報 文

2-(ペルフルオロオクチル)エタノール=ジシクロペンタ
ジエン付加物の合成とその酸素酸化初期生成物

吉 村 彦 二

アムコエンタープライズ株式会社 (〒150 東京都渋谷区渋谷 4-3-27)

Synthesis of the Adduct of 2-(Perfluorooctyl)ethanol to Dicyclopentadiene
and Its Oxygen Oxidation Products in Early Stage

Hikoji YOSHIMURA

AMCO Enterprises Incorporated

(3-27 Shibuya 4-Chome, Shibuya-ku, Tokyo, 〒150)

8- or 9-[2-(perfluorooctyl)ethoxy]-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}] deca-3-en (1) was synthesized by the reaction of 2-(perfluorooctyl)ethanol with dicyclopentadiene in the presence of boron trifluoride-ethyl ether complex. The reaction rate exceeded that of the linear hydrocarbon alcohol with dicyclopentadiene. At the start of liquid phase oxygen oxidation, radicals were formed by the abstraction of hydrogen at the allyl position of (1) in the presence of azobis (isobutyronitrile), and peroxy radicals were subsequently produced by oxygen attack. The peroxy radical produced hydroperoxide by hydrogen abstraction in an intermolecular manner. At above a concentration of 10 % hydroperoxide, was converted to the corresponding hydroxide and ketone. The activation energy of hydroperoxide formation in neat was 20.6 kcal mol⁻¹. Neither the addition of the peroxy radical to a double bond nor its coupling could be detected.

1 緒 言

ペルフルオロアルキル基 CF₃ (CF₂)_n-(R_f と略す) のポリマーへの導入で表面エネルギーの低い被覆膜が得られ、はっ水・はっ油性、防汚性、耐候性、耐久性などが著しく改良される¹⁾。通常ポリマーへの R_f の導入は側鎖に R_f を有するビニル系モノマーの重合あるいは共重合によって行われる²⁾。

R_f を含む縮合系樹脂原料として R_fCOOH, R_f(CH₂)₂OH などが考えられるが、電気陰性度の大きい R_f の効果及び同一炭素数のアルキル基に比べて低沸点であることなどから、炭化水素系原料と同一視して使用することができないことがある。

一方、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-3,8-ジエン(ジシクロペンタジエン, DCPD と略す) がヒドロキシ化合物と酸触媒存在下に付加反応することは古くから知られている。この際、安定な DCPD の *end* 型は *exo* 型に転化する³⁾。

そこで 2-(ペルフルオロオクチル)エタノールと DCPD から 8- または 9-[2-(ペルフルオロオクチル)

エトキシ]トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-3-エン (1) を合成し、これを用いて縮合系樹脂、各種処理剤への R_f の導入を考えた。

本報は (1) の合成及び液相酸素酸化の初期段階における挙動と生成物に関するものである。なお、ペルフルオロオクチル基を選んだのは炭素数が大きい程特性効果は大となるが、溶解性、相溶性が不良となり両者の限界を考慮したためである。

2 実 験

2.1 試 料

2-(ペルフルオロオクチル)エタノールは Hoechst 社製 Fluowet EA-800 (純度 98.7 %, EA と略す) をそのまま用いた。DCPD, 三フッ化ホウ素エチルエーテル錯体 ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ と略す), 1-デカノール (1-De と略す) 以上試薬一級。アゾビスイソブチロニトリル (AIBN と略す), トリフェニルホスフィン (Ph_3P と略す), イソプロピルアルコール, 氷酢酸, ヨウ化カリウム, 水酸化ナトリウム, メタノール, クロロホルム, 1-ブタノール (1-Bu と略す) は試薬特級をそのまま使用した。ただし, AIBN は使用直前にアセトン-メタノールで再結晶して用いた。N/10 チオ硫酸ナトリウム標準水溶液は市販品を用い, 酸素はポンベよりそのまま通じた。

2.2 分析装置

分析, 測定は以下の装置によった。

液体クロマトグラフ (LC) : LC-08 (日本分析工業)

赤外分光光度計 (IR) : DS-701 G (日本分光工業)

