

# Donorstärken in 1,2-Dichloräthan

Von

V. Gutmann, A. Steininger und E. Wychera

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der  
Technischen Hochschule Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 11. Jänner 1966)

Kalorimetrische und spektrophotometrische Untersuchungen über die Donorstärke einer Anzahl nicht-wässriger Lösungsmittel zeigen, daß die relative Reihung der Donorstärken unabhängig von der Natur des Akzeptors ist. Die Donorreihung lautet gegenüber  $\text{SbCl}_5$ , Jod und Phenol folgendermaßen: Pyridin > Dimethylsulfoxid > Dimethylacetamid ~ Dimethylformamid > > Trimethylphosphat ~ Diphenylphosphorochlorid > Diäthyläther > Aceton > Propandiol-1,2-carbonat > Acetonitril > > Selenoxychlorid ~ Phosphorochlorid  $\gg$  Benzoylchlorid > > Thionylchlorid > Sulfurylchlorid.

Calorimetric and spectrophotometric work on the donor strength of various non-aqueous solvents have shown that the relative order of donor strength is independent from the nature of the acceptor. The order of donor strength towards  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{I}_2$  and phenole is pyridine > dimethylsulfoxide > dimethylacetamide ~ dimethylformamide > trimethylphosphate ~ diphenylphosphonic chloride > diethyl ether > acetone > propane diol-1,2-carbonate > acetonitrile > selenium oxychloride ~ ~ phosphorus oxychloride  $\gg$  benzoyl chloride > thionyl chloride > sulfuryl chloride.

## 1. Einleitung

Schon bei der Definition der „Donorstärke“ eines Lösungsmittels treten Schwierigkeiten auf, weil man für die Donorstärke immer nur ein relatives Maß angeben kann, jedoch keine absoluten Größen. Vergleicht man die Stärke der Wechselwirkung verschiedener Donoren gegen ein und denselben Akzeptor, so wird man Differenzierungen erhalten und man gelangt zu einer Reihung hinsichtlich der Donorstärke gegen einen

bestimmten Akzeptor. Wir haben versucht, an dieses Problem von mehreren Seiten heranzutreten, indem wir zur Messung der Größe der Wechselwirkung des donierenden Lösungsmittels mit ein und demselben Akzeptor verschiedene Methoden angewendet haben, um so eine quantitative Abstufung der Donorstärken zu erhalten.

Als Maß für die Donorstärke kann sowohl die Gleichgewichtskonstante der Reaktion des Donors mit dem Akzeptor herangezogen werden, als auch die Bindungsstärke der Donor—Akzeptorbindung. Die Bindungsstärke wird in guter Annäherung durch die Enthalpieänderung  $\Delta H$  der Donor—Akzeptorreaktion wiedergegeben<sup>1</sup>. Es wurden daher Messungen der Gleichgewichtskonstanten auf spektrophotometrischem Wege und Messungen der Enthalpieänderung auf kalorimetrischem Wege durchgeführt. Weiters sind zur Zeit am hiesigen Institut Messungen mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanz im Gange.

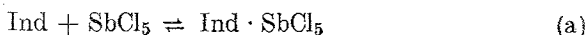
## 2. Messungen der Dissoziationskonstanten

Die Konstanten wurden spektrophotometrisch bestimmt, wobei Farbindikatoren als Vergleichsbasen dienten. Als Indikatoren (Ind) wurden trans-Azobenzol (AB) und p-Nitroazobenzol (NAB) verwendet<sup>2, 3</sup>. In 1,2-Dichloräthan wurde gemessen:

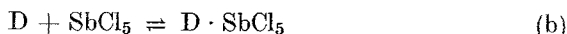
$$K_{\text{AB-SbCl}_5} = \frac{[\text{AB}] [\text{SbCl}_5]}{[\text{AB} \cdot \text{SbCl}_5]} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ [Mol.l}^{-1}\text{]}$$

$$K_{\text{NAB-SbCl}_5} = \frac{[\text{NAB}] [\text{SbCl}_5]}{[\text{NAB} \cdot \text{SbCl}_5]} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ [Mol.l}^{-1}\text{]}$$

Die Konstanten  $K_{\text{Ind} \cdot \text{SbCl}_5}$  entsprechen dem Gleichgewicht:



Bei Zugabe von Donor (D) zu einer Lösung, die Ind und  $\text{SbCl}_5$  enthält, wird nach Gleichung (b)



$\text{SbCl}_5$  verbraucht, was nach (a) zu einer Abnahme der  $\text{Ind} \cdot \text{SbCl}_5$ -Konzentration führt, die spektrophotometrisch gemessen wird. Unter Berücksichtigung der Werte von  $K_{\text{Ind} \cdot \text{SbCl}_5}$  und der Einwaage von Ind, Donor

und  $\text{SbCl}_5$  kann man  $K_{\text{D} \cdot \text{SbCl}_5} = \frac{[\text{D}] [\text{SbCl}_5]}{[\text{D} \cdot \text{SbCl}_5]}$  berechnen (Tab. 1).

