

Das Reduktionsverhalten von Pentacarbonylpyridin-Komplexen des Chroms, Molybdäns und Wolframs

The Reduction Behaviour of Pentacarbonylpyridinechromium, -molybdenum and -tungsten Complexes

Wolfgang Kaim*

Institut für Anorganische Chemie der Universität,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

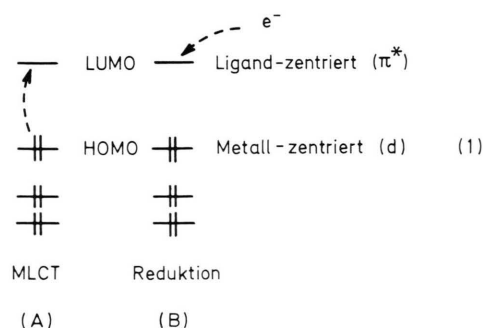
Z. Naturforsch. **39b**, 801–807 (1984); eingegangen am 30. Januar 1983

Carbonyl Complexes, Electrochemistry, ESR Spectra, Molecular Orbitals, Substituent Effects

The reduction of group VIB metal pentacarbonyl complexes and of iodomethylates of 4-trimethylsilyl-, 4-acetyl- and 4-cyanopyridine has been investigated. Informations on the dissociation of the complexes and on the potential and reversibility of the one-electron reduction were obtained by cyclic voltammetry in DMF, whereas electron spin resonance (ESR) studies of the primary reduction products in the 4-acetylpyridine series revealed the distribution of the unpaired electron. The results suggest that the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) is a ligand centered π^* -orbital in the 4-acetyl- and 4-cyanopyridine complexes, thus confirming assignments from photochemistry. The results allow an assessment of both N-coordination and substituent effects at the heterocyclic ligand.

Einleitung

Die Photochemie von d^6 -Metallkomplexen mit elektronenarmen Stickstoffliganden wird seit einigen Jahren intensiv untersucht [1, 2]. Viele dieser Verbindungen zeichnen sich durch niedrig liegende Elektronenübergänge mit MLCT-(Metal-to-Ligand Charge Transfer)-Charakter aus, d. h. niedrig liegende angeregte Zustände kommen durch den Übergang eines Elektrons von einem Metall-zentrierten besetzten Molekülorbital (MO) in ein Ligand-zentriertes unbesetztes MO, meist ein π^* -Niveau, zustande (1, A). Bei geringer Photolabilität sind derartige Komplexe für lichtinduzierte Elektrontransfer-Prozesse wie etwa die Wasserphotolyse von Interesse [3].

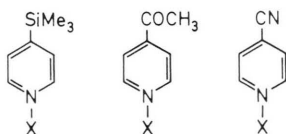


Komplementär zum photochemischen Prozeß A (HOMO-LUMO-Übergang) sind Redoxreaktionen, hier die Einlagerung eines zusätzlichen Elektrons in den Komplex (1, B). Durch elektrochemische Messungen lassen sich Informationen über Energie (Potentiale) und Reaktivität (Reversibilität) bei der Elektronenaufnahme gewinnen, für den Fall ausreichender Stabilität können die paramagnetischen Einelektronen-Reduktionsprodukte, die Komplex-Radikalanionen, durch Elektronenspinresonanz (ESR) charakterisiert werden. Hält sich das ungepaarte Elektron überwiegend im π -System des elektronenarmen Liganden auf, so sind hochaufgelöste ESR-Spektren zu erwarten [4, 5]; mit Hilfe von Korrelationen aus MO-Berechnungen ist es dann möglich, zu Aussagen über das Reaktionsverhalten solcher Systeme zu gelangen [5, 6].

Im folgenden wird über elektrochemische und resonanzspektroskopische Ergebnisse bei einem photochemisch besonders intensiv untersuchten System [2, 7, 8] berichtet. Es sind dies die Pentacarbonylmetall-Komplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs mit Pyridin-Derivaten. Da insbesondere bei 4-Acceptor-substituierten Pyridinen die MLCT-Zustände wesentlich niedriger liegen als die Ligandenfeld- $(d \rightarrow d)$ -Zustände [7], wurden drei derartige Liganden verwendet: 4-Trimethylsilylpyridin (**1**), 4-Acetylpyridin (**2**) und 4-Cyanopyridin (**3**). Im Unterschied zu Verbindung **1** mit dem schwachen Elektronenacceptor $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ sind bei den Pyridinen **2** und **3**

* Sonderdruckanforderungen an Dr. W. Kaim.
0340-5087/84/0600-0801/\$ 01.00/0

starke π -Acceptor-Substituenten wirksam, zur weiteren Charakterisierung der Liganden sind in (3) ihre pK_s -Werte angegeben. Über die Resultate der chemischen und elektrochemischen Reduktion wird im folgenden berichtet, zum Vergleich mit den Metallkomplexen a–c wurden außerdem die elektrochemischen Daten der Quartärsalze d bestimmt (2).



