

REACTIONS RETRODIENIQUES—V†

ACCES AUX CUMULENES PAR THERMOLYSE ECLAIR D'ETHANO-9,10 DIHYDRO-9,10 ANTHRACENES. SYNTHESE DU PENTATETRAENE.

J. L. RIPOLI* et A. THULLIER

ERA 391, Département de Chimie, Université de Caen, 14032 Caen Cedex, France

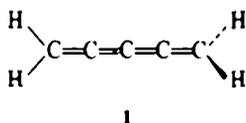
(Received in France 20 September 1976; Received in the UK for publication 7 December 1976)

Abstract—Allene, methylallene, 1,1-dimethylallene and butatriene have been obtained in excellent yield by flash thermolysis (involving retro-Diels-Alder decomposition) of various 9,10-ethano-9,10-dihydroanthracenes. Flash thermolysis of vinylallene **11** leads in 85% yield to a mixture of pentatetraene (**1**, 70%) and pentadiyne (**17**, 30%); pentatetraene is stable enough to be purified by G.L.C at 25° and its ¹H and ¹³C NMR, MS, IR and UV spectra have been recorded.

Les cumulènes, hydrocarbures contenant n atomes de carbone réunis par n-1 doubles liaisons (n ≥ 3) peuvent être classés en deux groupes selon que n'est pair ou impair, cette distinction se rapportant tant à leur géométrie (plane ou croisée) qu'à leurs possibilités de synthèse (générale dans le premier cas uniquement).^{1,2}

Si le premier groupe a été assez étudié (des composés de ce type, généralement tétrasubstitués, ont été obtenus jusqu'à n = 10), les cumulènes décrits du deuxième groupe (exception faite des allènes) se limitent à six pentatétrènes tétrasubstitués.^{3,4}

Le pentatétrène non substitué **1** n'a jamais été décrit bien que



sa structure ait été proposée en 1935⁵ pour un hydrocarbure C₅H₆, obtenu par dégradation d'Hoffman du N,N-diméthylamino-1-pentène-4-ène-2 (nous avons essayé de répéter cette réaction mais n'avons pu isoler aucun produit volatil).

D'assez nombreux travaux théoriques concernant le composé **1** ont par contre été effectués: chaleur de formation, densités de charges, barrières et fréquences de rotation, longueurs et angles des liaisons ont été à plusieurs reprises calculés par les méthodes HMO,⁶ CNDO⁷ ou MINDO.^{10,12} Il ressort généralement de ces calculs et de ceux antérieurs, résumés dans ref. 2, que l'énergie d'activation de **1** nécessaire au passage à la forme plane biradicalaire serait intermédiaire entre celles du butatriène et de l'hexapentaène et suffisante pour que l'on puisse s'attendre à une relative stabilité de ce composé à des températures de l'ordre de -50°. Ces prédictions viennent d'être expérimentalement confirmées dans le cas d'un pentatétrène tétrasubstitué.⁸ Une trop grande instabilité de **1** ne semblant donc pas, a priori, être un obstacle à sa synthèse, nous avons entrepris celle-ci par réaction rétrodiénique thermique.¹¹

A titre d'essai, nous avons d'abord synthétisé les composés **2-6**, précurseurs de différents allènes et du butatriène [au début de ce travail, une seule synthèse d'allènes utilisant la réaction rétrodiénique était décrite¹⁴].

Les alcènes **2**¹¹ et **3** ont été obtenus par réaction de Wittig à partir de la cétone **7**;¹⁶ la méthylation de **7** conduit à la cétone **8** qui est convertie par le bromure de méthylmagnésium en l'alcool tertiaire **9**; ce dernier est déshydraté par l'acide sulfurique pour donner le composé **4** (l'encombrement stérique de **8** ne permet que très difficilement (Rdt = 5%) sa conversion directe en **4** par réaction de Wittig). L'action du dibromocarbène sur l'alcène **2** conduit au composé cyclopropanique dibromé **10** qui traité par le méthyllithium selon ref. 17 donne l'allène **5**. Le diène **6** a été préparé suivant la méthode décrite.¹⁸

Les composés **2** à **6** ont été thermolysés en phase gazeuse sous 10⁻¹ torr selon la technique précédemment utilisée;¹³ les températures nécessaires pour une thermolyse totale et les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1.

