

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO	
RAD: 10-95278- -5	FECHA: 2012-11-20 15:46:28
DEP: 2020 DIRECCION DE NUEVAS CREACIONES	EVE: 378 FASE NACIONAL INCLUIDO CAPITULO I
TRA: 11 PCT-PATENTE DE INVENCION CAPITULOS I Y II	FOLIOS: 11
ACT: 519 PRESENTACION	

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES

2020
Bogotá, D.C.,

Abogado(a)/Señor(a)
ALVARO CORREA ORDÓÑEZ
alvaro.correa@bakermckenzie.com

Asunto: Radicación: 10-95278- -5
Trámite: 11
Evento: 378
Actuación: 519
Oficio: 21351
Folios: 11

Patente de Invención	X			Patente de Modelo de Utilidad	
Vía Nacional					
Vía PCT (Fase Nacional)	X	Capítulo I	X	Capítulo II	
No. Solicitud Internacional	PCT/US2009/032584				
Fecha de Presentación Internacional	30/01/2009				

Como resultado del Examen de Fondo realizado, con fundamento en el Artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se comunica:

1. Documentos estudiados

Descripción:	Folios 237 a 653	04/Agosto/2010
Reivindicaciones:	Folios 654 a 692	04/Agosto/2010
Prioridad:	US 61/063,789	06/Febrero/2008
	US 61/043,428	09/Abril/2008

2. Análisis de la Prioridad

Se acepta la reivindicación de Prioridad porque esta solicitud fue presentada dentro del plazo establecido (Art. 9 D 486) y su contenido técnico corresponde con el de la prioridad reivindicada.

3. Objeto de la invención

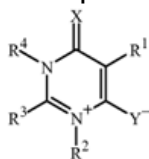
De acuerdo con lo establecido en el numeral 1.2.2.2 del capítulo primero del Título 10 de la Circular Única para efectos del examen de patentabilidad, se tendrá en cuenta la tasa pagada por el solicitante al momento de comenzar el examen para las reivindicaciones adicionales; esto es que cuando la solicitud contenga más de diez (10) reivindicaciones y no se haya pagado la tasa complementaria, sólo se estudiarán las cubiertas por la tasa pagada.

Para el caso de la presente solicitud, al verificar la tasa pagada, todo el capítulo reivindicatorio presentado se tendrá en cuenta para realizar el examen de patentabilidad.

Título de la solicitud: “Compuestos mesoionicos de pirimidinio para el control de plagas de invertebrados” (modificado en el folio 707).

El problema planteado en esta solicitud es la necesidad de desarrollar fungicidas que puedan tener mejor desempeño, sean mas fáciles de utilizar y un menor costo.

Para resolver este problema técnico la solicitud en estudio proporciona un compuesto



de la fórmula (I) donde los radicales están debidamente definidos (Fls. 165 – 178) como fungicidas.

El objeto de la presente Solicitud se relaciona con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP): A 01 N 43/54 // C 07 D 239/54 // 401/6 // 417/6 // 471/04 // 487/4 // 498/4 // 513/4.

4. De la Solicitud de Patente

Reivindicaciones (Art 30 D 486, Art 22 PCT)

En las reivindicaciones 1, 2, 5 – 7, 10, 12 – 14, 16, 18 menciona la expresión: “opcionalmente” precediendo una característica por lo tanto no es concisa, porque hace opcional a las características y no permite delimitar el alcance de la reivindicación.

En las reivindicaciones 1 – 3, 8, 9 – 14 se menciona la expresión “o” que es disyuntiva, lo que quiere decir que es alternativo escoger uno u otro significado de los sustituyentes, por lo tanto se estaría hablando de compuestos diferentes.

La reivindicación 1 no es concisa, porque presenta una excesiva complejidad puesto que cada uno de los radicales abarca una cantidad excesiva de definiciones de las cuales no existe una gran proporción que muestre actividad, lo cual dificulta determinar la extensión del objeto que se busca proteger.

La reivindicación 18 hace referencia a una composición pero no se mencionan los componentes y las proporciones de los mismos, por lo tanto se sugiere mencionar cuales son los componentes y sus proporciones. Además no se encuentra debidamente sustentada puesto que en las realizaciones preferidas no se menciona la actividad de dichas composiciones con sus respectivas proporciones.

5. Unidad de invención (Art 25 D 486)

Teniendo en cuenta que el objeto de invención esta definido por el derivado de aminobenzamida de fórmula I, como ingrediente activo, después de una comparación con el estado del arte se encontró que dicha fórmula no se puede considerar el elemento unificador que relaciona las modalidades de la invención, puesto que el compuesto de formula I está divulgado en el documento D1 (Col. 1). Por lo tanto el concepto común no es inventivo y no se cumple el requisito de unidad de invención.

De tal manera que se encuentran al menos 8 grupos inventivos debido a las diferencias estructurales que generaría el radical R¹ que presenta más amplios grupos de sustituyentes.