$[\text{D}]$ ,  $[\text{SbCl}_5]$  und  $[\text{D} \cdot \text{SbCl}_5]$  darf man in Konzentrationen angeben, weil die Werte meist zwischen  $10^{-2}$  und  $10^{-5}$  Mol/l liegen.

<sup>1</sup> F. G. A. Stone, Chem. Rev. **58**, 101 (1958).

<sup>2</sup> V. Gutmann und A. Steininger, Mh. Chem. **96**, 1173 (1965).

<sup>3</sup> A. Steininger und V. Gutmann, Mh. Chem. **97**, 171 (1966).

Tabelle 1.  $K_D \cdot \text{SbCl}_5$  bei  $25^\circ$ 

D	$K_D \cdot \text{SbCl}_5$ [Mol/l] NAB	gemessen gegen AB
CH <sub>3</sub> COCl	} > 5 · 10 <sup>-1</sup>	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCl		
SOCl <sub>2</sub>		
POCl <sub>3</sub>	2 · 10 <sup>-1</sup>	—
CH <sub>3</sub> CN	5 · 10 <sup>-3</sup>	1 · 10 <sup>-2</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> POF <sub>2</sub>	3 · 10 <sup>-3</sup>	—
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> POCl <sub>2</sub>	5 · 10 <sup>-4</sup>	—
H <sub>2</sub> O	1 · 10 <sup>-4</sup>	1,5 · 10 <sup>-4</sup>
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	3 · 10 <sup>-5</sup>	5 · 10 <sup>-5</sup>
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> POCl	—	4 · 10 <sup>-6</sup>
DMSO*	—	1 · 10 <sup>-7</sup>
DMF**	—	1 · 10 <sup>-7</sup>

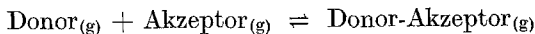
\* Dimethylsulfoxid

\*\* N,N-Dimethylformamid

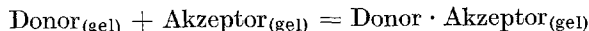
### 3. Kalorimetrische Messungen

Eine qualitative Reihung der Donorstärken verschiedener Sauerstoffdonoren durch Vergleich der Wärmetönungen der Reaktionen mit Antimon(V)chlorid und Zinn(IV)chlorid in Lösung wurde von *Lindqvist* und *Zackrisson*<sup>4</sup> aufgestellt. Quantitative Messungen wurden bisher nur mit einigen Ketonen<sup>5</sup>, Estern<sup>6</sup> sowie mit N,N-Dimethylacetamid und Tetramethylharnstoff<sup>7</sup> durchgeführt, wobei Antimon(V)chlorid als Akzeptor und 1,2-Dichloräthan als Lösungsmittel Verwendung fanden.

Ein  $\Delta H$ -Wert kann nur dann als sinnvolles Maß für die Donorstärke herangezogen werden, wenn er für eine Donor—Akzeptorreaktion gilt, bei der alle Komponenten im Gaszustand vorliegen. Da aber der  $\Delta H$ -Wert der Reaktion



aus Gründen der Meßtechnik nicht leicht zugänglich ist, wurde der  $\Delta H$ -Wert der Reaktion



gemessen. 1,2-Dichloräthan diente als „inertes“ Lösungsmittel und Antimon(V)chlorid als Akzeptor. Die Werte in Tab. 2 entsprechen den Reaktionsgleichungen:

<sup>4</sup> I. *Lindqvist* und M. *Zackrisson*, Acta Chem. Scand. **14**, 453 (1960).

<sup>5</sup> G. *Olofsson*, Acta Chem. Scand. **18**, 11 (1964).

<sup>6</sup> G. *Olofsson*, I. *Lindqvist* und S. *Sunner*, Acta Chem. Scand. **17**, 259 (1963).

<sup>7</sup> G. *Olofsson*, Acta Chem. Scand. **18**, 1022 (1964).