Si les allènes formés sont obtenus parfaitement purs par piégeage à -180° [contrairement à ce que l'on observe souvent dans les méthodes habituelles de préparation^{19,20} aucune formation d'acétylénique, même à l'état de trace, n'a été ici constatée], la thermolyse de **5** ou de **6** conduit, à côté du butatriène, à une très faible proportion de vinylacétylène [un autre exemple d'obtention du butatriène par réaction rétrodiénique vient d'être également rapporté²¹].

Le vinylallène **11**, précurseur du pentatétrène **1**, a été préparé à partir de la cétone **12**;²² l'action à -80° du méthyllithium sur **12** conduit directement à l'alcool tertiaire α-allénique **13**. La difficulté de déshydratation de **13**, ajoutée à la relative instabilité du composé **11**, rendent difficile ce passage de **13** à **11**: parmi les méthodes essayées, seule apparaît utilisable une déshydratation par l'alumine dans des conditions bien déterminées (voir Partie Expérimentale).

Il est à noter que l'action directe du méthyllithium sur le composé **14** (obtenu par action du dibromocarbène sur le diène **6**) donne presque uniquement le cyclopentadiène **15** résultant vraisemblablement d'une isomérisation du diène **16** [formé par réarrangement du vinylcyclopropylcarbène

†Partie IV: J. L. Ripoli, *J. C. S. Chem. Comm.* 235 (1976).

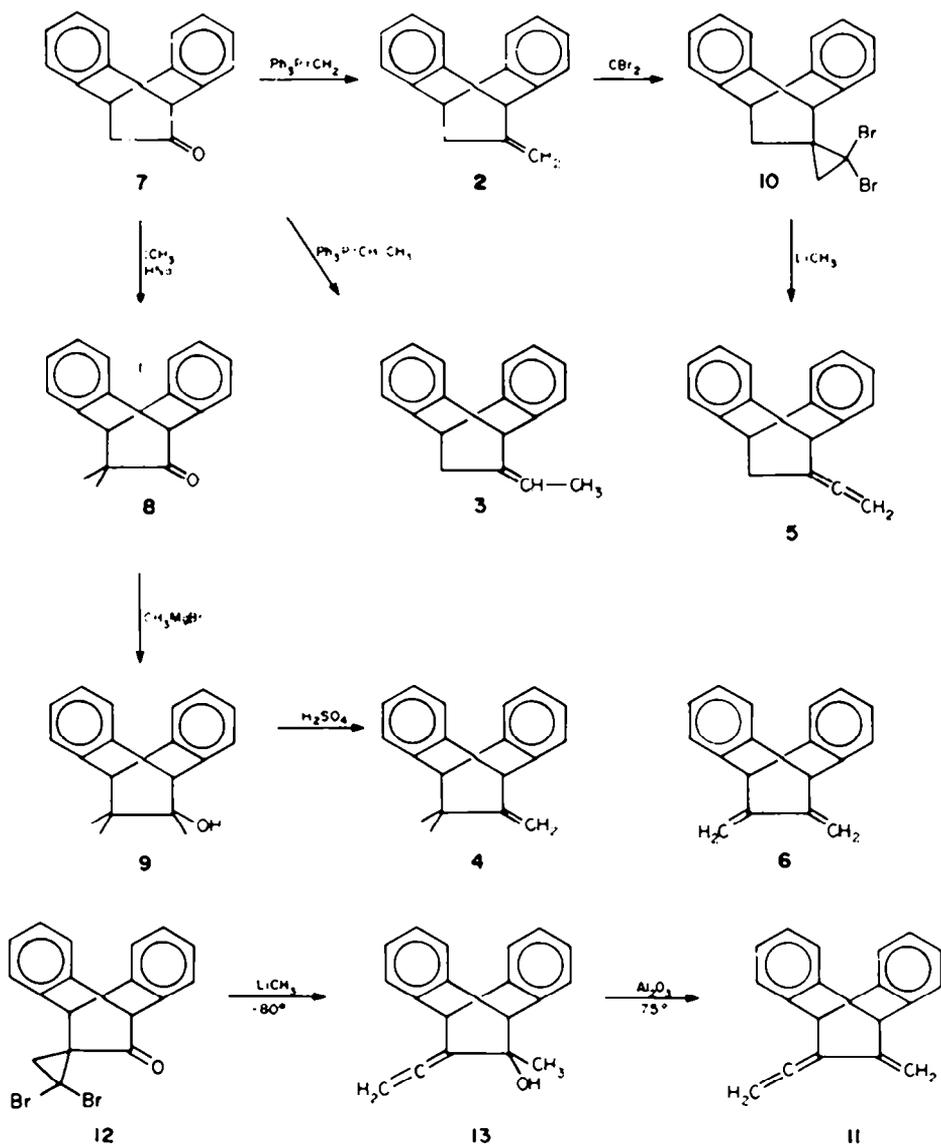


Tableau I.