ガスクロマトグラフ (GC) : JGC-20 K (日本電子)

ガスクロマトグラフ-質量分析計 (GC-MS) : JMS-DX 300 (日本電子)

高速液体クロマトグラフ (HPLC) : LC-6 AD (島津製作所)

2.3 (1) の合成

2.3.1 反応と追跡

300 mL 四つ口丸底フラスコにかきまぜ機, ジムロー冷却管, 温度計を付け, DCPD, EA をはかり込み, 窒素ガス雰囲気下に触媒 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ を投入して温度 $140 \pm 2^\circ\text{C}$ で反応した。触媒の投入は内容物が均一透明となった時点 (120°C) とした。

反応の追跡は溶媒クロロホルム, 流速 $2.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, カラム 2 H+2 H を用いた LC 測定により原系及び生成物とみなせるピークの排出時間, 増減を利用して行った。なお, GC によらなかったのは, DCPD の一部ポリマー化が予想されたためである。

2.3.2 生成物の分離精製

反応終了後, 同容量の 3 % 水酸化ナトリウムのメタノール-水 (90 : 10, vol/vol) 混合溶液を分液漏斗に入れ振とうして, 過剰のアルカリで $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ を中和した。下相部を分別後, メタノール-水 (50 : 50, vol/vol) で洗浄し, 洗液がアルカリ性を呈さなくなるまでこの操作を繰り返した。得られた褐色のやや粘りような液体は, 窒素ガス雰囲気下減圧蒸留により各留分に分取し分析に供した。分析は IR, GC, GC-MS によった。

2.4 (1) の酸素酸化

2.4.1 装置と実験操作

装置の略図を Fig.-1 に示す。操作は以下のようにした。試料管に 2.3 項で得た (1) 約 3 g をはかり採り, 所定量の AIBN を添加する。次に, 酸素ポンベより酸素を吹き込みながら, 油浴中一定温度で所定時間反応する。酸素の吹き込みは, ガラス毛细管の先端より出るガスの小泡で系が充分かきまぜられる流速, 約 $2.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ とした。これは過剰な吹き込みは内容物の系外留出となることと, 酸素の系への溶解が反応を直接支配するものと考えたためである。

反応終了後は重量増加, 過酸化物の滴定, GC, HPLC, GC-MS, IR などの測定に供した。

2.4.2 分析及び測定

(1) 重量増加

反応前後の重量を測定し, 酸素は (1) 1 mol に対して 1 mol まで付加するものとして付加体のモル分率を算出し, これを転化率 (A) とした。

(2) 過酸化物の定量

Wagner, Smith, Peters 法⁴⁾に準じた。すなわち, 試料 0.2~1.0 g を正確に採り, イソプロピルアルコール 20 mL, 氷酢酸 3 mL に溶解後, ヨウ化カリウム 0.2 g, 水 1 mL を加えて加熱溶解した。このものを約 5 min 加熱還流し, 放冷後 N/10 チオ硫酸ナトリウム標準水溶液で滴定した。前項同様, 酸素の付加は 1 mol までとして付加体のモル分率を算出し, これを転化率 (B) とした。なお, 本滴定法はヒドロペルオキシドに対して有効な方法である。

(3) GC による測定

反応物は 2.0 % (wt/vol) 溶液となるように内部標準

Fig.-1 Experimental apparatus.

1-De を含むメタノール混液で調製し、これを注入試料とした。OV-1, 3 % シリコン, 2 m カラム, 注入量 0.2 μL , 注入温度 150 $^{\circ}\text{C}$, カラム昇温 60 $^{\circ}\text{C}$ より 5 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 最高 200 $^{\circ}\text{C}$ 保持, FID 検出とした。

(4) GC-MS による測定

反応物の 1.0 % (wt/vol) メタノール溶液を調製し、これを注入試料に用いた。OV-1 キャピラリーカラム, 注入量 0.4 μL , 注入温度 200 $^{\circ}\text{C}$, カラム昇温 100 $^{\circ}\text{C}$ より 4 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 最高 250 $^{\circ}\text{C}$ 保持, 得られた各ピークの MS を測定した。

