

KORRELATION ZWISCHEN PHOTOELEKTRONEN- UND ELEKTRONEN-SPEKTREN—VI¹

ZUR n- π - UND n-n-WECHSELWIRKUNG IN ENHYDRAZONEN

R. DRECKSCHMIDT, H. KESSEL und F. MARSCHNER*

Institut für Organische Chemie, Fachgebiet für Theoret. Organische Chemie der Technischen Universität Berlin

(Received in Germany 14 January 1976; Received in the UK for publication 1 April 1976)

Zusammenfassung—Die Photoelektronen-(PE)- und Elektronen-(UV)-Daten von aliphatischen Enhydrazonen 1-5 und Hydrazonen 7, 8 werden diskutiert und im Rahmen des PPP-SCF-CI-Verfahrens interpretiert. Eine numerische Übereinstimmung zwischen Experiment und Berechnung kann nur erzielt werden, wenn eine Verdrillung im Hydrazon-Teilsystem angenommen wird. In diesem Zusammenhang werden die Konformationen der Grundgerüste mit der PCILO-Methode analysiert. Die Simulation von Substituenteneinflüssen mit Störungsrechnung 1. Ordnung zeigt, dass für die beobachteten Bandenverschiebungen <0.2 [eV] induktive Effekte von Substituenten auf das n-Orbital des Amin-Stickstoffs massgebend sind, die durch Konformationsänderungen infolge von Verdrillungen im Enamin-Teil teilweise kompensiert werden können.

Abstract—The photoelectron-(PE)- and electron (UV)- data of aliphatic enhydrazones 1-5 and hydrazones 7, 8 are discussed and interpreted on the basis of PPP-SCF-CI-type calculations. A numerical agreement between experiment and calculation is only achieved if one assumes a twist in the hydrazone-part. Therefore the conformations of the ground-structures are analysed by the PCILO-method. The simulation of the influence of substituents by first-order-perturbation-calculation demonstrates, that the observed band-shifts <0.2 [eV] are caused by inductive effects of substituents on the n-orbital of the amine-nitrogen, which can be compensated partly by changes in conformation caused by twist in the enamine-part.

Ausgangspunkt

Die Untersuchungen der Wechselwirkung von n-Elektronenpaaren von sp^3 - bzw. sp^2 -hybridisierten benachbarten Stickstoffatomen mit Hilfe der Photoelektronen (PE)-Spektroskopie demonstrieren die Anwendungsmöglichkeit dieser Methode auf Konformationsfragen von Molekülen.²⁻⁵

Von besonderem Interesse sind in diesem Zusammenhang Enhydrazone des allgemeinen Typs in Abb. 1, da hier n-n'- und n- π_1 - bzw. n- π_2 -Wechselwirkungen infolge von Verdrillungen miteinander konkurrieren können. Aus diesem Grund haben wir die Verbindungen 1-5 PE- und UV-spektroskopisch untersucht. Die Synthese, ihre ¹H-NMR- und UV-Daten wurden bereits veröffentlicht.⁶ Dabei konnte bei qualitativer Interpretation keine klare Abhängigkeit der UV-Absorption von der Struktur festgestellt werden, sodass zusätzlich eine quantitative Analyse der UV-Daten mit dem PPP-SCF-CI-Verfahren erforderlich erschien. In der vorliegenden Arbeit möchten wir über unsere Mess- und Rechenergebnisse an 1-5 berichten. Ausgangspunkt ist eine Konformationsanalyse der Stammverbindung 6, die Anhaltspunkte für die Wahl der strukturabhängigen

PPP-Parameter liefert. Um diese zu optimieren, werden die Modellverbindungen Propionaldehyddimethylhydrazon 7 und Acetondimethylhydrazon 8 als Referenzsysteme untersucht. Eine Parameteranalyse erlaubt dann Rückschlüsse auf die Konformationen und chemischen Eigenschaften der Verbindungen.

Konformationsanalyse der Grundkörper

Als Test für die Anwendbarkeit der PCILO-Methode⁷ auf Konformationsfragen sind in Tabelle 1 auch die Rechenergebnisse für Formalanilin mit aufgeführt. Der ermittelte Winkel von 46° für die günstigste Konformation liegt im Vergleich zum Benzalanilin zwischen 43° (aus dem PE-Spektrum abgeschätzt)⁸ und 55° (Röntgenstrukturanalyse).⁹ Damit sollte die PCILO-Methode auch zur Berechnung der Rotationsbarrieren des Grundkörpers der Enhydrazone 6 brauchbar sein. In Abb. 2 ist der wichtigste Ausschnitt der Potentialfläche der Konformationen von 6 in Abhängigkeit von ϑ_1 und ϑ_2 aufgetragen. Der stabilsten Konformation entspricht in dieser Graphik ein Maximum.