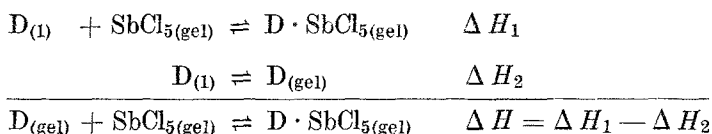


Tabelle 2. Wärmetönungen (kcal · Mol<sup>-1</sup>) von Donor-Akzeptorreaktionen in 1,2-Dichloräthan bei 25° mit SbCl<sub>5</sub> als Akzeptor

Donor	—ΔH <sub>1</sub>	—ΔH <sub>2</sub>	—ΔH
SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	— 0,1	— 0,2	0,1
SOCl <sub>2</sub>	0,3	— 0,1	0,4
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCl	1,9	— 0,4	2,3
POCl <sub>3</sub>	11,6	— 0,1	11,7
SeOCl <sub>2</sub>	11,7	— 0,5	12,2
CH <sub>3</sub> CN	14,2	0,1	14,1
PDC*	15,2	0,1	15,1
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	17,3	0,3	17,0
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	19,3	0,1	19,2
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> POCl	22,3	— 0,1	22,4
TMP**	23,5	0,5	23,0
DMF	27,3	0,7	26,6
DMSO	30,2	0,4	29,8
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	33,5	0,4	33,1

\* PDC = Propandiol-1,2-carbonat

\*\* TMP = Trimethylphosphat

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>POCl<sub>2</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>POF<sub>2</sub> wurden hinsichtlich ihrer Donorstärke bereits früher auf kalorimetrischem Wege untersucht<sup>8</sup>, ebenso Aceton<sup>6</sup>, dessen Werte für die Reaktion mit SbCl<sub>5</sub> bestätigt wurden.

Die Wechselwirkung der Donoren mit dem Lösungsmittel 1,2-Dichloräthan (ΔH<sub>2</sub> in Tab. 2) ist gering, wenngleich die ΔH<sub>1</sub>-Werte der Donor-Akzeptorreaktion der sehr schwachen Donoren SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und SOCl<sub>2</sub> dieselbe Größenordnung besitzen wie ΔH<sub>2</sub>. In einigen Fällen, z. B. bei Benzoylchlorid, Phosphoroxychlorid, Selenoxychlorid und Pyridin, erfolgen langsam verlaufende Nebenreaktionen, wie sich aus dem größeren Temperaturanstieg der Nachperiode der kalorimetrischen Messungen ergibt. Diese Reaktionen haben aber keinen Einfluß auf die eigentliche Wärmetönung der Donor—Akzeptorreaktion, da letztere augenblicklich verläuft.

### Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Für spektrophotometrische Messungen fand ein Gerät der Type DU G 4700 der Fa. Beckman Verwendung.

<sup>8</sup> V. Gutmann und E. Wychera, Mh. Chem. **96**, 828 (1965).

Für die Ausführung der kalorimetrischen Messungen wurde ein Adiabatenkalorimeter, das bereits früher<sup>9</sup> beschrieben wurde, verwendet. Der Donor wurde in Ampullen abgeschmolzen, die Größe der Einwaage richtete sich nach den erhaltenen Reaktionswärmen, überstieg jedoch nie 15 mMol. Antimon(V)-chlorid lag im Überschuß in gelöster Form in 150 ml 1,2-Dichloräthan vor.

Die Darstellung bzw. Reinigung von Azobenzol, p-Nitroazobenzol, 1,2-Dichloräthan, SbCl<sub>5</sub> und Acetonitril wurde vor kurzem beschrieben<sup>2, 3</sup>.

Tabelle 3.  $\Delta H$ -Werte und  $\log K_{D \cdot SbCl_5}$ -Werte

Donor	$-\Delta H$ [kcal/Mol]	$-\log K_{D, SbCl_5}$ (bei Messung mit NAB und AB Werte mit AB in Klammer)
SOCl <sub>2</sub>	0,4	} < 0,3
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCl	2,3	
POCl <sub>3</sub>	11,7	0,7
CH <sub>3</sub> CN	14,1	2,3 (2,0)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> POF <sub>2</sub>	16,4	2,5
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> POCl <sub>2</sub>	18,5	3,3
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	19,2	4,5 (4,3)
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> POCl	22,4	5,4
DMF	26,6	7,0
DMSO	29,8	7,0

*Thionylchlorid*: nach mehreren Stunden Rückflußkochen über eine Füllkörperkolonne fraktioniert  $K_{p760} = 76^\circ$ .