	Temp. °C	produits de thermolyse (proportions)	Rdt (%)
2	800°	H ₂ C=C=CH ₂ , (100%)	55*
3	750°	H ₂ C=C=CH-CH ₃ , (100%)	90
4	700°	H ₂ C=C=C(CH ₃) ₂ , (100%)	85
5	750°	H ₂ C=C=C=CH ₂ , (99%) + H ₂ C=CH-C≡CH (1%)	85
6	850°	H ₂ C=C=C=CH ₂ , (98%) + H ₂ C=CH-C≡CH (2%)	75

*Piégeage incomplet.

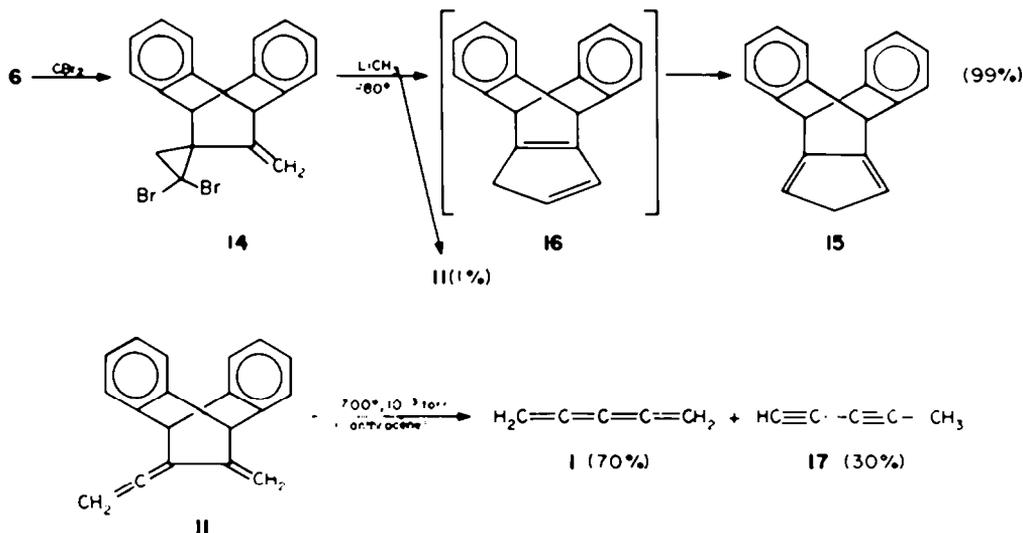
intermédiaire en cyclopentylcarbène puis insertion de ce dernier dans la liaison CH adjacente²¹).

La thermolyse du vinylallène 11, effectuée à 700° (température suffisante pour une décomposition totale), conduit avec un rendement global de 85% par rapport à 11 sublimé (une partie du vinylallène 11 se polymérise dans le ballon de sublimation) au pentatétraène 1, accompagné d'environ 30% du diène isomère 17.²⁴

Le composé 1 apparaît suffisamment stable en phase gazeuse ou en solution [temps de demie-vie: 20 min en solution CDCl₃, diluée (≈1%) à +40°C] pour être purifié

par CPV à 25°, à condition d'être piégé dans un solvant: en phase liquide, 1 se transforme en effet presque immédiatement en un polymère blanc insoluble dans les solvants ordinaires [aucune isomérisation de 1 en pentadiène 17 ou en pentadiényne n'a par contre été observée].