X = n _N	1	2	3
X = Cr(CO) ₅	1a	2a	3a
X = Mo(CO) ₅	1b	2b	3b
X = W(CO) ₅	1c	2c	3c
X = CH ₃ ⁺ /I ⁻	1d	2d	3d

pK_s (**1**) = 5,57 [9]

pK_s (**2**) = 3,62 [10]

pK_s (**3**) = 2,26 [11]

Ergebnisse

Darstellung der Neutralkomplexe

Die Verbindungen **1a–3c** wurden nach der Methode von Strohmeier [12] durch Umsetzung der Pentacarbonylmetall-THF-Addukte mit den Liganden **1–3** erhalten. Durch diese Reaktionsführung wird eine etwaige photolytische Zersetzung der Komplexe ausgeschlossen. Trotz der unvollständigen Bildung von Mo(CO)₅·THF [13] konnten auch die Molybdänkomplexe in reiner Form dargestellt werden. Einen ersten Hinweis auf unterschiedliche elektronische Strukturen lieferten die Absorptionsspektren und mithin die Farben der Komplexe: Die gelben Verbindungen **1a–1c** absorbieren im Gegensatz zu den orangefarbenen Komplexen mit den Liganden **2** und **3** bei deutlich höherer Energie (s. exp. Teil und [7]).

Elektrochemie

Die Reduktion der Verbindungen **1–3** sowie ihrer Komplexe und Quartärsalze wurde durch cyclische Voltammetrie in Dimethylformamid (DMF) untersucht [14]. Abb. 1 zeigt einige typische Voltammogramme.

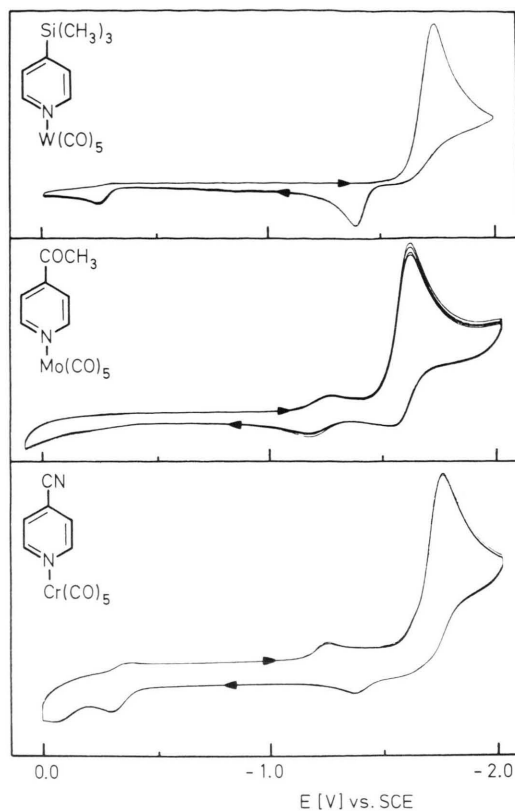
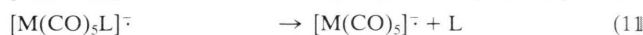
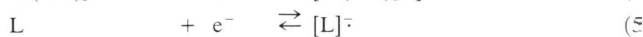


Abb. 1. Beispiele für cyclische Voltammogramme der Komplexe **1c** (oben), **2b** (Mitte) und **3a** (unten).

Elektrochemische Prozesse und begleitende chemische Reaktionen sind in den Reaktionsgleichungen (4) bis (11) zusammengestellt, die Tabelle I zeigt die elektrochemischen Meßergebnisse.