*Sulfurylchlorid*: wurde wie Thionylchlorid behandelt.  $K_{p760} = 69,5^\circ$ .

*Benzoylchlorid*: fraktionierte Destillation im Vakuum  $K_{p11} = 74^\circ$ .

*Dimethylsulfoxid, N,N-Dimethylformamid*: es wurden polarographisch reine Lösungsmittel verwendet, für deren Überlassung wir Herrn Dr. G. Gritzner danken.

*Selenoxychlorid*: Selen wurde zu Selendioxyd oxydiert, welches durch Chlorieren mit elementarem Chlor unter Zusatz von Se in Tetrachlorkohlenstoff in SeOCl<sub>2</sub> übergeht. Mehrmalige Fraktionierung im Vakuum.  $K_{p11} = 65-66^\circ$

*Phosphoroxychlorid*: die Reinigung erfolgte wie früher beschrieben<sup>10</sup>.

*Phenylphosphoroxydichlorid*: Reinigung wie früher beschrieben<sup>11</sup>.

*Phenylphosphoroxydifluorid*: Darstellung durch Fluorierung von PhPOCl<sub>2</sub> mittels Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> und Reinigung wie früher beschrieben<sup>12</sup>.

*Diphenylphosphoroxychlorid*: Darstellung aus Diphenylchlorphosphin Ph<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Cl durch Chlorieren zu Ph<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> und sodann mittels SO<sub>2</sub> zu Ph<sub>2</sub>POCl,

<sup>9</sup> V. Gutmann, F. Mairinger und H. Winkler, Mh. Chem. **96**, 574 (1965).

<sup>10</sup> V. Gutmann und M. Baaz, Mh. Chem. **90**, 239 (1959).

<sup>11</sup> M. Baaz, V. Gutmann und L. Hübner, Mh. Chem. **92**, 135 (1961).

<sup>12</sup> V. Gutmann, P. Heilmayr und K. Utwary, Mh. Chem. **92**, 196 (1961).

wie früher beschrieben<sup>13</sup>. Reinigung durch zweimalige Vakuumdestillation.  $K_{p11} = 220^\circ$ .

*Trimethylphosphat*: die Reinigung erfolgte wie früher beschrieben<sup>14</sup>.  $K_{p9,5} = 75^\circ$ .

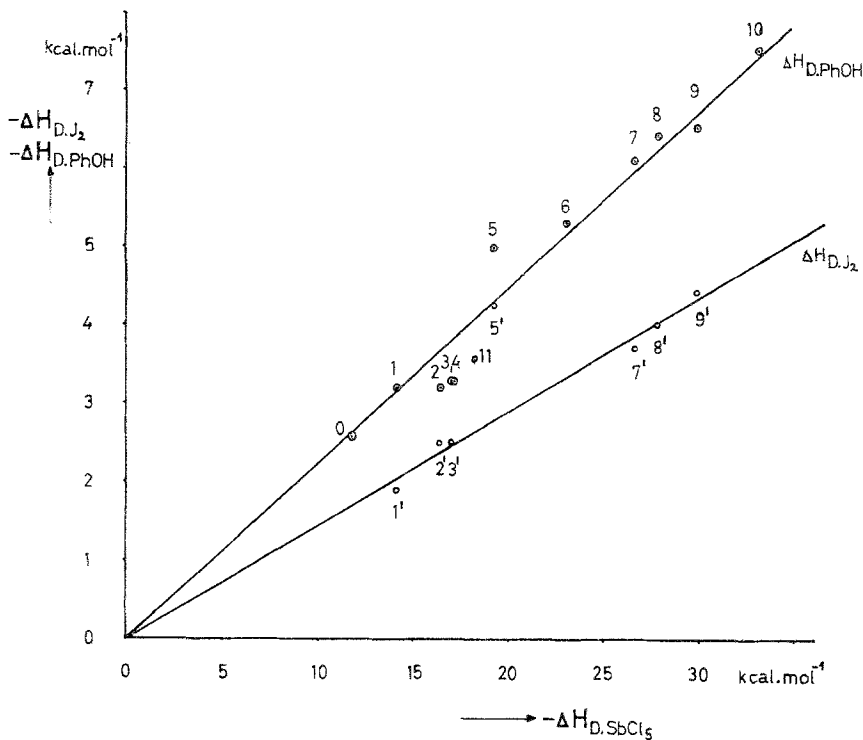
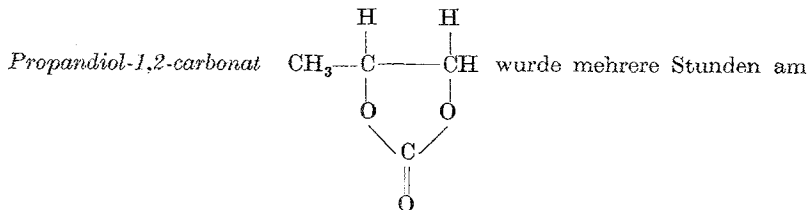