La structure pentatétraène de 1 a été attribuée en se basant sur l'ensemble des propriétés spectrales de ce composé et en particulier sur les points suivants: le spectre de masse de 1 sous 25 eV présente un pic M⁺ (100%) à m/e 64, les autres pics importants correspondant



principalement aux masses M-1, M-2, M-3 et M-26; alors que le spectre de RMN 1H se réduit à un singulet à δ 5.22 ppm dans $CDCl_3$, le spectre du ^{13}C de $H_2C=C^{\alpha}=C^{\beta}=C^{\gamma}=C^{\delta}H_2$ 1 montre les trois signaux attendus⁹ à 81.72 (C^{α}), 178.43 (C^{β}), et 118.33 ppm (C^{γ}); on observe dans le spectre IR de 1 les deux vibrations d'élongation [prédites à ~2100 et 1600 cm^{-1}]¹² à 2085 et 1660 cm^{-1} en phase gazeuse et à 2089 et 1664 cm^{-1} en solution; enfin, le spectre UV de 1 présente entre autres les maximums à 201 et 242 nm (ϵ 100,000 et 17,000) attendus par comparaison avec ceux de différents cumulènes substitués.²⁶

PARTIE EXPERIMENTALE

Tous les composés nouveaux rapportés ci-dessous ont donné des analyses élémentaires (C et H \pm 0.3%, autres éléments \pm 0.6%) ou des spectres de masse en accord avec leur formule moléculaire; les produits obtenus déjà décrits (allène, méthylallène, diméthyl-1,1 allène, butatriène, vinylacétylène, pentadiène) ont été identifiés par comparaison (IR, RMN) avec des échantillons authentiques; en RMN, les δ sont exprimés en ppm avec $SiMe_4$ comme référence interne. Dans la préparation des composés 5, 13 et 15, la dilution imposée par la faible solubilité des produits de départ rend nécessaire l'utilisation d'un excès de méthyllithium pour une réaction complète.

Méthylène-11 éthano-9,10 dihydro-9,10 anthracène 2

Dans un ballon de 500 cm^3 , surmonté d'un extracteur de Soxhlet et d'un réfrigérant, contenant 300 cm^3 d'éther isopropylique venant d'être distillé sur HNa, on introduit 12 g de t-butylate de potassium et 36 g de bromure de triphénylméthylphosphonium. La cétone 7¹⁴ (20 g) est placée dans la cartouche de l'extracteur, permettant ainsi son introduction progressive par dissolution. Après 24 h d'agitation à reflux sous azote, addition de pentane (300 cm^3), refroidissement à -10° et élimination par filtration de l'oxyde de triphénylphosphine formé, la solution est évaporée et le résidu recristallisé dans le pentane; on isole ainsi 16.9 g (85%) de 2, F 105°, identique au produit décrit.^{11,27}

Ethylidène-11 éthano-9,10 dihydro-9,10 anthracène 3

On fait réagir suivant le mode opératoire précédent la cétone 7 (5 g) avec le bromure de triphényléthylphosphonium (9 g) et le t-butylate de potassium (3 g). Après cristallisation, on obtient 2.4 g (45%) de 3, F 151° (pent.) δ ($CDCl_3$) 1.79 (d de t, J 7 et 2 Hz, 3H), 2.36 (m, 2H), 4.28 (t, J 3 Hz, 1H), 5.09 (s, 1H), 5.18 (quart, J 7 Hz, 1H), 7.12 (m, 8H) (spectre correspondant à un seul isomère, la formation du deuxième n'ayant pas été constatée).

Diméthyl-12,12 oxo-11 éthano-9,10 dihydro-9,10 anthracène 8

Un mélange d'hydruide de sodium (3 g) et de cétone 7 (12.2 g) est porté sous azote à 75° (bain d'huile thermostaté) dans 50 cm^3 de diméthoxy-1,2 éthane distillé sur HNa; au bout de 15 min, on ajoute lentement 20 g d'iode de méthyle. Après 1 h d'agitation à 75°, le mélange est versé dans de l'eau acidulée glacée; le produit solide formé est filtré, lavé à l'eau et redissous dans l'éther. La solution étherée est lavée, séchée, évaporée et le résidu sublimé à 130° sous 10⁻³ torr. On obtient ainsi 10 g (73%) de 8; un échantillon analytique est recristallisé dans le pentane: F 98°; ν_{max} (KBr) 1710 cm^{-1} ; δ ($CDCl_3$) 0.85 (s, 6H), 4.09 (s, 1H), 4.80 (s, 1H), 7.29 (m, 8H).

Triméthyl-11,12,12 hydroxy-11 éthano-9,10 dihydro-9,10 anthracène 9

A la cétone 8 (1 g) en solution dans 15 cm^3 d'éther, on ajoute 5 cm^3 d'une solution 1.2 M de bromure de méthylmagnésium dans l'éther. Après 2 h de chauffage à reflux sous azote, la solution est versée dans une solution glacée de chlorure d'ammonium, lavée à l'eau, séchée et évaporée. On isole après recristallisation dans le pentane 0.96 g (90%) de 9, F 133°; δ ($CDCl_3$) 0.72 (s, 3H), 0.76 (s, 3H), 1.05 (s, 3H), 1.20 (s, 1H alcool), 3.71 (s, 1H), 4.04 (s, 1H), 7.22 (m, 8H).