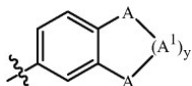
Los Grupos Inventivos están definidos por las siguientes características **esenciales**:

1° Compuestos de fórmula (I) en los cuales $R^1 = H$, halógeno, alquilo C_1-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , alqueno C_2-C_6 , entre otros (reivindicaciones 1 – 7, 8)

2° Compuestos de fórmula (I) en los cuales $R^1 =$ cicloalquilo C_3-C_7 , cicloalquiloalquilo C_4-C_8 , cicloalqueno C_5-C_7 , cada uno sustituido por halógeno, alquilo C_1-C_2 , ciclopropilo, entre otros (reivindicaciones 1 – 7)

3° Compuestos de fórmula (I) en los cuales $R^1 =$ fenilo, naftalenilo, (reivindicaciones 1 – 7)

4° Compuestos de fórmula (I) en los cuales $R^1 =$ fenilo, anillo heteroaromático de 5 ó 6 miembros, sustituido con 1 a 3 sustituyentes, seleccionados de halógeno, ciano, nitro, alquilo C_1-C_4 , entre otros, sustituido con GQ^1 , con Q^2 , LQ^1 (reivindicaciones 1 – 7, 9, 10, 12, 13).

5° Compuestos de fórmula (I) en los cuales $R^1 =$  (reivindicaciones 1 - 7)

6° Compuestos de fórmula (I) en los cuales $R^1 = C(X1)R^{18}$, $C(=NOR^{23})R^{18}$, $C(O)NR^{16}R^{18a}$, $C(=NNR^{20a}R^{23})R^{18}$, $C(=NNR^{20a}C(O)R^{23a})R^{18}$, $C(=NNR^{20a}C(O)NR^{20a}R^{23})R^{18}$ entre otros (reivindicaciones 1 – 7, 11).

7° Compuestos de fórmula (I) en los cuales $R^1 =$ un sistema anular bicíclico heteroaromático de 8 a 10 miembros, sustituido con hasta 3 sustituyentes, seleccionados de halógeno, ciano, nitro, alquilo C_1-C_4 , entre otros (reivindicaciones 1 – 7).

8° composición que comprende el compuesto de fórmula 1 y un compuesto biológicamente activo, entre otros (reivindicaciones 18 – 20)

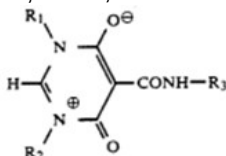
Se sugiere presentar las solicitudes divisionales que considere necesarias, ó limitar la solicitud inicial a una sola invención, eliminando de ella las otras invenciones.

6. Determinación del Estado de la Técnica

El Estado de la Técnica se determinó con base en la Fecha de Presentación de la Solicitud de Prioridad, Enero 22 de 2008 y se encontraron los siguientes documentos que anticipan el objeto de esta solicitud:

Ítem	Documento	Título	Fecha de Publicación*
D1	US5089501	Anthelmintics	18/febrero/1992
D2	Böttcher. et Al, Journal of Organic Chemistry, vol 50, no 25. pages 5050-5055,	Magnetic Circular Dichroism of Cyclic π -Electron Systems. 27.I Mesoionic Compounds	1981

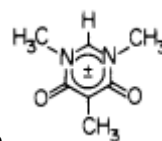
El documento D1 ^[1] divulga (Col. 1; Col. 2, líneas 1 – 20) betaina 1,3-disustituido 5-arilcarbamoil-4(6)-oxo-



6(4)-oxidopirimidina de fórmula I
 R_3 ; R_1 y R_2 están definidos.

con actividad antihelmíntica, donde los sustituyentes,

El documento D2 divulga (Fls. 719 y 723, Pág. 5050 y 5055) una serie de heterociclos mesoiónicos

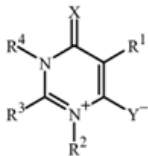


derivados de $(4n+2)$ -electrones entre los que se encuentra el compuesto

[1] http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=US&NR=5089501A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19920218&DB=EPODOC&locale=en_EP

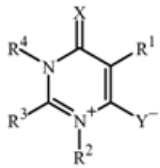
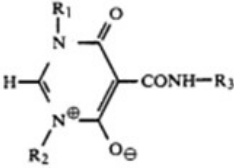
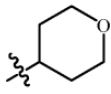
7 . Examen de Patentabilidad (Art 14 D486)

Novedad (Art 16 D486)



La **reivindicación 1** consiste en un compuesto de fórmula 1 , donde los sustituyentes R¹, R², R³, R⁴, Y⁻, X están debidamente definidos (Fls. 654 – 670).