In der Ausgangskonformation in Abb. 1 ist die n- π_1 - und n- π_2 -Wechselwirkung um 30° gegenüber der maxima-

Ver.-Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
1	CH ₃	CH ₃	CH ₃	COCH ₃
2	CH ₃	H	C ₂ H ₅	COCH ₃
3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CO ₂ CH ₃
4	CH ₃	H	C ₂ H ₅	CO ₂ CH ₃
5	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	CO ₂ CH ₃
6	H	H	H	H

Abb. 1. Liste der untersuchten Verbindungen und Ausgangskonformation der PCILO-Berechnungen des Grundkörpers 6 (s. Abb. 2) mit $\vartheta_1 = \vartheta_2 = 0^\circ$. Zentren 3, 4 lagekonstant.

Tabelle 1. Nach PCILO berechnete Energieunterschiede E in [kcal/mol] relativ zur günstigsten Konformation B ($\Delta E = 0$) in Abhängigkeit vom Drehwinkel ϑ ,

Konformation		ϑ_1	ΔE	Konformation		ϑ_1	ΔE
A		120°	0.983	A		0°	4.769
B		25°	0	B		46°	0
C		-60°	3.521	C		90°	0.718

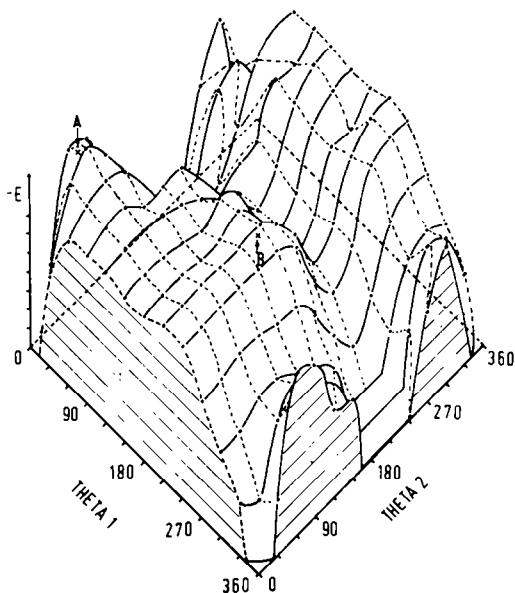


Abb. 2. Nach PCILO berechnete Potentialfläche der Konformationen von **6**. Ausgangskonformation ($\vartheta_1 = \vartheta_2 = 0^\circ$, $\Delta E > 14$), günstigste Konformation A ($\vartheta_1 = 25^\circ$, $\vartheta_2 = 55^\circ$, $\Delta E = 0$), B ($\vartheta_1 = 220^\circ$, $\vartheta_2 = 140^\circ$, $\Delta E = 1.272$), ΔE in [kcal/mol]. Den SCF-Berechnungen liegt eine Konformation mit ($\vartheta_1 = \vartheta_2 = 180^\circ$) zugrunde.

len Wechselwirkung reduziert. Die $n-n'$ -Wechselwirkung ist um 60° gegenüber der zur N-N-Bindung max. *cis*- und um 120° gegenüber der max. *trans*-Wechselwirkung reduziert. In der energetisch günstigsten Konformation A ($\vartheta_1 = 25^\circ$, $\vartheta_2 = 55^\circ$) ist die $n-\pi_1$ -Wechselwirkung um 5° , die $n-\pi_2$ -Wechselwirkung um 85° gegenüber den maximalen Wechselwirkungen und die $n-n'$ -Wechselwirkung um 85° gegenüber der max. *cis*-Wechselwirkung reduziert. Daraus folgt, dass in den Enhydrazonen die *cis*-Wechselwirkung zwischen n und n' bevorzugt sein sollte. Bei Vergrößerung von Substituenten R_3 am Amin-Stickstoff kann jedoch eine andere Konformation B ($\vartheta_1 = 220^\circ$, $\vartheta_2 = 140^\circ$, $\Delta E = 1.272$ [kcal/mol]) günstiger werden, in der die beiden π -Systeme des Hydrazon-bzw. Enaminteils nahezu *s-trans* zur N-N- und *s-cis* zur N-C-Bindung liegen. Tatsächlich zeigen die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Befunde, dass das α -Proton des Enaminteils in Abhängigkeit von R_3 von 4.98 ppm in **4** zu 4.42 ppm in **3** und 4.25 ppm in **5** zu niedrigerem Feld verschoben wird und damit stärker in den Einflussbereich des n' -Orbitals gelangt.⁶ Damit sollte die Konformation B bei den Enhydrazonen **1–5** wahrscheinlicher als A sein.