Diméthyl-12,12 méthylène-11 éthano-9,10 dihydro-9,10 anthracène 4

A une solution de 9 (2 g) dans 40 cm^3 d'éthanol, on ajoute 40 cm^3 d'eau contenant 4 cm^3 d'acide sulfurique pur. Après 15 h à reflux, l'éthanol est évaporé sous vide et le produit extrait à l'éther. La solution étherée est lavée à l'eau bicarbonatée, séchée et évaporée. On obtient après sublimation à 120° du résidu 1.75 g (90%) de 4, F 94°; ν_{max} (KBr) 1630 cm^{-1} , δ ($CDCl_3$) 0.84 (s, 6H), 3.80 (s, 1H), 4.66 et 4.70 (2H), 5.10 (s, 1H), 7.11 (m, 8H).

(Éthano-9,10 dihydro-9,10 anthracène)-11-spiro-(1-dibromo-2,2' cyclopropane) 10

19 g de bromoforme sont ajoutés lentement à un mélange agité à 0° sous azote de 2 (7.5 g) et t-butylate de potassium (12.5 g) dans 200 cm^3 de pentane anhydre. Après 15 h de réaction, addition d'eau et d'éther; lavage, séchage et évaporation de la phase étherée; on obtient un solide brun qui est recristallisé dans le mélange pentane (90%)—benzène (10%). On isole ainsi 7.5 g (55%) de 10, F 136°; δ ($CDCl_3$): 1.27 et 1.71 (2 d sym AB, J 7.5 Hz, 2H), 1.78 et 2.42 (2 d de d sym AB, J 13 et 2.6 Hz, 2H), 4.06 (s, 1H), 4.34 (t, J 2.6 Hz, 1H), 7.15 (m, 8H).

Vinylidène-11 éthano-9,10 dihydro-9,10 anthracène 5

A une solution de 10 (7.5 g) dans l'éther anhydre (150 cm^3) agitée à -30° sous azote, on ajoute lentement 23 cm^3 d'une solution 2M de méthyllithium dans l'éther. Après 4 h le mélange est versé dans l'eau et la phase étherée décantée, lavée et séchée. Après

évaporation le résidu est recristallisé dans le pentane. On obtient ainsi 4 g (90%) de 5, F 147°; ν_{max} (KBr) 1950 cm^{-1} ; δ (CDCl₃): 2.50 (d de t, J 2.7 et 4.2 Hz, 2H), 4.33 (t, J 2.7 Hz, 1H), 4.75 (t, J 4.2 Hz, 2H), 4.78 (s, 1H), 7.15 (m, 8H).

Thermolyse des composés 2-6

Ces thermolyses sont effectuées selon la méthode décrite¹¹ sous un vide de 10⁻¹ torr, les températures nécessaires variant de 700 à 850° (voir Tableau 1); on isole ainsi et analyse par RMN et IR (a) dans le tube en double U placé à la sortie du tube de thermolyse: l'anthracène éventuellement mélangé aux composés 2-6 non thermolisés; (b) dans le piège refroidi à -180° et contenant en général une matrice (CDCl₃ ou CCl₄: les allènes ou le butatriène formés dans la thermolyse.

Hydroxy-11 méthyl-11 vinylidène-12 éthano-9,10 dihydro-9,10 anthracène 13

A une solution agitée à -80° sous azote de cétone bromée 12²² (2g) dans 100 cm³ d'éther, on ajoute lentement 8 cm³ de méthyllithium 2M dans l'éther. Au bout de 5 h la solution froide est versée dans de l'eau contenant 16 cm³ d'acide chlorhydrique N. Après lavage, séchage et évaporation de l'éther, on obtient 1.33 g (100%) de 13 pratiquement pur. Un échantillon analytique est obtenu par recristallisation dans l'hexane: F 165°, ν_{max} (KBr) 1950 cm^{-1} ; δ (CDCl₃): 1.24 (s, 3H), 1.65 (t, 1H alcool), 4.25 (s, 1H), 4.75 (s, 1H), 4.94 (s, 2H), 7.21 (m, 8H).