Comparación de las características técnicas esenciales, con las del Estado de la Técnica:

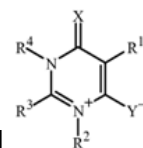
Características esenciales	D1
 Compuesto fórmula 1	Compuesto de fórmula I 
X: O ó S	O
Y: O ó S	O
R ¹ : C(X1)R ¹⁸ , C(=NOR ²³)R ¹⁸ , C(O)NR ¹⁶ R ^{18a} , C(=NNR ^{20a} R ²³)R ¹⁸ , C(=NNR ^{20a} C(O)R ^{23a})R ¹⁸ , C(=NNR ^{20a} C(O)NR ^{20a} R ²³)R ¹⁸ entre otros; donde R ¹⁶ :H, alquilo C ₁ -C ₄ y R ^{18a} es fenilo o anillo heteroaromático de 5 a 6 miembros	-CONH-R ₃ , donde R ₃ es sin sustituir, monosustituido o polisustituido fenil, befenil, o fenoxifenil, los sustituyentes seleccionados de halógeno, ciano, alquil C ₁ -C ₃ , entre otros
R ² : CR ⁵ R ⁶ Q ó  , donde R ⁵ es H, F, Cl, ciano o alquilo C ₁ -C ₄ ; R ⁶ es H, F, Cl o CH ₃	R ₂ : alquilo C ₁ -C ₆ , alilo, cicloalquil C ₃ -C ₆ o fenil
R ³ :H, alquilo C ₁ -C ₆ , haloalquilo C ₁ -C ₆ , alqueno C ₂ -C ₆ , entre otros, cicloalquilo C ₃ -C ₆ o cicloalquilalquilo C ₄ -C ₇ , sustituido con halogeno, ciclopropilo, entre otros	H
R ⁴ : alquilo C ₁ -C ₆ , haloalquilo C ₁ -C ₆ , alqueno C ₂ -C ₆ , entre otros, cicloalquilo C ₃ -C ₆ o cicloalquilalquilo C ₄ -C ₇ , sustituido con halogeno, ciclopropilo, entre otros	R ₁ : alquilo C ₁ -C ₆ , alilo, cicloalquil C ₃ -C ₆ o fenil
(d) que cuando R ³ es H, R ² y R ⁴ son ambos ciclohexilo, X es O y Y es O, entonces R ¹ es diferente de CH ₃ .	Se cumple que al ser R ₃ :H, entonces el significado de R ₁ y R ₂ incluye cicloalquil C ₃ -C ₆

Teniendo en cuenta el grupo inventivo 6º que se encuentra conformado por los compuestos donde R¹ es C(X1)R¹⁸, C(=NOR²³)R¹⁸, C(O)NR¹⁶R^{18a}, C(=NNR^{20a}R²³)R¹⁸, C(=NNR^{20a}C(O)R^{23a})R¹⁸, entre otros es posible concluir que las características **esenciales** del compuesto de la reivindicación 1 habían sido divulgadas previamente en D1 porque:

De acuerdo con la tabla anterior donde se comparan las características técnicas de la reivindicación 1 con la anterioridad D1, se concluye que el compuesto de fórmula (I) descrito en la reivindicación 1, ya era conocido en el estado de la técnica como se evidencia con la anterioridad encontrada.

En consecuencia, la reivindicación 1 carece de novedad, según lo divulgado en el documento D1.

Nivel Inventivo (Art18 D486)



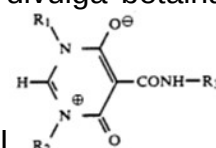
La **reivindicación 2** consiste en un compuesto de fórmula 1, donde los sustituyentes R^1, R^2, R^3, R^4, Y, X están debidamente definidos (Fls. 670 – 675).

Comparación de las características técnicas esenciales, con las del Estado de la Técnica:

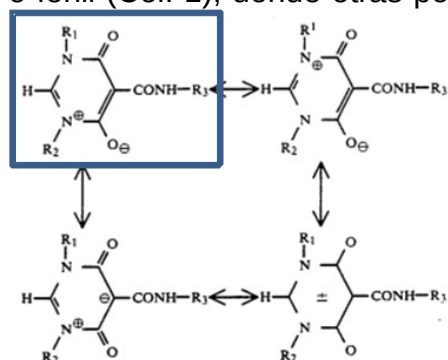
Características esenciales	D1
Compuesto fórmula 1	Compuesto de fórmula I
X: O	O
Y: O	O
R^1 : $C(X1)R^{18}$, $C(=NOR^{23})R^{18}$, $C(O)NR^{16}R^{18a}$, $C(=NNR^{20a}R^{23})R^{18}$, $C(=NNR^{20a}C(O)R^{23a})R^{18}$, $C(=NNR^{20a}C(O)NR^{20a}R^{23})R^{18}$ entre otros; donde R^{16} : H, alquilo C_1-C_4 y R^{18a} es fenilo o anillo heteroaromático de 5 a 6 miembros	$-CONH-R_3$, donde R_3 es sin sustituir, monosustituido o polisustituido o fenil, befenil, o fenoxifenil, los sustituyentes seleccionados de halógeno, ciano, alquil C_1-C_3 , entre otros
R^2 : CR^5R^6Q , donde R^5 es H, F, Cl, ciano o alquilo C_1-C_4 ; R^6 es H, F, Cl o CH_3	R_2 : alquilo C_1-C_6 , alilo, cicloalquil C_3-C_6 o fenil
R^3 : H, alquilo C_1-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , alquenilo C_2-C_6 , entre otros, cicloalquilo C_3-C_6 o cicloalquilalquilo C_4-C_7 , sustituido con halogeno, ciclopropilo, entre otros	H
R^4 : alquilo C_1-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , alquenilo C_2-C_6 , entre otros, cicloalquilo C_3-C_6 o cicloalquilalquilo C_4-C_7 , sustituido con halogeno, ciclopropilo, entre otros	R_1 : alquilo C_1-C_6 , alilo, cicloalquil C_3-C_6 o fenil
(d) que cuando R^3 es H, R^2 y R^4 son ambos ciclohexilo, X es O y Y es O, entonces R^1 es diferente de CH_3 .	Se cumple que al ser R_3 : H, entonces el significado de R_1 y R_2 incluye cicloalquil C_3-C_6

Para cuando el radical R^3 del compuesto de fórmula (I) es diferente de hidrogeno.