Mess- und Rechenergebnisse

Die in Tabelle 2 aufgeführten Zuordnungen der vertikalen π -Ionisationspotentiale $I_{v,i}$ wurden nach der Methode der Korrelation von Photoelektronen- und Elektronen-Spektren mit den in Lit.¹ angegebenen PPP-SCF-CI-Parametern erhalten. Vorausgesetzt, dass sich

Tabelle 2. Experimentelle vertikale Ionisationspotentiale $I_{v,i}$ der Enhydrazone und für **1** und **3** berechnete SCF-Eigenwerte ϵ_i , sowie in Heptan gemessene Singulett-Anregungsenergien 1E_1 und Logarithmus des molaren Extinktionskoeffizienten ϵ' und berechnete Anregungsenergien $^1\Delta E_1$, $^1\Delta E_2$ und Oszillatorstärken f_1 , f_2 . Energiewerte in [eV]. Zahlenwerte der Zuordnung entspricht den MO-Koeffizienten-Quadraten in %

Nr.	1		2	3		4	5	Zuordnung
	$I_{v,i}$	ϵ_i	$I_{v,i}$	$I_{v,i}$	ϵ_i	$I_{v,i}$	$I_{v,i}$	
1	7.78	-7.822	7.79	7.80	-7.769	7.88	7.70	35% n + 49% π_1
2	8.77		8.77					n in COCH_3
3	10.00	-10.179	10.29	10.10	-10.127	(9.78)	9.96	64% n' + 25% ($n + \pi_1$)
4				(10.3)§	-10.218	(10.4)§	(10.44)§	" CO_2CH_3 "
5	10.79	-10.790	(10.6)	(10.7)	-10.747			π_2
6	(11.6)	-11.797	>11.7	(11.72)	-11.853	>12.0	>11.4	16% ($n + n'$) + 49% π
1E_1	3.961		3.948	4.320		4.188	4.412	
$\log \epsilon'$	4.38		4.45	4.23		4.39	4.26	
$^1\Delta E_1$	4.049			4.031				
f_1	0.095			0.079				
$^1\Delta E_2$	4.498			4.529				
f_2	0.735			0.720				

§Stark überlappende Banden, Ablesfehler ± 0.1 [eV]

mögliche Abweichungen von Koopmans Theorem ($-I_{v,1} = \epsilon_i$)¹⁰ in den Parametern absorbieren lassen und die Parameter auf 1–5 übertragbar sind, findet man eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment. Die mittlere Abweichung beträgt ± 0.09 [eV] (1%), was angesichts eines Messfehlers von ± 0.05 [eV] bei diesen Spektren und einem Ablesefehler von bis zu ± 0.1 [eV] überzeugend ist (s. Messdetails). In den UV-Spektren dieser Verbindungen wird oberhalb $210 \text{ m}\mu$ (5.91 [eV]) nur eine einzige Bande mit hoher Extinktion gemessen (s. Tabelle 2). Die Rechenergebnisse interpretieren diesen Befund als Überlagerung von zwei $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen mit 14% $n' \rightarrow \pi^*$ -Anregung im ersten und nur 2% im zweiten Anregungszustand.

Parameteranalyse

Legt man die in Lit.¹ auch für Hetero-Atomorbitale angegebenen PPP-Parameter und Geometrien zugrunde, so treten in 1–5 als Modellparameter nur noch die Resonanzparameter β_{23} für die $n-\pi_1$ -Wechselwirkung und β_{24} für die $n-n'$ -Wechselwirkung im Hydrazonteilssystem auf. Zu ihrer Optimierung sollten sich 7 und 8 als Modellsubstanzen eignen. Durch sukzessive Kombination von Störungsrechnung 1. Ordnung und anschließender SCF-CI-Berechnung wurden β_{23} , β_{24} solange variiert bis die mittlere quadratische Abweichung von berechneten ϵ_1 , ${}^1\Delta E_1$ und experimentellen $I_{v,1}$, 1E_1 von 7 und 8 minimal war (s. Tabelle 3).