M = Cr, Mo, W; L = **1, 2, 3**

Aus den in Tab. I zusammengestellten Daten wird zunächst deutlich, daß die Metallcarbonyl-Komplexe in DMF teilweise dissoziiert vorliegen (8), denn

Verbindung	$E_{pc}(4)$	$i_a/i_c(4)$	$E_{pc}(5)$	$i_c(4)/i_c(5)$	$E_{pa}(6)$	$E_{pa}(7)$
1	/	/	-2,46	/	/	/
1a	-1,86	0	-2,46	1,5	-1,38	-0,33
1b	-1,82	0	-2,46	0,2	-1,34	-0,38
1c	-1,73	0	-2,45	2,5	-1,38	-0,25
1d	-1,18	0	/	/	/	/
2	/	/	-1,61	/	/	/
2a	-1,23	0,05	-1,61	0,05	b	-0,29
2b	-1,23	0,85	-1,61	0,15	b	b
2c	-1,19	0,90	-1,61	0,5	b	b
2d	-0,67	1,00	/	/	/	/
	-1,42	1,04				
3	/	/	-1,76	/	/	/
3a	-1,23	0	-1,76	0,25	-1,38	-0,31
3b	-1,23	0	-1,75	0,02	-1,26	-0,40
3c	-1,23	1,03	-1,76	0,2	-1,38	-0,25
3d	-0,63	0,75	/	/	/	/
	-1,56	c				

Tab. I. Elektrochemische Daten zur Reduktion der Verbindungen **1–3** und ihrer Komplexe^a.

^a Peak-Potentiale E_p in V gegen SCE; a = anodische, c = kathodische Prozesse; cyclische Voltammetrie in DMF/0,1 M $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$; Registriergeschwindigkeit 0,1 V/s; ^b nicht beobachtet; ^c quasi-reversibler Prozeß.

selbst bei ideal reversiblen Verhalten der Komplexe (4) werden sowohl die Reduktion des freien Pyridin-Liganden (5) als auch $\text{M}(\text{CO})_5$ -typische Redoxprozesse (6, 7) [15, 16] beobachtet. Bei irreversiblen Verhalten ist erwartungsgemäß bereits die Ein-Elektronen-Einlagerung in den Komplex dissoziativ (11).

Im Reduktionsverhalten der Verbindungen fällt auf, daß der Effekt der Pentacarbonylmetall-Koordination am Liganden etwa halb so groß ist wie der einer Quatärnierung am Pyridinstickstoff. Entsprechend folgt, daß alle Verbindungen mit den Liganden **1** schwerer zu reduzieren sind als die Komplexe mit den Liganden **2** und **3**, auch dies steht in Einklang mit den Absorptionsspektren.

Eine aufschlußreiche Abstufung wird bei der Untersuchung der Reversibilität der Ein-Elektronen-Reduktion erkennbar: Während die Komplexe des silylierten Liganden **1** unter den angegebenen Bedingungen generell einer irreversiblen Reduktion unterliegen, zeigen bei den anderen Verbindungen nur die Chromkomplexe **2a** und **3a** sowie das Pentacarbonyl(4-cyanpyridino)molybdän **3b** irreversibles Reduktionsverhalten. Diese Resultate beziehen sich zwar nur auf das vorliegende System mit DMF als Lösungsmittel [18] und es ist daher möglich, unter anderen Reaktionsbedingungen (13) paramagnetische Chrompentacarbonylkomplexe als beständige Ein-Elektronen-Reduktionsprodukte zu erhalten (vgl. Abb. 2), trotzdem macht die Abstufung der elektrochemischen Reversibilität deutlich, daß bei

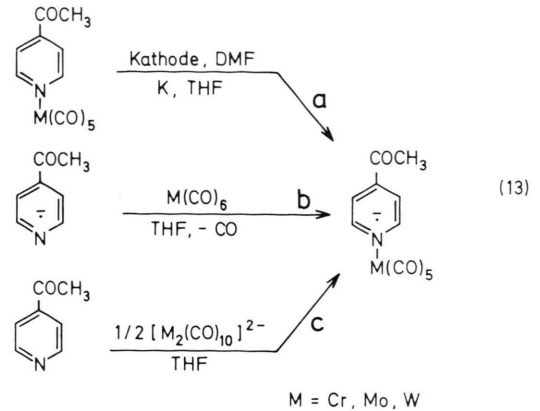
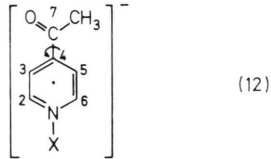
den höheren Metallhomologen die Bedingungen für die Beständigkeit der Radikalkomplexe günstiger werden. Dies erklärt auch, warum mit einigen Radikalanion-Liganden zwar Wolfram- und Molybdänpentacarbonylkomplexe, aber keine derartigen Chrom-Verbindungen erhalten werden [5].