Teniendo en cuenta el grupo inventivo 6º que se encuentra conformado por los compuestos donde R^1 es $C(X1)R^{18}$, $C(=NOR^{23})R^{18}$, $C(O)NR^{16}R^{18a}$, $C(=NNR^{20a}R^{23})R^{18}$, $C(=NNR^{20a}C(O)R^{23a})R^{18}$, entre otros, es posible concluir que el documento del estado de la técnica cercano a la invención corresponde al documento D1, que divulga betaina



1,3-disustituido 5-arilcarbamoil-4(6)-oxo-6(4)-oxidopirimidina de fórmula I con actividad antihelmíntica, donde los sustituyentes, R_3 representa fenil, befenil, o fenoxifenil sin sustituir, monosustituido o polisustituido y los sustituyentes seleccionados de halógeno, ciano, alquil C_1-C_3 , entre otros; R_1 y R_2 : alquilo C_1-C_6 , alilo, cicloalquil C_3-C_6 o fenil (Col. 1), donde otras posibles formulas estructurales isoelectronicas pueden ser:



(Col. 2, líneas 1 – 20).

La diferencia entre la invención, definida en la reivindicación 1 y el compuesto del documento D1 consiste en que R³ siempre es H, mientras que en la solicitud presenta mas significados, tales como alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, entre otros.

El efecto que lograría las diferencias antes mencionada en el compuesto de fórmula I de la reivindicación 1, en cuanto a su acción como fungicida, no puede ser determinado toda vez que no existe alguna evidencia que indique que dichas diferencias estructurales, otorgan al compuesto ahora reivindicado una ventaja técnica sobre los compuestos ya conocidos en la anterioridad D1.

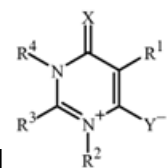
Por lo tanto, el problema técnico objetivo a resolver consiste en plantear una alternativa a los compuestos de fórmula I conocidos según D1 para que sea más eficiente su actividad como fungicida.

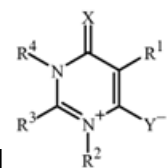
Teniendo en cuenta lo expuesto anteriormente, la personas de nivel medio versada en la materia derivara de manera obvia los compuestos descritos en la reivindicación 1 de la presente invención a partir de las enseñanzas del documento D1 toda vez que las diferencias se limitan a variaciones en uno de los sustituyentes, sin que ese hecho confiera una mayor acción como fungicidas.

Puesto que las reivindicaciones dependientes 3 – 7 y 11 no mencionan características inventivas adicionales, tampoco pueden ser consideradas inventivas.

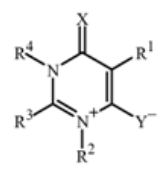
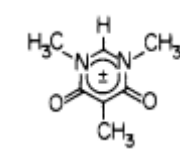
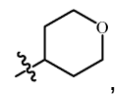
Conclusión:

La reivindicación 2 – 7 y 11 cumple el requisito de novedad (Art. 16), pero no cumplen con el requisito de nivel inventivo (Art. 18).



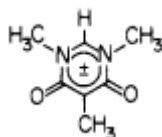
La **reivindicación 1** consiste en un compuesto de fórmula 1 , donde los sustituyentes R¹, R², R³, R⁴, Y⁻, X están debidamente definidos (Fls. 654 – 670).

Comparación de las características técnicas esenciales, con las del Estado de la Técnica:

Características esenciales	D2
 Compuesto fórmula 1	
X: O ó S	O
Y: O ó S	O
R ¹ : H, halógeno, alquilo C ₁ -C ₆ , haloalquilo C ₁ -C ₆ , alquenilo C ₂ -C ₆ , entre otros	-CH ₃
R²: CR⁵R⁶Q ó  , donde R⁵ es <u>H</u>, F, Cl, ciano o alquilo C₁-C₄; R⁶ es <u>H</u>, F, Cl o CH₃	-CH ₃
R ³ :H, alquilo C ₁ -C ₆ , haloalquilo C ₁ -C ₆ , alquenilo C ₂ -C ₆ , entre otros, cicloalquilo C ₃ -C ₆ o cicloalquilalquilo C ₄ -C ₇ , sustituido con halogeno, ciclopropilo, entre otros	H
R ⁴ : alquilo C ₁ -C ₆ , haloalquilo C ₁ -C ₆ , alquenilo C ₂ -C ₆ , entre otros, cicloalquilo C ₃ -C ₆ o cicloalquilalquilo C ₄ -C ₇ , sustituido con	-CH ₃

halogeno, ciclopropilo, entre otros	
(d) que cuando R ³ es H, R ² y R ⁴ son ambos ciclohexilo, X es O y Y es O, entonces R ¹ es diferente de CH ₃ .	No se menciona