Méthylène-11 vinylidène-12 éthano-9,10 dihydro-9,10 anthracène 11

65 g d'Alumine (Woelm, neutre pour chromatographie, activité 1) dans 100 cm³ de benzène sont dégazés à froid sous vide et placés sous atmosphère d'azote. On ajoute l'alcool 13, obtenu comme précédemment à partir de 12 (5g) et non recristallisé, dans un peu de benzène. Le mélange est agité sous azote à 75° (bain d'huile thermostaté) pendant 15 h puis refroidi et filtré [le chauffage à reflux, l'utilisation d'une alumine différente ou la présence d'oxygène conduisent généralement à un rendement nul en 11]. L'alumine est éluee par CHCl₃ qui est joint au filtrat; après évaporation des solvants le résidu est chromatographié sur alumine neutre Woelm (éluant: benzène). On obtient ainsi après évaporation du solvant 1.2 g de produit brut qui par cristallisation dans le pentane donne 0.7 g (25%) de 11, F 128°; ν_{max} (KBr) 1935 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C}=\text{C}}$, 1620 cm^{-1} ; δ (CDCl₃): 4.91, 5.10, 5.21 (6H mal résolus), 7.21 (m, 8H). Le composé 11 doit être maintenu sous azote à tous les stades de son isolement et les évaporations effectuées à froid sous vide.

(Méthylène-12 éthano-9,10 dihydro-9,10 anthracène)-11-spiro-1'- (dibromo-2,2' cyclopropane) 14

On fait réagir le t-butyle de potassium (3.4 g) et CHBr₃ (5.1 g) sur le diène 6¹⁸ (2.3 g) selon le mode opératoire utilisé ci-dessus pour la préparation de 10. On obtient ainsi après recristallisation dans l'éthanol 2.5 g (60%) de 14: F 164°; ν_{max} (KBr) 1640 cm^{-1} ; δ (CDCl₃): 1.55 et 2.00 (2 d sym AB, J 8 Hz, 2H), 4.40 (s, 1H), 4.61 (s, 1H), 4.94 (s, 1H), 5.35 (s, 1H), 7.20 (m, 8H).

Propanediylidène-11,12 éthano-9,10 dihydro-9,10 anthracène 15

L'action du méthyllithium (20 cm³ solution 2M) sur 14 (6.8 g) suivant le mode opératoire utilisé ci-dessus pour l'obtention de 5, conduit après recristallisation dans l'éthanol à 2.6 g (65%) de 15, F 235°; δ (CDCl₃): 3.00 (t, J 1.4 Hz, 2H), 5.12 (s, 2H), 5.91 (t, J 1.4 Hz, 2H), 7.22 (m, 8H). L'analyse IR et RMN du résidu d'évaporation des eaux-mères révèle en outre la présence d'une faible quantité de 11 (~1%), proportion non modifiée en changeant les conditions opératoires.

Thermolyse de 11

Le vinylallène est thermolysé dans une version modifiée de l'appareil décrit.¹¹ Le chauffage à la flamme du ballon de sublimation conduisant à une polymérisation totale de 11, on utilise ici un ballon à double paroi contenant un bain d'huile thermostaté à 110°; d'autre part, l'anthracène est piégé dans un tube en double U placé à la sortie du four de thermolyse et les produits de réaction peuvent être recueillis et analysés sans

manipulation à l'aide d'un piège sous lequel s'adapte directement le tube de RMN.

Analyse des produits de thermolyse. 32 mg de 11 sont thermolisés à 700° sous 10⁻¹ torr et les produits de réaction piégés sur une matrice CDCl₃-TMS-benzène (3.0 μ l). On obtient: (a) dans le ballon de sublimation: 7 mg d'un produit non identifié, F ~ 200°, vraisemblablement polymère de 11 d'après ses spectres; (b) dans le tube en double U: 18 mg d'anthracène pur, Rdt 100% par rapport à 11 sublimé (25 mg); (c) dans le piège dont le contenu maintenu sous azote est directement transvasé par réchauffement dans le tube RMN à -60°: mélange pentatétraène 1 (δ 5.22, s), pentadiène 17 (δ 1.93) (71-29%), Rdt global par rapport à 11 sublimé 87%, déterminé par comparaison de l'aire des pics avec celle du benzène (spectre enregistré à -60°). L'enregistrement successif à +40° de spectres de ce mélange montre une décroissance progressive du pic de 1 (50% après 20 min), l'aire de 17 restant constante. La disparition de 1 est compensée par l'apparition de massifs à δ 1.3-3.8 et 4.7-5.7. L'enregistrement du spectre de ¹³C de 1 est effectué de façon analogue à -50°: δ (CDCl₃): 81.72; 118.33 et 178.43 (+pics de 17).