Die bereits erwähnte Dissoziation (8) der Komplexe **1a–3c** in DMF läßt sich vergleichsweise abschätzen, indem das Verhältnis $i_c(4)/i_c(5)$ der elektrochemisch gemessenen Ströme für die Reduktion des Komplexes (4) und des Liganden (5) gebildet wird (Tab. I). Obwohl diese Verhältnisse nur bei identischem Reduktionsverhalten exakt verglichen werden können, zeigt doch Tabelle I, daß sich die Molybdänpentacarbonyl-Komplexe generell durch eine besonders starke Neigung zur Dissoziation auszeichnen, während Pentacarbonylchrom und -wolfram wesentlich fester am heterocyclischen Liganden koordiniert sind. In bezug auf die Liganden selbst manifestiert sich deutlich der Einfluß der Basizität am Stickstoffatom (3), die Neigung zur Komplex-Dissoziation nimmt in der Ligandenreihenfolge **1** < **2** < **3** zu.

Elektronenspinresonanz an Radikalprodukten

Während von den Komplexen des 4-Trimethylsilylpyridins bei Raumtemperatur keine beständigen Einelektronen-Reduktionsprodukte erhalten werden konnten [19], wurde über die paramagnetischen

Komplexe des 4-Cyanopyridins bereits berichtet [17]. Es bleibt die Charakterisierung der Spezies **2a⁻**–**2c⁻** offen, wobei allerdings mit der Komplika-tion einer in bezug auf die ESR-Zeitskala langsamen Rotation der Acetylgruppe (12) zu rechnen ist [20, 21].



Die Radikalkomplexe können auf mehreren We-ge erzeugt werden; sowohl eine Reduktion der Komplexe (13a), die Substitution am Hexacarbonylmetall durch das Ligand-Radikalanion (13b) als auch die Umsetzung des neutralen Heterocyclus mit über-schüssigem Decacarbonyldimetallat (13c) liefern die ESR-spektroskopisch charakterisierten Radikalkom-plexe in Lösung.

Mit Hilfe von Computer-Simulationen lassen sich

die ESR-Spektren analysieren (Abb. 2), den so er-haltenen Daten zufolge (Tab. II) handelt es sich wie-der [5, 6, 17, 22, 23] um Spezies, in denen das unge-paarte Elektron nahezu ausschließlich auf das π -Sy-stem des heterocyclischen Liganden lokalisiert ist. Dies bestätigt die photochemisch gewonnene Vor-stellung über den MLCT-Charakter des niedrigsten elektronisch angeregten Zustandes der Neutralkom-plexe **2b** und **2c** [2, 7, 8].

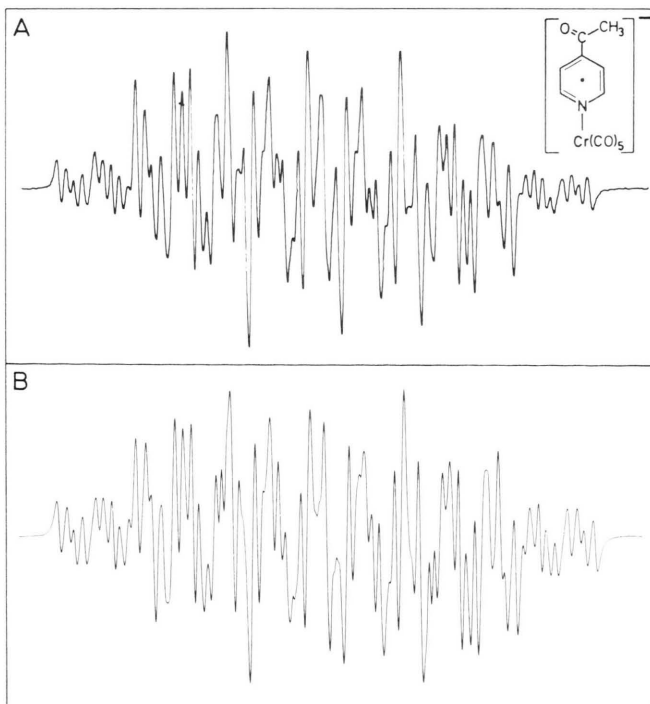


Abb. 2. (A) Hocho aufgelöstes ESR-Spektrum des Radikalkomplexes **2a⁻** bei 300 K in THF, Gegenion K⁺. (B) Computer-Simulation mit den Daten aus Tab. II und einer Linienbreite von 25 μ T.