Teniendo en cuenta el grupo inventivo 1º que se encuentra conformado por los compuestos donde R¹ es H, halógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, entre otros, es posible concluir que el documento del estado de la técnica cercano a la invención corresponde al documento D2, que divulga una serie de heterociclos mesoiónicos derivados de (4n+2)-electrones entre los que se encuentra el compuesto



(Fis. 719 y 723, Págs. 5050 y 5055).

La diferencia entre la invención, definida en la reivindicación 1 y el compuesto del documento D1 consiste en la exclusión del literal (d) cuando R³ es H, R² y R⁴ son ambos ciclohexilo, X es O y Y es O, entonces R¹ es diferente de CH₃, mientras que en el documento D3 R¹, R² y R⁴ siempre representan CH₃.

El efecto que lograría las diferencias antes mencionada en el compuesto de fórmula I de la reivindicación 1, en cuanto a su acción como fungicida, no puede ser determinado toda vez que no existe alguna evidencia que indique que dichas diferencias estructurales y la exclusión del literal (d), otorgan al compuesto ahora reivindicado una ventaja técnica sobre los compuestos ya conocidos en la anterioridad D2.

Por lo tanto, el problema técnico objetivo a resolver consiste en plantear una alternativa a los compuestos de fórmula I conocidos según D2 para que sea más eficiente su actividad como fungicida.

Teniendo en cuenta lo expuesto anteriormente, la personas de nivel medio versada en la materia derivara de manera obvia los compuestos descritos en la reivindicación 1 de la presente invención a partir de las enseñanzas del documento D2 toda vez que las diferencias se limitan a variaciones en uno de los sustituyentes y limitación de estos, sin que ese hecho confiera una mayor acción como fungicidas.

Puesto que las reivindicaciones dependientes 2 – 8 no mencionan características inventivas adicionales, tampoco pueden ser consideradas inventivas.

Conclusión:

Las reivindicaciones 2 – 8 cumplen el requisito de novedad (Art. 16), pero no cumplen con el requisito de nivel inventivo (Art. 18).

8. Conclusión

Los requisitos de Patentabilidad de la presente Solicitud están afectados así:

Ítem	Documento	Reivindicaciones afectadas	Requisito que afecta
D1	US5089501	1 / 2 – 7 y 11	Novedad / Nivel Inventivo
D3	Böttcher. et Al, Journal of Organic Chemistry, vol 50,no 25. pages 5050-5055,	2 – 8	Nivel Inventivo

En cumplimiento del artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le indica que debe dar respuesta dentro del término de sesenta (60) días contados a partir de la fecha de notificación de la presente comunicación. En caso de no dar respuesta al presente requerimiento, o si a pesar de la respuesta subsistieran los impedimentos para la concesión, se denegará la patente.

Se invita al solicitante se sirva indicar, si así lo considera, su renuncia al término faltante de sesenta (60) días para dar respuesta a este requerimiento y presentarla por escrito.

Finalmente, se le recuerda al solicitante que si como respuesta a este requerimiento llegara a modificar el capítulo reivindicatorio y éste contenga más de diez (10) reivindicaciones, no pagará la tasa de modificación voluntaria pero sí la correspondiente al pago por reivindicación adicional.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No. 10 de 2001.



JOSÉ LUIS SALAZAR LÓPEZ
Director de Nuevas Creaciones (c)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista, de fecha 2012-11-27

Elaboró: Mayra Alejandra Quintero
Revisó: Gloria Jacqueline Alfonso Rozo

(*E*)-*m*-Nitrostyryl vinyl sulfone (4n): mp 117–118 °C (from ethanol); IR (KBr) 1130, 1305, 1365, and 1540 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3) δ 5.9–7.3 (5 H, m) and 7.4–8.5 (4 H, m); MS, m/z 239 (M^+); HRMS, m/z 239.0256 ($\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{NS}$ requires 239.0252).

(*E,E*)-1-Phenyl-4-(*p*-tolyl)-1,3-butadiene (5a): mp 152–153 °C (lit.²² mp 155–156 °C); IR (KBr) 3030, 2920, 995, 805, 750, and 690 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3) δ 2.30 (3 H, s), 6.3–6.8 (4 H, m), and 6.9–7.6 (9 H, m); MS, m/z 220 (M^+).

(*E,E*)-1,4-Diphenyl-1,3-butadiene (5b): mp 148–149 °C (from ethanol, lit.²³ mp 149.7 °C); IR (KBr) 3010, 1490, 1440, 990, 740, and 690 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3) δ 6.1–6.8 (4 H, m) and 6.9–7.4 (10 H, m); MS, m/z 206 (M^+).