Wichtig erscheint, dass bei 7 bereits eine geringfügige $n-n'$ -Wechselwirkung ($\beta_{24} = -0.5$ [eV], s. Tabelle 3) zur besten numerischen Anpassung ans Experiment angenommen werden muss. Gestützt wird dieser Befund durch die PCILO-Berechnungen, wonach im Formaldehydhydrazon die $n-\pi_1$ -Wechselwirkung durch Verdrillung bereits um 5° reduziert sein sollte (s. Tabelle 1). In 8 weist dann das grösser werdende Verhältnis β_{24}/β_{23} auf eine stärkere Verdrillung als in 7 hin. Von Rademacher wurde für Hydrazin-Verbindungen die Beziehung (1)⁴ zwischen der PE-spektroskopisch ermittelten Aufspaltung $\Delta\epsilon$ zweier n -Orbitale und ihres Torsionswinkel φ gefunden:

$$\Delta\epsilon = 2.20 \cos \varphi - 0.15 \text{ in [eV]} \quad (1)$$

Dabei entspricht $\varphi = 0^\circ$ einer max. *cis*-, $\varphi = 180^\circ$ einer max. *trans*-Wechselwirkung. Aus (1) lässt sich β_{24} als Funktion von $\varphi = \vartheta_1 + 60^\circ$ (s. Abb. 1) ableiten. Unter der Voraussetzung, dass in 7 und 8 die Ausgangsorbitale n und n' energetisch nahezu entartet sind, ergibt sich:

$$\beta_{24} = -1.10 \cos \varphi + 0.075 \text{ in [eV]} \quad (2)$$

Mit den in Tabelle 3 angegebenen Werten ($\beta_{24} = -0.5$ [eV] für 7 und -0.952 [eV] für 8) errechnen sich danach aus (2) die Drehwinkel zu ($\vartheta_1 = -1.5^\circ$) für 7 und ($\vartheta_1 = -39^\circ$) für 8. Da die in Tabelle 2 angegebenen SCF-Rechenergebnisse mit den Parametern von 8 erhalten wurden, sollten die Torsionswinkel in 1, 3 und 8 in erster Näherung einander entsprechen.

Diskussion von Substituenteneinflüssen

Da die in Tabelle 2 aufgeführten Verschiebungen der $I_{v,1}$ bei Änderung der Substituenten R_2 und $R_3 < 0.2$ [eV] betragen, sollten diese Substituenteneinflüsse mit Störungsrechnung 1. Ordnung auf der Basis der SCF-Berechnungen von 1 diskutierbar sein. Verdrillungen um ϑ_1 sollten zu Störungen in der $n-\pi_1$ -Wechselwirkung ($\delta\beta_{23}$) und in der $n-n'$ -Wechselwirkung ($\delta\beta_{24}$) des Hydrazon-Teilsystems Anlass geben. Eine Drehung um ϑ_2 kann durch eine Störung ($\delta\beta_{12}$) in der $n-\pi_2$ -Wechselwirkung des Enamin-Teilsystems erfasst werden. Zusätzlich muss eine Störung δW_2 im Valenzzustandsionisationspotential (VSIOP) des Hybrid-Orbitals n des Amin-Stickstoffs infolge Änderung von R_3 berücksichtigt werden.

Der Vergleich der Gewichtsfaktoren der Störparameter (berechnet aus den MO- und CI-Koeffizienten von 1) in Tabelle 4 zeigt, dass der Einfluss von δW_2 auf das HOMO der Enhydrazone dominiert, während $\delta\beta_{24}$ vor allem zu Änderungen in den Anregungsenergien Anlass gibt. Aufgrund der unterschiedlichen Vorzeichen der Gewichtsfaktoren können sich dabei die Störungen addieren oder kompensieren. Die Störung δW_2 lässt sich näherungsweise für $R_3 = i-C_3H_7$ durch Vergleich der $I_{v,1}$ von tertiären Aminen abschätzen. Beim Übergang von $N(CH_3)_3$ ($I_{v,1} = 8.50$ [eV]) zu $N(C_2H_5)_3$ ($I_{v,1} = 8.08$ [eV]) über $N(n-C_3H_7)_3$ ($I_{v,1} = 7.92$ [eV]) zum Chinuclidin ($I_{v,1} = 8.05$ [eV]) nimmt die Differenz $\Delta I_{v,1}$ ab.¹³ Der Unterschied zwischen CH_3 - und $n-C_3H_7$ -Substitution beträgt dabei $\Delta I_{v,1} =$