Tab. II. Elektronenspinresonanz-Daten der reduzierten Verbindungen 2^- und $2a^- - 2d^-$.

Radikal	$a_1(^{14}\text{N})$	$a_2(\text{H})$	$a_3(\text{H})$	$a_4(\text{CH}_3)$	$a_5(\text{H})$	$a_6(\text{H})$	g
2^- [20]	436	50	296	559	339	18	b
$2a^-$	570 ^c	103	248	506	290	62	2,0036
$2b^-$	580 ^c	105	246	504	272	61	2,0038
$2c^-$	560 ^c	126	224	480	268	80	2,0046
$2d^-$ [21]	576 ^d	358 ^c	48	195	88	294 ^e	b

^a Messungen bei Raumtemperatur in THF; Kopplungskonstanten a in μT ($1 \mu\text{T} = 0,01 \text{ G}$); Zuordnung entsprechend (12) gemäß MO-Rechnungen (Abb. 3); ^b nicht berichtet; ^c Metallisotopenkopplungen nicht beobachtet (vgl. [17]); ^d $a(\text{NCH}_3) = 513 \mu\text{T}$; ^e Zuordnung gegenüber [21] geändert.

Während der g-Faktor der Komplex-Radikalanionen die erwartete Zunahme mit schwerer werdendem Metallatom zeigt [23], erfolgt die Zuordnung der sechs beobachteten Kopplungskonstanten für die Spezies $2^- - 2d^-$ aufgrund von Hückel-McLachlan-Molekülorbitalrechnungen, wobei die Unsymmetrie wegen eingeschränkter Acetyl-Rotation über einen Störparameter $h_{\text{C}_3} = -0,15(12)$ berücksichtigt wird [20]. Eine Korrelation der Orbitalenergien ϵ_j^{HMO} und der McLachlan-Spinpopulationen ρ^π [24] in Abhängigkeit vom Coulomb-Integral h_{N} (der Stickstoff-„Elektronegativität“) ist in Abb. 3, B dargestellt.

Der Vergleich mit den entsprechenden experimentellen Daten, den Reduktionspotentialen E und den ESR-Kopplungskonstanten a_{H} (Abb. 3, A) zeigt eine gute Übereinstimmung und erlaubt eine sichere Zuordnung. Ebenso wird deutlich, daß die Pentacarbonylmetall-Koordination zwar die Energie (Potentiale), erheblich weniger jedoch die Verteilung des

ungepaarten Elektrons beeinflusst; wesentlich stärker wirkt sich hier die Koordination eines Carbokations in den Quartärsalzen aus.

Zusammenfassung

Die vorliegende Untersuchung demonstriert, wie Elektrochemie und ESR-Spektroskopie Informationen über die Elektronenstruktur in Komplexen liefern können. Insbesondere bei der Frage nach unbesetzten Molekülorbitalen ist diese spektroskopische Kombination eine wertvolle Ergänzung zu Photochemie und Photoelektronenspektroskopie [25], da bislang direkte Informationen hierüber bei Komplexen kaum vorliegen [26]. Störungsbetrachtungen erlauben eine Abschätzung von Koordinations- und Substituenteneffekten; so erweist sich im Fall der Pentacarbonylmetall-Pyridine das 4-Acetylpyridin als bestgeeigneter Ligand mit relativ hoher Basizität und gleichzeitig niedrig liegendem π^* -Niveau, während in

