  $6.1$  (3 H) ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ).

$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{H}, 2\text{H}_2\text{O}$ . La RMN (solvant  $\text{D}_2\text{O}$ ) du sel de sodium est comparable à celle du sulfonate de silyle (seul le signal dû au groupe  $\text{SiMe}_3$  est absent); sel de *S*-benzyl isothiuronium: F.  $100^\circ\text{C}$ .

$Me_3SiO_3SCH_2CH(SO_3SiMe_3)CH=CH_2$ . Eb 123° C/0.2 mmHg; indice d'acidité: calc. 311, trouvé 303; RMN: 1s à 0.45 (18 H) (2 SiMe<sub>3</sub>), 1m complexe entre 3.2 et 4.2 (3 H) (-CH<sub>2</sub>-CH-), 1m complexe entre 5.3 et 6.1 (3 H) (-CH=CH<sub>2</sub>).

$HO_3SCH_2CH(SO_3H)CH=CH_2$ . Ce composé est caractérisé par la RMN du sel de sodium, comparable au spectre du sulfonate de silyle. Sel de S-benzylisothiouronium: F. 178° C.

## Bibliographie

- 1 N. Duffaut, R. Calas et J. Dunoguès, Bull. Soc. Chim. Fr., (1963) 512.
- 2 P. Bourgeois, G. Mèrault, N. Duffaut et R. Calas, J. Organometal Chem., 59 (1973) 145.  
(Voir aussi les réf. citées 1 à 4 dans cette note qui permettent de revenir sur les travaux antérieurs).
- 3 R. Calas, P. Bourgeois et N. Duffaut, C.R. Acad. Sci. 263. Sér. C (1966) 243.
- 4 R.J.P. Corriu, B.J.L. Henner, N. Duffaut et M. Grignon-Dubois, J. Chimie Moléculaire, sous presse.
- 5 P. Bourgeois, Thèse d'Etat, Bordeaux 1970.
- 6 J. Dunoguès, J.P. Pillot, N. Duffaut et R. Calas, C.R. Acad. Sci., 278, sér. C (1974) 278.
- 7 C. Biran, N. Duffaut, J. Dunoguès et R. Calas, J. Organometal Chem., 91 (1975) 279.
- 8 J. Dunoguès, Thèse d'Etat, Bordeaux 1973.
- 9 R. Calas, J. Dunoguès, J.P. Pillot, C. Biran, F. Piscioti et B. Arréguy, J. Organometal Chem., 85 (1975) 149.
- 10 G. Schroeter, Ann. Chem., 418 (1919) 189.
- 11 M. Grignon-Dubois, J. Dunoguès et R. Calas, Tet. Letters, (1976) 1197.
- 12 R.J. Rawson et I.T. Harrison, J. Org. Chem., 35 (1970) 2057.
- 13 M. Schmidt et H. Schmidbaur, Angew. Chem., 70 (1958) 469.
- 14 R. Corriu, B. Henner et J. Massé, Bull. Soc. Chim. Fr., (1968) 3013.
- 15 R. Corriu et J. Masse, Bull. Soc. Chim. Fr., (1969) 3491.
- 16 R. Corriu et G. Royo, J. Organometal Chem., 14 (1968) 291.
- 17 L.H. Sommer, C.L. Frye, G.A. Parker et K.W. Michael, J. Amer. Chem. Soc., 86 (1964) 3271.  
L.H. Sommer, W.D. Korte et P.G. Rodewald, J. Amer. Chem. Soc., 89 (1967) 862.