Abb. 1. Zusammenhang von  $\Delta H$ -Werten der Reaktionen verschiedener Donoren (D) mit  $SbCl_5$  einerseits ( $\Delta H_{D,SbCl_5}$ ) und mit Phenol und Jod andererseits ( $\Delta H_{D,PhOH}$  bzw.  $\Delta H_{D,J_2}$ ).

Donoren: 0 Phosphoroxchlorid, 1 Acetonitril, 2 Methylazetat, 3 Aceton, 4 Äthylazetat, 5 Äther, 6 Trimethylphosphat, 7 N,N-Dimethylformamid, 8 N,N-Dimethylacetamid, 9 Dimethylsulfoxid, 10 Pyridin, 11 Phenylphosphoroxchlorid



<sup>13</sup> J. L. Geftter, J. allgem. Chem. [russ.] **28** (90), 1338 (1958); ref. Chem. Abstr. **1959**, 9202.

<sup>14</sup> V. Gutmann und G. Hampel, Mh. Chem. **94**, 830 (1963).

Rückfluß im Vak. gekocht und fraktioniert destilliert. Für die Überlassung des gereinigten Lösungsmittels danken wir Herrn Dipl.-Ing. *W. Lux*.  $K_{p_{0,5-1}} = 68^\circ$ .

*Diäthyläther*: über Na vorgetrocknet, sodann über  $\text{LiAlH}_4$  abdestilliert.  $K_{p_{760}} = 35^\circ$ .

*Aceton*: mehrstündiges Rückflußkochen über  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und fraktionierte Destillation.  $K_{p_{760}} = 56^\circ$ .

*Pyridin*: über KOH vorgetrocknet und sodann über metallischem K abdestilliert.  $K_{p_{760}} = 115,5^\circ$ .

#### 4. Diskussion

In Tab. 3 sind die Donoren zusammengefaßt, bei denen sowohl  $\Delta H$ -Messungen, als auch Messungen von  $K_D \cdot \text{SbCl}_5$  durchgeführt wurden. Es ergibt sich nach beiden Meßmethoden die gleiche Abstufung der Donoreigenschaften.

Unter den Bedingungen der  $\Delta H$ -Messungen ( $c \sim 5 \cdot 10^{-2}$ ) ist bei  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  und  $\text{SOCl}_2$  auf Grund der Dissoziationskonstanten zu berücksichtigen, daß die Reaktionen nicht quantitativ verlaufen, was zum Teil die sehr kleinen Enthalpieänderungen dieser Donor-Akzeptorreaktionen bedingt. Es wurde daher auch von einer Berechnung der Entropieänderung der Reaktion auf Grund der  $\log K_D \cdot \text{SbCl}_5$  und  $\Delta H$ -Werte abgesehen.

Weitere Aufschlüsse gibt ein Vergleich der kalorimetrisch bestimmten  $\Delta H$ -Werte der Reaktionen von Donoren mit Antimon(V)chlorid mit  $\Delta H$ -Werten, die aus den Gleichgewichtskonstanten berechnet wurden und bei denen Phenol bzw. Jod als Akzeptoren verwendet wurden<sup>15-25</sup>. Wie aus Tab. 4 und Abb. 1 ersichtlich ist, sind bis auf eine Ausnahme (Reaktion  $\text{J}_2$ —Pyridin) die Abstufungen der  $\Delta H$ -Werte etwa gleich groß.