(5) HPLC による測定

反応物の 2.0 % (wt/vol) メタノール溶液を調製し、これを注入試料とした。ODS カラム, 溶媒メタノール-水 (98 : 2, vol/vol), 注入量 15 μL , 検出 RID-6 A (島津製作所), 流速 1.00 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ とした。

(6) IR 測定

NaCl 板への塗布, KBr 法, ヌジヨール法によって測定した。

3 結 果

3.1 (1) の合成

3.1.1 LC による反応の追跡

$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 投入と同時に系内は黒褐色に変じ、発熱をともない反応は急激に進行した。経時的に採取した試料の LC から排出量 207 mL の EA ピーク, 同 253 mL の DCPD ピークは急速に減少し, 新たに 193 mL にピークが出現した。193, 207 mL のピークは低屈折率側に, 253 mL のピークは高屈折率側に発現した。チャートのベースラインは 193 mL のピーク出現に至る以前, 排出量で 140 mL あたりからわずかであるが高屈折率側に移動して来る。これは後に述べるように DCPD の重

合物によるものと考えられる。

3.1.2 生成物の分離精製

アルカリによる中和, 洗浄したのち放置によって, 系は上下 2 相と相間にポリマー状の析出物に分かれた。下相は褐色のやや粘ちょうな液体で, この部分を減圧蒸留した。初期に若干の水, メタノールが, 次いで EA, DCPD が留出し, 最後にやや粘ちょうで無色透明な液体が得られた。

なお, 上記の下相液, 相間ポリマー状物質の LC 測定から前者ではベースラインの移動はなくなり, 後者では移動, 傾斜はより大きくなり DCPD のかなり分布の広い重合物が合成時併発的に生成していることを示している。

3.1.3 (1) の分析と確認

前項で得た最終留分を GC, IR, GC-MS により分析し以下の結果を得た。これらを一括して Table-1 に示す。なお, 以後の酸素酸化は No. I, II から得られた最終留分を用いた。

(1) GC

メインピークの他に微小でほぼ等量の帰属不明ピークが 4 個あり, 面積値から純度は 98.5 % と算出された。

(2) IR

3 040, 2 950, 2 920, 2 880, 2 840, 2 360, 1 440, 1 362, 1 240, 1 205, 1 150, 1 132, 1 118, 1 100, 700 (cm^{-1})

R_f に起因する 1240~1118, アルケンの 3040, アルカン 2950~2840 が特徴的で, EA の OH 基による 3400, 1048 は消失した。

(3) GC-MS

1 本のピークが得られ, この MS は $M^+ = 596$ であった。

Table-1 Synthesis of (1)

No. ^{a)}	Reactant (mol)					Reaction time (h) [conversion (%) ^{h)}	Total reaction time (h)	Objective distillate					
	b) EA	c) 1-Bu	d) 1-De	e) DCPD	$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ($\times 10^2$)			bp ($^{\circ}\text{C}$ / mmHg)	mp ($^{\circ}\text{C}$)	Yield (%)	Density d_4^{23}	Purity ⁱ⁾ (%)	Mol. wt. ^{j)}
I	0.40	—	—	0.60	0.67	3.0 (100)	6.0	148/7	18.0	46	1.5059	98.5	596
II	0.40	—	—	0.44	0.65	1.5 (98)	3.0	149/7	18.0	61	1.5059	98.5	596
III	—	1.00	—	1.20	0.87 + f) 1.06	4.0 (21) 21.0 (44)	23.0	117/10	—	25	0.9606	97.6	206
IV	—	—	0.50	0.55	0.68 + g) 0.71	4.5 (14) 13.0 (46)	17.0	—	—	—	—	—	—

a) Reaction temperature : 140 $^{\circ}\text{C}$, II, IV ; 130 $^{\circ}\text{C}$, I ; 122~125 $^{\circ}\text{C}$, III

b) 2-(Perfluorooctyl)ethanol c) 1-Butanol d) 1-Decanol e) Dicyclopentadiene

f) Added after 4.5 h g) Added after 5.5 h h) Calculated from peak arias on LC

i) Calculated from peak arias on GC j) From GC-MS

3・2 (1) の酸素酸化

3・2・1 生成物の分析及び測定

(1) 重量増加

反応温度、時間が増すに従って重量は増加する。開放系での実験であることと、(1) の分子量が大きいことから相対的に重量増加は小さく、転化率 (A) の誤差はやや大きくなった。