(*E,E*)-1-(*p*-Chlorophenyl)-4-phenyl-1,3-butadiene (5c): mp 161–162 °C (from ethanol, lit.²² mp 161 °C); IR (KBr) 3010, 1480, 1090, 980, 840, 745, and 685 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3) δ 6.6–6.9 (4 H, m) and 7.0–7.6 (9 H, m); MS, m/z 240 and 242 (M^+).

(*E,E*)-1-(*m*-Nitrophenyl)-4-phenyl-1,3-butadiene (5d): mp 142–143 °C (from ethanol; lit.²⁴ mp 146 °C); IR (KBr) 3020, 1535, 1350, 990, 755, 735, and 690 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3) δ 6.5–6.9 (4 H, m) and 7.0–8.4 (9 H, m); MS, m/z 251 (M^+).

(*E,E*)-1-(*p*-Chlorophenyl)-4-(*p*-methylphenyl)-1,3-butadiene (5e): mp 206–207 °C (from benzene); IR (KBr) 3020, 1490, 995, 990, 850, and 800 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3) δ 2.30 (3 H, s), 6.3–6.8 (4 H, m), and 6.9–7.6 (8 H, m); MS, m/z 254 and 256 (M^+). Anal. Calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{Cl}$: C, 80.15; H, 5.94. Found: C, 80.12; H, 5.91.

(*E,E*)-1,4-Bis(*p*-chlorophenyl)-1,3-butadiene (5f): mp 201–202 °C (from benzene); IR (KBr) 3020, 1490, 1400, 1095, 1000, 855, and 800 cm^{-1} ; ^1H NMR (C_6D_6) δ 6.0–6.8 (2 H, m) and 6.9–7.5 (10 H, m); MS, m/z 274, 276, and 278 (M^+). Anal. Calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Cl}_2$: C, 69.83; H, 4.40. Found: C, 69.80; H, 4.38.

(22) Leznoff, C. C. *Can. J. Chem.* 1970, 48, 1842.

(23) Corson, B. B. "Organic Syntheses"; Wiley: New York, 1943; Collect. Vol. II, p 228.

(24) Bergmann, F.; Schapiro, D. *J. Org. Chem.* 1947, 12, 57.

(*E*)-4-Chloro-1-phenyl-1-octene (12a): IR (neat) 3025, 2925, 2860, 1595, 1490, 1450, 965, 745, and 690 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3) δ 0.8–2.0 (9 H, m), 2.2–2.7 (2 H, m), 3.3–3.9 (1 H, m), and 6.0–7.5 (7 H, m); MS, m/z 222 and 224 (M^+); HRMS, m/z 222.1157 ($\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{Cl}$ requires 222.1175).

(*E*)-4-Chloro-1-phenyl-1-nonene (12b): IR (neat) 3025, 2950, 2925, 2850, 1595, 1490, 1450, 965, 790, 760, and 690 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3) δ 0.7–2.0 (11 H, m), 2.3–2.7 (2 H, m), 3.3–4.0 (1 H, m), and 5.9–7.4 (7 H, m); MS, m/z 236 and 238 (M^+); HRMS, m/z 236.1325 ($\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{Cl}$ requires 236.1332).

(*E*)-4-Chloro-1-phenyl-1-decene (12c): IR (neat) 3020, 2940, 2920, 2850, 1490, 1450, 1375, 960, 740, and 690 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3) δ 0.7–2.0 (13 H, m), 2.4–2.7 (2 H, m), 3.6–4.2 (1 H, m), and 6.2–7.4 (7 H, m); MS, m/z 250 and 252 (M^+); HRMS, m/z 250.1420 ($\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{Cl}$ requires 250.1488).

(*E*)-4-Chloro-4-cyclohexyl-1-phenyl-1-butene (12d): IR (neat) 3060, 3040, 2920, 2850, 1593, 1490, 1445, 960, 740, and 695 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3) δ 0.8–2.1 (11 H, m), 2.3–2.8 (2 H, m), 3.5–4.1 (1 H, m), and 6.1–7.5 (7 H, m); MS, m/z 248 and 250 (M^+); HRMS, m/z 248.1283 ($\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{Cl}$ requires 248.1332).

Registry No. 2a, 52147-97-4; 2e, 98821-28-4; 2f, 52147-98-5; 2g, 98821-29-5; 2l, 6608-47-5; 3a, 98821-15-9; 3b, 68667-91-4; 3c, 98821-16-0; 3d, 98821-17-1; 3e, 98821-18-2; 3f, 98821-19-3; 3g, 98821-20-6; 3h, 98821-21-7; 3i, 98821-22-8; 3j, 98821-23-9; 3k, 98821-24-0; 3l, 98821-25-1; 3m, 98821-26-2; 3n, 98821-27-3; 4a, 98821-30-8; 4b, 65350-60-9; 4c, 98821-31-9; 4d, 98821-32-0; 4g, 98821-33-1; 4h, 98821-34-2; 4i, 98821-35-3; 4j, 98821-36-4; 4k, 98821-37-5; 4l, 98821-38-6; 4m, 98821-39-7; 4n, 98821-40-0; 5a, 37985-11-8; 5b, 538-81-8; 5c, 37985-13-0; 5d, 57668-32-3; 5e, 98821-41-1; 5f, 88539-06-4; 12a, 98821-42-2; 12b, 98821-43-3; 12c, 98821-44-4; 12d, 98821-45-5; *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$, 622-97-9; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$, 100-42-5; *p*- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$, 1073-67-2; *m*- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$, 586-39-0; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$, 592-41-6; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$, 592-76-7; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}_2$, 111-66-0; *c*- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}=\text{CH}_2$, 695-12-5.