Purification par CPV et spectres de 1. La thermolyse de 11 est effectuée comme précédemment et les produits de thermolyse piégés sur matrice de méthanol (1 μ l/mg 11). La solution, conservée à -80°, est chromatographiée sur colonne SE 30 25% (3/8"; 4.5 m; 120 cm³ H₂/min; temp. colonne 25°, inj. 90°, dét. 50°), rétention: 10 min 30 s (17, aire 32%) et 19 min (1, aire 68%). Spectres de masse et IR (gaz): 1 est piégé à -180° dans un récepteur muni de deux robinets: l'hydrogène est éliminé par pompage puis 1 regazéifié par réchauffement sous vide. Spectre de masse (25 eV) *m/e* 64 (M⁺, 100%), 63 (89%), 62 (39%), 61 (17%), 39 (2%), 38 (15%), 37 (5%); spectre IR (gaz) 3090, 2085, 1660, 1240, 1140 et 910 cm⁻¹. Spectres UV et IR: 1 est piégé dans un récepteur refroidi à -60° et contenant une quantité déterminée de n-hexane (UV) ou chloroforme (IR) puis les spectres enregistrés à +20° (UV) ou -50° (IR): λ_{max} 201 nm (ϵ ~ 100,000), 226 (i, 9000), 242 (17,000), 245 (16,000), 287 (250), 327 (i, 100), 335 (90), 369 (i, 5), 374 (8); ν_{max} 2089 et 1664 cm^{-1} .

REFERENCES

- P. Cadiot, W. Chodkiewicz et J. Rauss-Godineau, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2176 (1961).
- H. Fischer, *The Chemistry of Alkenes* (Edited by S. Patai), Vol. I, p. 1025. London (1964).
- R. Kuhn, H. Fischer et H. Fischer, *Chem. Ber.* **97**, 1760 (1964).
- L. Skattebøl, *Tetrahedron Letters* 2175 (1965).
- J. C. Jochims et G. Karich, *Ibid.* 4215 (1974) et 1395 (1976).
- J. Klein et J. Y. Becker, *J. Chem. Soc. Perkin II* 599 (1973).
- D. C. Coffman, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1978 (1935).
- R. Hoffmann, *Tetrahedron* **22**, 521 (1966).
- J. P. C. M. van Dongen, M. J. A. de Bie et R. Steur, *Tetrahedron Letters* 1371 (1973).
- M. J. S. Dewar et E. Haselbach, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 590 (1970).
- M. J. S. Dewar et M. C. Kohn, *Ibid.* **94**, 2699 (1972).
- R. C. Bingham, M. J. S. Dewar et D. H. Lo, *Ibid.* **97**, 1294 (1975).
- J. L. Ripoll, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2567 (1974).
- K. Alder, R. Braden et F. H. Flock, *Chem. Ber.* **94**, 456 (1961).
- V. J. Shiner et J. S. Humphrey, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2416 (1963).
- S. Wawzonek et J. V. Hallum, *J. Org. Chem.* **18**, 288 (1953).
- L. Skattebøl, *Acta Chem. Scand.* **17**, 1683 (1963).
- D. N. Butler et R. A. Snow, *Can. J. Chem.* **50**, 795 (1972).
- S. R. Sandler et W. Karo, *Organic Functional Group Preparations*, Vol. II, p. 1. Academic Press, New York (1971).
- T. Okamoto, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.* **50**, 450 (1972).
- W. R. Roth, H. Humbert, G. Wegener, G. Erker et H. D. Exner, *Chem. Ber.* **100**, 1655 (1975).
- J. L. Ripoll, *Tetrahedron* **33**, 389 (1977).
- L. Skattebøl, *Tetrahedron* **23**, 1107 (1967).
- J. B. Armitage, E. R. H. Jones et M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* 1993 (1952).
- H. Fischer, *Réf. 2*, p. 1129.
- H. Fischer, *Réf. 2*, p. 1146.
- B. B. Snider, *J. Org. Chem.* **18**, 3961 (1973).