Tabelle 4. Gewichtsfaktoren der Störparameter für die obersten drei bindenden MO's und die beiden ersten Anregungszustände von 1 gemäss $\delta\epsilon_i = \sum_{\mu\nu} c_{i\mu}^2 \delta W_{\mu\nu} + 2 \sum_{\mu\nu} c_{i\mu} c_{i\nu} \beta_{\mu\nu}$ und $\delta^1 \Delta E_m = \sum_{\nu} a_{m\nu}^2 (\delta\epsilon_\nu - \delta\epsilon_i)$.

Störenergien	δW_2	Störparameter		
		$\delta\beta_{12}$	$\delta\beta_{23}$	$\delta\beta_{24}$
$\delta\epsilon_1$	0.336	-0.326	-0.055	-0.308
$\delta\epsilon_2$	0.040	0.166	-0.038	-0.319
$\delta\epsilon_3$	0.005	0.012	-0.111	0.036
$\delta^1 \Delta E_1$	-0.236	0.026	0.025	0.296
$\delta^1 \Delta E_2$	-0.276	0.053	0.076	0.287

Tabelle 3. Experimentelle und berechnete PE- und UV-Daten der Hydrazone 7, 8. Vgl. auch Legende Tabelle 2. Modellparameter: $\beta_{23} = -1.9445$ [eV], $\beta_{24} = -0.5000$ [eV] für 7 und $\beta_{23} = -0.5900$ [eV], $\beta_{24} = -0.9520$ [eV] für 8

7					8					
i	$I_{v,1}$	Lit. ¹¹	ϵ_i	Zuordnung	i	$I_{v,1}$	Lit. ¹¹	ϵ_i	Zuordnung	
1	8.08	8.08 ^a	-8.069	64% $n + 25\% \pi_1$	1	8.06	7.97	-7.970	81% $n + 16\% n'$	
2	9.73	9.77	-9.717	n'	2	10.08	10.03	-9.980	81% $n' + 16\% n$	
3	11.42	11.47	-11.443	25% $n + 64\% \pi_1$	3	10.98	10.94	-10.600	81% $\pi_1 + 9\% n$	
m	1E_m	$\log \epsilon'$	${}^1\Delta E_m$	f_m	m	1E_m	$\log \epsilon'$	${}^1\Delta E_m$	f_m	
1	5.144, 5.166 ^a , 3.91 ^a		5.137	0.142	6%($n' \rightarrow \pi_1^*$)	1	4.508, 4.525 ^b , 3.01 ^b	4.534	0.016	25%($n' \rightarrow \pi_1^*$)
2	5.848		5.938	0.206	6%($n' \rightarrow \pi_1^*$)	2		6.245	0.034	67%($n' \rightarrow \pi_1^*$)