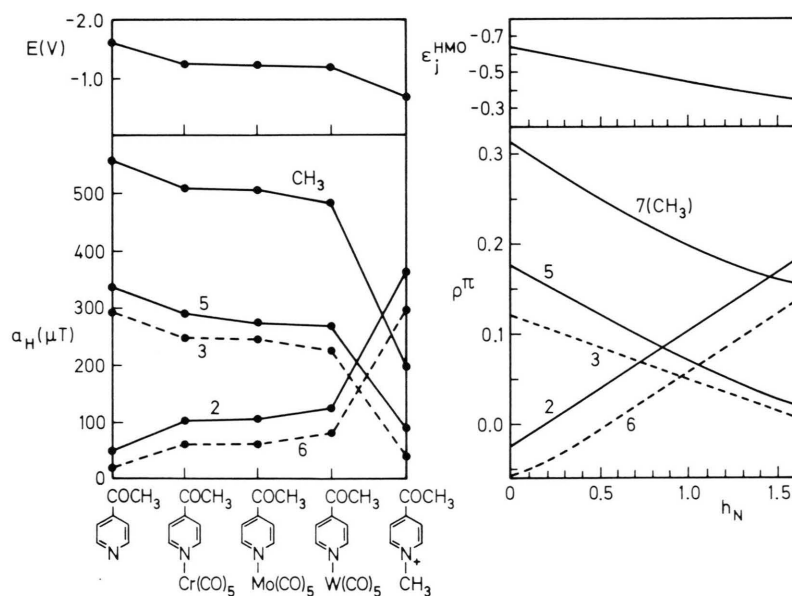


Abb. 3. Experimentelle (links) und berechnete Parameter (rechts) für die Reduktion der Verbindungen $2-2d$. Die linke Korrelation zeigt den Gang der Reduktionspotentiale E (oben) und ESR-Kopplungskonstanten a_{H} (unten), die rechte Korrelation aus HMO-McLachlan-Berechnungen zeigt die Abhängigkeit der Energie ϵ_j^{HMO} des zu besetzenden Molekülorbitals und der Spinpopulationen ρ^π vom Störparameter h_{N} .

der Reihe der Metallfragmente sich die $W(CO)_5$ -Gruppe durch feste Koordination und hohe Beständigkeit der Radikalkomplexe auszeichnet.

Experimenteller Teil

1H -NMR: Varian T 60, $CDCl_3$ -Lösungen mit TMS als internem Standard. – Elektronenspektren: Pye-Unicam SP 1800, Hexan-Lösungen. Elementaranalysen wurden im Arbeitskreis von Prof. W. Ried, Universität Frankfurt, durchgeführt. – Cyclische Voltammetrie: PAR 173/175 mit Glassy Carbon Arbeitselektrode und ges. Kalomel-(SCE)-Referenzelektrode. Als Lösungsmittel diente getrocknetes und im Vakuum destilliertes DMF mit 0,1 M Tetraäthylammoniumperchlorat als Leitsalz. – ESR: Varian E 9 im X-Band, Eichung mit Perylen-Radikalanion in DME [27]. – Computer-Simulationen [28] und HMO-McLachlan-Berechnungen [24] wurden am Hochschulrechenzentrum Frankfurt durchgeführt. Die Parameter für die McLachlan-Rechnung waren: $k_{CN} = 1.$, $k_{CO} = 1,6$, $k_{C_4C_7} = 0,9$, $h_{C_3} = -0,15$, $h_O = 1,5$ [20], $\lambda = 1,2 \beta$.

4-Acetylpyridin (**2**) und 4-Cyanopyridin (**3**) wurden von Aldrich bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. 4-Trimethylsilylpyridin (**1**) wurde nach der Methode von Sulzbach [29] hergestellt.

Die Komplexe sind nach folgender allgemeiner Arbeitsvorschrift hergestellt worden: Lösungen der durch Bestrahlung erhaltenen $M(CO)_5 \cdot THF$ -Addukte [12] wurden stöchiometrisch mit den Pyridin-Liganden umgesetzt. Nach Einengen wurden im Hochvakuum überschüssiges Metallhexacarbonyl und Pyridin-Derivat entfernt und der Komplex aus Heptan/Toluol umkristallisiert.

Pentacarbonyl(4-trimethylsilylpyridin)chrom (1a)

1H -NMR: δ 0,28 (s, 9 H), 7,28, 8,55 (sm, 4 H); UV/VIS: ν_{max} 25000 (7000), 27500 (sh).

$C_{13}H_{13}NO_5SiCr$

Ber. C 45,48 H 3,82 N 4,08,
Gef. C 45,18 H 3,82 N 4,23.

Pentacarbonyl(4-trimethylsilylpyridin)molybdän (1b)

1H -NMR: δ 0,30 (s, 9 H), 7,30, 8,65 (sm, 4 H); UV/VIS: ν_{max} 25500 (7000), 28000 (sh).

$C_{13}H_{13}NO_5SiMo$

Ber. C 40,32 H 3,38 N 3,62,
Gef. C 40,11 H 3,41 N 3,75.