<sup>15</sup> *W. B. Person, W. C. Golton und A. I. Popov, J. Amer. Chem. Soc. 85, 891 (1963).*

<sup>16</sup> *M. D. Joesten und R. S. Drago, J. Amer. Chem. Soc. 84, 3817 (1962).*

<sup>17</sup> *R. L. Middaugh, R. S. Drago und R. S. Niedzielski, J. Amer. Chem. Soc. 86, 388 (1964).*

<sup>18</sup> *S. Nagakura, J. Amer. Chem. Soc. 76, 3070 (1954).*

<sup>19</sup> *M. Tamres und S. M. Brandon, J. Amer. Chem. Soc. 82, 2129 (1960).*

<sup>20</sup> *G. Aksnes und T. Gramstad, Acta Chem. Scand. 14, 1485 (1960).*

<sup>21</sup> *M. D. Joesten und R. S. Drago, J. Amer. Chem. Soc. 84, 2696 (1962).*

<sup>22</sup> *M. D. Joesten und R. S. Drago, J. Amer. Chem. Soc. 84, 2037 (1962).*

<sup>23</sup> *R. S. Drago, B. Wayland und R. L. Carlson, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3125 (1963).*

<sup>24</sup> *R. S. Drago, D. A. Wenz und R. L. Carlson, J. Amer. Chem. Soc. 84, 1106 (1962).*

<sup>25</sup> „Non-Aqueous Solvent Systems“ (*T. C. Waddington*) p. 236, Acad. Press 1965.

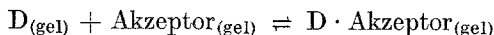
Tabelle 4.  $\Delta H$ -Werte [ $\text{kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$ ] der Reaktionen von Donoren und verschiedenen Akzeptoren in „inerten“ Lösungsmitteln

Donor	$-\Delta H$ SbCl <sub>5</sub> als Akzeptor in 1,2-Dichloräthan	$-\Delta H$ Phenol als Akz. in CCl <sub>4</sub>	$-\Delta H$ J <sub>2</sub> als Akz. in CCl <sub>4</sub>
POCl <sub>3</sub>	11,7	2,5 <sup>26</sup>	—
CH <sub>3</sub> CN	14,1	3,2 ± 0,5 <sup>16</sup>	1,9 ± 0,6 <sup>15</sup>
CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	16,38 <sup>5</sup>	3,2 ± 0,5 <sup>17</sup>	2,5 ± 0,1 <sup>17</sup>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	17,0	3,3 ± 0,5 <sup>16</sup>	2,5 <sup>25</sup>
CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	17,08 <sup>5</sup>	{ 3,3 ± 0,4 <sup>16, 18</sup> [4,8]	—
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> POCl <sub>2</sub>	18,5	3,4 <sup>26</sup>	—
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	19,2	5,0 <sup>16</sup>	4,3 <sup>19</sup>
TMP	23,0	5,3 <sup>20</sup>	—
DMF	26,6	6,1 ± 0,4 <sup>21</sup>	3,7 ± 0,3 <sup>24</sup>
DMA *	27,8 <sup>7</sup>	6,4 ± 0,2 <sup>22</sup>	4,0 ± 0,1 <sup>22</sup>
DMSO	29,8	6,5 ± 0,2 <sup>23</sup>	4,4 ± 0,3 <sup>23</sup>
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	33,1	{ 7,5 <sup>20, 27</sup> [8,07]	7,8 <sup>** 28</sup>

\* DMA = N,N-Dimethylacetamid

\*\* n-Heptan als Lösungsmittel.

Daraus ergibt sich, daß die Donor-Abstufungen vom verwendeten Akzeptor unabhängig sind, wenn der  $\Delta H$ -Wert für die definierte Reaktion



angegeben wird. Lediglich der Maßstab der Skala ist von der Natur des Akzeptors abhängig.

Diese Erkenntnis erscheint erstaunlich; sie wird auch nicht ohne Einschränkung gültig sein. Die akzeptorunabhängige Donorreihe gilt jedoch dann, wenn eine definierte 1:1-Verbindung gebildet wird und wenn keine Neben- oder Sekundär-Reaktionen auftreten.

Die Versuche werden nun auf weitere Donoren und Akzeptoren erweitert, zumal die Donorstärke eine der wichtigsten Eigenschaften eines Lösungsmittels darstellt.

Die Untersuchungen wurden durch eine Spende der Ebenseer Solvay-Werke, Hallein unterstützt, deren Direktor Dr. N. Lorber hierfür herzlichst gedankt wird.

<sup>26</sup> R. S. Drago, V. A. Mode, J. G. Kay und D. L. Lydy, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 5010 (1965).

<sup>27</sup> M. D. Joesten, Thesis, University of Illinois (1962).

<sup>28</sup> C. Reid und R. S. Mulliken, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 3869 (1954).