(2) 過酸化物の定量

過酸化物の生成は (1) の二重結合に隣接する炭素に結合している水素の引き抜きでラジカルが生じ、これが酸素によってペルオキシラジカルになり、更に別の (1) 分子から水素を引き抜いてヒドロペルオキシドが生成することによって考えられる。後に述べるようにペルオキシラジカル同士の反応によるアルキルペルオキシドの生成は反応初期段階では認められず、本滴定法は妥当なものである。転化率 (B) は 10 % 程度までは時間に対してほぼ直線的に増加し、以後勾配は徐々にゆるやかになる。更に反応が進むと極大値に至り以後減少する。これは明らかに生成したヒドロペルオキシドが分解して行くことを示唆している。なお、キシレン希釈系で酸化したものは転化率 (B) は高い値を示し、ヒドロペルオキシドの分解を阻止している。

(3) GC による測定

反応の進行とともに 1-De に対する (1) は減少して行く。Fig.-2 に示す様に一定の傾向が見られた。反応前は (A) の様にメタノール (a), 1-De (b), (1) のみである。反応が開始されると (B) の様に (1) は減少し、小ピーク (c), (d) が発現する。滴定による転化率 10 % 程度までは面積で (c) ≤ (d) であるが、20 % を越えるようになると (c) > (d) となり、ピークは明りょうになる。次に、滴定で得られた生成ヒドロペルオキシド量よりやや過剰の Ph_3P を注入試料に加え加温溶解後同様に測定したところ、転化率約 10 % 以下では (d) は消失し (c) は増加した。10~15 % では (d) はショルダーとなり (c) は増加し、更に進むと (d) は減少するがピークは明りょうに見られ、(c) は増加した。このことから (c) は生成したヒドロペルオキシドの還元による相当するアルコールと考えられた。また、(C') に見られる様に、転化率の進んだものの Ph_3P 処理試料は 26~27 min 後に微細ピークが見られるようになるが帰属は不明である。33, 46 min 後のピークは各々 Ph_3P 、トリフェニルホスフィンオキシドである。

以上のことから生成ヒドロペルオキシドは、GC 測定中に (c) 及び (d) に化学変化していることがわかった。

(4) HPLC による測定

Table-2 Relation between reaction conditions and conversion.

No.	AIBN ^{a)} ($\times 10^2$ mol)	Reaction condition (°C, h)	Conversion (mol %)		Initial rate from B (mol·h ⁻¹)
			A ^{b)}	B ^{c)}	
1	0.5	70, 6.0	3	4.0	0.006
2	0.5	80, 8.0	8	9.1	0.011
3	0.5	90, 3.0	6	8.3	0.028
4	0.5	90, 6.5	23	19.1	
5	0.5	100, 1.0	9	6.2	0.062
6	0.5	100, 2.0	16	13.5	
7	0.5	100, 6.0	51	28.5	
8	0.5	100, 9.0	53	18.6	
9	0.5	110, 0.5	9	5.9	0.118
10	1.0	80, 2.0	1	6.0	0.030
11	1.0	80, 4.0	9	11.5	
12	1.0	80, 8.0	14	16.5	
13	1.0	90, 1.0	4	7.3	0.073
14	1.0	90, 1.5	5	8.1	
15	1.0	90, 2.0	8	12.2	
16	1.0	90, 4.5	15	17.2	
17	1.0	100, 0.5	5	7.5	0.150
18	1.0	100, 1.0	14	12.4	
19	1.0	100, 2.0	22	22.4	
20	1.0	100, 4.0	41	25.9	
21	1.0	110, 0.5	11	12.0	0.240
22	1.0	110, 1.0	20	16.2	
23	1.0	110, 2.5	48	25.0	
24	2.0	60, 9.0	1	6.1	
25	2.0	80, 8.0	11	18.1	
26	2.0	100, 5.0	53	23.3	
27	2.0	110, 2.5	57	25.1	
28	2.0	110, 5.0	foaming	15.5	
29	2.0	120, 1.0	38	24.5	
30 ^{d)}	2.0	100, 7.0	—	25.7	
31 ^{d)}	2.0	120, 4.0	—	39.7	
32 ^{d)}	2.0	120, 8.0	—	49.7	

a) To 1 mol (1), b) From weight increase

c) From titration, d) 50.0 wt% Xylene solution

Fig.-2 GC chart of products.