Magnetic Circular Dichroism of Cyclic π -Electron Systems. 27.¹ Mesoionic Compounds

Andreas Böttcher, Gerhard Raabe, and Josef Michl*

Department of Chemistry, University of Utah, Salt Lake City, Utah 84112

Received June 11, 1985

Magnetic circular dichroism of a series of mesoionic heterocycles derived from a $(4n + 2)$ -electron perimeter has been measured and calculated. The spectra permit an identification of L_1 and L_2 bands. The observed MCD signs agree with simple qualitative arguments based on the perimeter model.

Absolute signs of low-energy $\pi\pi^*$ transitions in the magnetic circular dichroism (MCD) spectra of cyclic π -electron systems formally derived from $(4n + 2)$ -electron perimeters are frequently very sensitive to the details of molecular structure, such as the nature and position of substituents and heteroatoms. These signs are usually readily predictable from the knowledge of the perturbations which convert the parent $(4n + 2)$ -electron perimeter into the molecule in question.² The predictions can be semiquantitative, based on explicit MO calculations, typically of the PPP or INDO/S variety, or qualitative, based on the perimeter model, which requires only the knowledge of the relative size of the gaps between the two highest

occupied molecular orbitals (ΔHOMO) and between the two lowest unoccupied MO's (ΔLUMO) derived from the perimeter. The relative size may be obvious by inspection, using the PMO theory. In particularly complicated cases, it may have to be obtained from a calculation. The simplicity of the perimeter model is appealing not only for facile predictions of MCD signs but also for providing physical insight into the origin of the signs obtained using computer programs. Perhaps equally important is its contribution to the organization of knowledge concerning UV and MCD spectra of large classes of compounds which may appear widely dissimilar at first sight.

Since the perimeter model is based on perturbation theory, it is interesting to ask how strong a perturbation is needed before the model fails to account for the observed MCD signs. From this point of view, mesoionic compounds³ represent a challenging test case. The electronic

(1) Part 26: Plummer, B. F.; Michl, J. *J. Org. Chem.* 1982, 47, 1233.

(2) Michl, J. *Tetrahedron* 1984, 40, 3845; *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 6801, 6812, 6819.

structure of these compounds is nonclassical in that they have to be written as hybrids of several charge-separated or long-bond valence-bond formulas. Although compounds such as 1A, 2A, and 3 (Chart I) clearly contain an array of parallel 2p orbitals with cyclic π overlap, like their respective parent 6 π -electron perimeters $C_5H_5^-$, C_6H_6 , and $C_{10}H_{10}$, the series of strong perturbations needed for their formal derivation from a perimeter, $1a \rightarrow 1b \rightarrow 1c \rightarrow 1d \rightarrow 1A$, $2a \rightarrow 2b \rightarrow 2c \rightarrow 2A$, $3a \rightarrow 3b \rightarrow 3c \rightarrow 3d \rightarrow 3e \rightarrow 3$, is such that an extensive debate has been underway for some time as to whether it is useful to classify sydnones and other $(4n+2)\pi$ -electron cyclic mesoionic compounds as aromatic at all.⁴⁻⁶ Certainly, the distribution of electronic density and bond orders in the ground state of 1 is far less even than in $C_5H_5^-$, and although this may be less so in the various $\pi\pi^*$ excited states of the system, there is a strong temptation to describe its ground-state electronic structure in terms of only weakly interacting subunits.

We shall see in the following that even these distant relatives of the parent $(4n+2)$ -electron perimeters obey the simple rules for MCD signs of a perturbed perimeter. This is quite remarkable and is undoubtedly due to the circumstance that nodal properties of the perimeter MO's, which are ultimately responsible for the MCD signs, are almost impossible to change substantially, even by the strongest of perturbations. On the other hand, we have found that the standard semiempirical methods, PPP and INDO/S, do rather poorly in accounting for the UV and MCD spectra.

UV spectra of alkylsydnones are characterized by an intense ($\log \epsilon \sim 4$) absorption band near $34\,000\text{ cm}^{-1}$ (290 nm).⁷ This band exhibits a negative solvatochromic effect⁸ (increased solvent polarity induces a hypsochromic shift) and has been assigned to a $\pi\pi^*$ transition.⁹ UV spectra of 4,6-dioxo-1,3-diazines show bands near $29\,000\text{ cm}^{-1}$ (350 nm ; $\log \epsilon \sim 3$) and $38\,000\text{ cm}^{-1}$ (260 nm ; $\log \epsilon \sim 4$).³ MCD spectra of mesoionic compounds do not appear to have been investigated prior to this work.