Pentacarbonyl(4-trimethylsilylpyridin)wolfram (1c)

1H -NMR: δ 0,30 (s, 9 H), 7,31, 8,70 (sm, 4 H); UV/VIS: ν_{max} 25700 (7500), 28100 (sh).

$C_{13}H_{13}NO_5SiW$

Ber. C 32,86 H 2,76 N 2,95,
Gef. C 32,73 H 2,77 N 2,92.

Die Quartärsalze **1d–3d** wurden durch Umsetzung der Liganden mit Methyljodid gewonnen und aus Ethanol umkristallisiert [30]. Lösungen der Radikalanion-Komplexe in THF wurden auf den zuvor beschriebenen Wegen [5, 6, 17, 22, 23] hergestellt.

Die Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Frau Dr. U. Lechner-Knoblauch danke ich für die Durchführung der elektrochemischen Messungen und für zahlreiche Diskussionen.

- [1] P. C. Ford, D. Wink und J. Dibenedetto, *Progr. Inorg. Chem.* **30**, 213 (1983) und zitierte Literatur.
- [2] A. J. Lees und A. W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 3804 (1982).
- [3] Vgl. V. Balzani, F. Bolletta, M. Ciano und M. Maestri, *J. Chem. Educ.* **60**, 447 (1983).
- [4] H. tom Dieck, K.-D. Franz und F. Hohmann, *Chem. Ber.* **108**, 163 (1975).
- [5] W. Kaim, *Inorg. Chim. Acta* **53**, L151 (1981); *Chem. Ber.* **115**, 910 (1982).
- [6] W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* **262**, 171 (1984).
- [7] M. S. Wrighton, H. B. Abrahamson und D. L. Morse, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4105 (1976).
- [8] A. J. Lees, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 2038 (1982).
- [9] D. G. Anderson, J. R. Chipperfield und D. E. Webster, *J. Organomet. Chem.* **12**, 323 (1968).
- [10] M. R. Chakrabarty, C.S. Handloser und M. W. Mosher, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1973**, 938.
- [11] S. F. Mason, *J. Chem. Soc.* **1959**, 1247.
- [12] W. Strohmeier, *Angew. Chem.* **76**, 873 (1964); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **3**, 730 (1964).
- [13] Vgl. z. B. R. Meij, T. A. M. Kaandorp, D. J. Stufkens und K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **128**, 203 (1977).
- [14] Zur elektrochemischen Oxidation von $(CO)_5Cr$ (Pyridin): M. K. Lloyd, J. A. McCleverty, D. G. Orchard, J. A. Connor, M. B. Hall, I. H. Hillier, E. M. Jones und G. K. McEwen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1743.
- [15] C. J. Pickett und D. Pletcher, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 749.
- [16] J. Grobe und H. Zimmermann, *Z. Naturforsch.* **36b**, 301 (1981).
- [17] W. Kaim, *Inorg. Chem.* **23**, 504 (1984).
- [18] Ein „Dianion“ des Pentacarbonylpyridinwolframs in 1,2-Dimethoxyethan beschreiben R. E. Dessy und L. Wiczorek, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4964 (1969).

- [19] Tieftemperaturuntersuchungen am Radikalanion des 4-Trimethylsilylpyridins: P. Hänel und W. Kaim, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [20] P. H. Rieger und G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.* **37**, 2811 (1962).
- [21] L. Grossi, F. Minisci und G. F. Pedulli, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1977**, 943.
- [22] W. Kaim und V. Kasack, *Angew. Chem.* **94**, 712 (1982); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21**, 700 (1982); *J. Organomet. Chem.* **264**, 317 (1984).
- [23] W. Kaim, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [24] A. D. McLachlan, *Mol. Phys.* **3**, 233 (1960).
- [25] H. Daamen und A. Oskam, *Inorg. Chim. Acta* **26**, 81 (1978).
- [26] J. C. Giordan, J. H. Moore und J. A. Tossell, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 6632 (1981).
- [27] J. R. Bolton, *J. Phys. Chem.* **71**, 3702 (1967).
- [28] Vgl. W. Kaim und H. Bock, *J. Organomet. Chem.* **164**, 281 (1979).
- [29] R. A. Sulzbach, *J. Organomet. Chem.* **24**, 307 (1970).
- [30] Vgl. W. M. Schwarz, E. M. Kosower und I. Shain, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3164 (1961).