試料注入後 2.8 から 3.4 min の間は組成の微細な変化によって反転を起こす領域で、それ以後のチャートを図-3 に示す。

反応のごく初期の生成物は (a') のみで、反応の進行に伴って (b'), (c') が発現して来る。酸化反応中生成するヒドロペルオキシラジカルは、ヒドロペルオキシドの生成以外にラジカル同士の安定化による二量化によってアルキルペルオキシドの生成、またはラジカル (1) の二重結合への付加によって二量体、三量体等アルキルペルオキシド結合の導入が考えられる⁵⁾。HPLC からヒドロペルオキシド以外は検出されず、上記二量体、三量体等は無視できる。ただし、neat で反応の進んだ段階 Table-2, No. 23 等では、注入試料 2.0 % (wt/vol) 調製時微量の不溶解分が生じた。キシレン溶媒中で酸化したものは不溶解分はほとんど生じなかった。

(5) GC-MS による測定

GC では前 (3) 項と同様なパターンが得られた。

Fig-3 HPLC chart of products.

MS 測定により (1), (c), (d) 成分の分子量は各々 596, 612, 610 となった。(c) はヒドロペルオキシドの還元によるヒドロキシル基の生成, (d) は脱水によるケトンの生成と考えられた。

各成分のマスマスペクトルは次の様になった。

(X=C₈F₁₇C₂H₄O)

(1) の成分

- 66[(M₁-XC₅H₇)⁺, 80 %],
- 67[(M₁-XC₅H₆)⁺, 70 %],
- 132[(M₁-X-H)⁺, 100 %],
- 133[(M₁-X)⁺, 35 %],
- 117[(M₁-X-2 H-CH₂)⁺, 70 %],
- 118[(M₁-X-H-CH₂)⁺, 5 %],
- 119[(M₁-X-CH₂)⁺, 10 %],
- 528[(M₁-C₅H₆-2 H)⁺, 5 %],
- 529[(M₁-C₅H₆-H)⁺, 10 %],
- 530[(M₁-C₅H₆)⁺, 3 %],
- 596[(M₁)⁺, 10 %]

(c) 成分

- 83[(M₂-XC₅H₆)⁺, 100 %],

- 82[(M₂-XC₅H₇)⁺, 10 %],
 81[(M₂-XC₅H₇-H)⁺, 30 %],
 148[(M₂-X-H)⁺, 20 %],
 149[(M₂-X)⁺, 20 %],
 528[(M₂-C₅H₆O-2 H)⁺, 3 %],
 529[(M₂-C₅H₆O-H)⁺, 3 %],
 612[(M₂)⁺, 3 %]

(d) 成分

- 91[(M₃-XC₄H₆-2 H)⁺, 60 %],
 92[(M₃-XC₄H₆-H)⁺, 40 %],
 117[(M₃-XC₂H₃-3 H)⁺, 80 %],
 118[(M₃-XC₂H₃-2 H)⁺, 90 %],
 119[(M₃-XC₂H₃-H)⁺, 90 %],
 120[(M₃-XC₂H₃)⁺, 10 %],
 146[(M₃-X-H)⁺, 100 %],
 147[(M₃-X)⁺, 50 %],
 516[(M₃-C₅H₄O-CH₂)⁺, 75 %],
 529[(M₃-C₅H₄O-H)⁺, 30 %],
 610[(M₃)⁺, 30 %]

次に、各成分の開裂とその順位を示す。いずれも2~6位の炭素で構成される5員環は安定であり、(c)、(d)のペンダント基は共鳴安定化されているとみられる。

(6) IR による測定

酸化反応のごく初期の段階ではスペクトルの変化はほとんどみられない。反応の進んだ段階、Table-2, No. 23 では3350 cm⁻¹のOHによる吸収と、C=Oに起因する1710 cm⁻¹を中心とするブロードな吸収が明りょうに観測される。その他の吸収は反応前とほとんど変わらない。