^a Werte entsprechen dem Acetaldehyddimethylhydrazon, ^b Lit.¹²

0.58 [eV]. Mit einem Wert $\delta W_2 = 0.6$ [eV] für $R_3 = i-C_3H_7$ ergeben sich dann nach Tabelle 4 die Störenergien zu $\delta\epsilon_1 = 0.20$ [eV], $\delta^1\Delta E_1 = -0.14$ [eV], $\delta^1\Delta E_2 = -0.17$ [eV], während die übrigen Störenergien < 0.05 [eV] sind und innerhalb des Messfehlers liegen. Durch Änderung von R_3 ($\delta W_2 > 0$) wird also $I_{v,1}$ der Enhydrzone erniedrigt und die längstwellige UV-Bande hypsochrom verschoben. Tatsächlich bestätigt der Vergleich von **3** und **5** in Tabelle 2 diese Erwartung, wobei die experimentellen Shifts ($\Delta I_{v,1} = 0.1$ [eV] und $\Delta^1 E_1 = -0.09$ [eV]) kleiner als die berechneten sind. In der zweitgünstigen Konformation B (Abb. 2) ist die $n-\pi_2$ -Wechselwirkung um 10° gegenüber der maximalen Wechselwirkung reduziert. **1** und **3** wurden jedoch unter der Annahme maximaler $n-\pi_2$ -Wechselwirkung berechnet. Deshalb muss ein $\delta\beta_{12} > 0$ resultieren, was nach Tabelle 4 zu $\delta\epsilon_1 < 0$ und $\delta^1\Delta E_1 > 0$, $\delta^1\Delta E_2 > 0$ Anlass gibt. Diese Störbeiträge können somit die Abweichungen beim Vergleich von **3** und **5** aufheben. Zusammenfassend ergibt sich, dass der Substituenteneinfluss von R_3 sich vor allem in einer Änderung des VSIOP des n -Orbitals des Amin-Stickstoffs und geringfügiger in einer Änderung der $n-\pi_2$ -Wechselwirkung (resp. Konformationsänderung) des Enaminteils ausdrückt. Demgegenüber sind die Störterme $\delta\beta_{23}$, $\delta\beta_{24}$ der Konformationsänderung im Hydrazonteil gegenläufig und können sich nach Tabelle 4 kompensieren.

Mess- und Rechendetals

Die PE-Spektren wurden mit einem PS-16-Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer Ltd., Beaconsfield (England) mit einem Ar/Xe-Gemisch als internem Standard aufgenommen. Sie blieben auch bei mehrfachen Messungen unverändert. Die maximale Abweichung einer Einzelmessung vom Mittelwert aus 5 Messungen betrug bei diesen Spektren ± 0.05 [eV]. Die Berechnungen erfolgten auf der CD6500-Anlage des Rechenzentrums der Technischen Universität Berlin nach von uns erstellten Program-

men. Die PCILO-Rechnungen wurden mit dem QCPE-Programm Nr. 220 durchgeführt.

Danksagung—Herrn Professor Dr. W. Sucrow und Frau M. Slopianka danken wir für die Substanzen und fruchtbaren Diskussionen, Herrn Professor Dr. H. Goetz für seine Unterstützung, Frau Dr. H. Juds und Frau D. Alscher für die Durchführung der UV- und PE-Messungen sehr herzlich.

LITERATUR

- ¹S. Mitteilung: F. Marschner, *J. Electron Spectros.* 1977, in Vorbereitung; vgl. auch F. Marschner, *Tetrahedron* **31**, 2303 (1975).
- ²vgl. E. Heilbronner, J. P. Maier und E. Haselbach, In *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry* (A. R. Katritzky, ed.), Vol. VI, S. 1 (1973).
- ³S. F. Nelson und J. M. Buschek, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7930 (1974); und dort zit. Lit.
- ⁴P. Rademacher, *Chem. Ber.* **100**, 1548 (1975); P. Rademacher und H. Koopmann, *Ibid.* **100**, 1557 (1975).
- ⁵P. Bischof, R. Gleiter, R. Dach, D. Enders und D. Seebach, *Tetrahedron* **31**, 1415 (1975).
- ⁶V. Bardakos, W. Sucrow und A. Fehlauer, *Chem. Ber.* **100**, 2161 (1975).
- ⁷S. Diner, J. P. Malrieu und P. Claverie, *Theor. Chim. Acta* **13**, 1 (1969); A. Pullmann, *Topics Current Chem.* **31**, 45 (1972) und dort zit. Lit.; vgl. auch T. Weller und D. Klopffer, *Z. Chem.* **14**, 493 (1974).
- ⁸T. Bally, E. Haselbach, S. Lanyiova, F. Marschner und M. Rossi *Helv. Chim. Acta* **59**, 486 (1976).
- ⁹H. B. Bürgi und J. D. Dunitz, *Ibid.* **53**, 1747 (1970).
- ¹⁰T. Koopmans, *Physica* **1**, 104 (1934); W. G. Richards, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **2**, 419 (1969); B. T. Pickup und O. Goscinski, *Mol. Phys.* **26**, 1013 (1973).
- ¹¹V. V. Zverev, V. I. Vorna, M. S. Él'man, Yn. P. Kitaev und F. I. Vilesov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **213**, 1319 (1973).
- ¹²J. A. Barltrop und M. Coulson, *J. Chem. Soc. (B)* 1081 (1967).
- ¹³D. H. Aue, H. M. Webb und M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4136 (1975).