3.2.2 ヒドロペルオキシド生成の活性化エネルギー
 HPLC 及び GC 測定の結果から転化率(B)はほぼ10%以下ならば、酸化反応による生成物はヒドロペルオキシドのみと見なせる。Table-2の単位は時間当たりの転化率(B)を温度の逆数に対してプロットしたものがFig.-4である。直線関係が得られ活性化エネルギーは20.6 kcal・mol⁻¹となった。

4 考 察

4.1 (1)の合成

2-(ペルフルオロオクチル)エタノールを用いたものは、炭化水素系のアルコールを用いたものに比べて反応

—○— AIBN 1.0×10⁻² mol/mol (1), neat

—△— AIBN 0.5×10⁻² mol/mol (1), neat

Fig.-4 Arrhenius' plot of hydroperoxide formation

が著しく速い。これはR₁の効果によってヒドロキシル基の酸性度が大きくなるためと考えられる。

4.2 酸素酸化反応の要素

本酸化反応は次の要素から成るものと考えられる。

ただし、Iは触媒 AIBN、R₁・はその分解ラジカル、R₁Hは(1)を表し、R₁・は水素引き抜きで生じたラジカルを表す。

R₁O O・のR₁H中の二重結合部への付加、R₁O O・の二量化による安定化も考えられるが、HPLCの結果から反応初期段階ではいずれも無視できる。

ごく初期においては式(3)、(4)よりR₁O O Hの生成量は時間に比例して増加する。次の段階で式(5)~(9)によりR₁O O H、R₁O O・、R₁O・は減少して行き、R₁O=、R₁O Hが生成してくる。更に、式(4)の速度は低下して行くためR₁O O H量は時間に対して最大値を持つに至る。

また、R₁・は次の様な共鳴安定化が考えられる。

これらのラジカルはヒドロペルオキシル基を形成する部位となり、相当するアルコール、ケトンとなる。従っ

て、上記化合物は異性体の混合物となっているものと考えられる。

5 総 括

触媒 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ の存在下、2-(ペルフルオロオクチル)エタノールと DCPD の反応による (1) の合成は直鎖炭化水素系アルコールを原料とするものに比べて著しく反応が速いことが明らかになった。

酸素酸化に関しては、(1) のアリル位の炭化に結合する水素の引き抜きでラジカルが生じ、更に酸素により過酸化ラジカルになる。この過酸化ラジカルは別の (1) 分子の同位置の水素引き抜きでヒドロペルオキシドになり、この機構が連鎖的に進行する。生成ヒドロペルオキ

シドは相当するアルコール、ケトンに転じて行く。過酸化ラジカルの (1) の二重結合への付加、過酸化ラジカル同士による安定化は起こらず、シクロペンテンの酸化とは明らかに異なる挙動を示した⁵⁾。

最後に、本研究に対して御助言、御協力を戴いた東京都立工業技術センター普及指導部長 西脇 徹博士、有機化学部長 鈴木 勇氏、主任研究員 二宮 淳行氏、同碓井 正雄氏、その他有機化学部の方々に深謝申し上げます。

(平成 5 年 (1993 年) 2 月 18 日受理)

文 献

- 1 a) 浮橋 寛, 林 孝雄, 有合化, 31, 509 (1973)
- 1 b) 石川延男, 油化学, 26, 613 (1973)
- 2) 小山利一, 里川孝臣, 有合化, 31, 518 (1973)
- 3 a) P.D. Bartlett, A. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 6 (1946)
- 3 b) H.A. Bruson, T.W. Riener, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 8 (1946)
- 4) R.W. Mair, A.J. Graupner, *Anal. Chem.*, 36, 194 (1964)
- 5 a) D.E.V. Sickle, F.R. Mayo, R.M. Arluck, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 4832 (1965)
- 5 b) D.E.V. Sickle, F.R. Mayo, R.M. Arluck, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 4824 (1965)