Experimental Section

Samples. Published synthetic procedures (1A,¹⁰ 1B,¹¹ 1C,¹²

(3) Ollis, W. D.; Stanforth, S. P.; Ramsden, C. A. *Tetrahedron* 1985, 41, 2239 and references cited therein. Friedrichsen, W.; Kappe, Th.; Böttcher, A. *Heterocycles* 1982, 19, 1083.

(4) Hašek, J.; Obrda, J.; Huml, K.; Nešpůrek, S.; Chojnacki, H.; Šorm, M. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1978, B34, 2756. Hašek, J.; Obrda, J.; Huml, K.; Nešpůrek, S.; Šorm, M. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1979, B35, 2449. King, T. J.; Preston, P. N.; Suffolk, J. S.; Turnbull, K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1979, 1751. Nešpůrek, S.; Hašek, J.; Šorm, M.; Huml, K.; Obrda, J.; Lipiński, J.; Chojnacki, H. *J. Mol. Struct.* 1982, 82, 95. Kratky, Ch.; Kappe, Th. *J. Heterocycl. Chem.* 1981, 18, 881. Debaerdemaeker, T.; Friedrichsen, W. *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* 1982, 37B, 217.

(5) Barber, M.; Broadbent, S. J.; Connor, J. A.; Guest, M. F.; Hillier, I. H.; Puxley, H. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1972, 1517. Aarons, L. J.; Guest, M. F.; Hillier, I. H. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* 1972, 68, 1866. Patsch, M.; Thieme, P. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1971, 10, 569. Sterk, H.; Suschnigg, J. J.; Thonhofer, K. *Z. Naturforsch., A* 1976, 31A, 793. Szargan, R.; Kappe, Th. *Z. Chem.* 1980, 20, 441.

(6) Friedrichsen, W.; Schröder, W.-D.; Debaerdemaeker, T. *Liebigs Ann. Chem.* 1980, 1836. Bieri, J. H.; Heimgartner, H.; Germain, G.; Declercq, J. P. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 1983, C39, 1064.

(7) Ohta, M.; Kato, H. In "Nonbenzenoid Aromatics"; Snyder, J. P.; Academic Press: New York, 1969; Vol. 1, p 117.

(8) Gotthardt, H.; Reiter, F. *Liebigs Ann. Chem.* 1979, 63. Gotthardt, H.; Huss, O. M.; Weissshuhn, C. M. *Chem. Ber.* 1979, 112, 1650. Kiwan, A. M.; Kassim, A. Y. *J. Heterocycl. Chem.* 1978, 15, 133.

(9) Sundaram, K.; Purcell, W. P. *Int. J. Quantum Chem.* 1968, 2, 145. Sauer, J.; Jung, Ch. Z. *Chem.* 1973, 13, 434. Sauer, J.; Bauschke, E.; Tomaszewski, G. *J. Prakt. Chem.* 1977, 319, 83. Sauer, J. *Chem. Phys. Lett.* 1978, 55, 119.

(10) Brookes, P.; Walker, J. *J. Chem. Soc.* 1957, 4409.

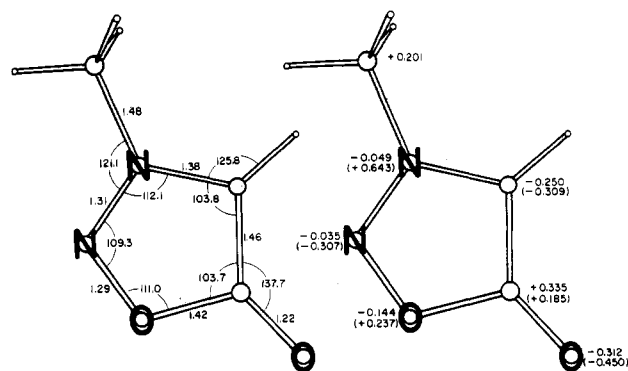


Figure 1. 1A: MNDO bond lengths (Å) and angles (deg) and net atomic charges (π charges in parentheses).

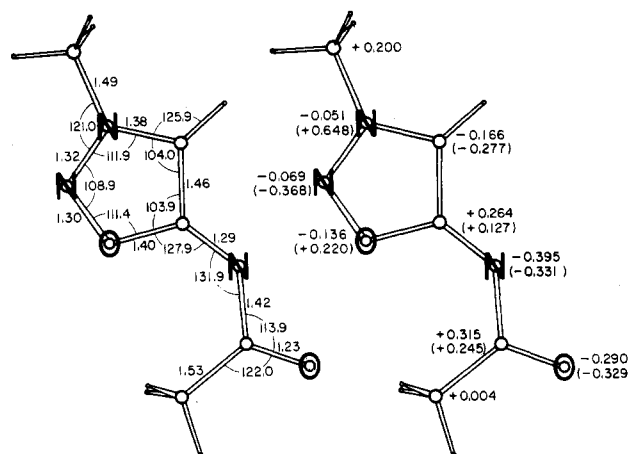


Figure 2. 1C: MNDO bond lengths (Å) and angles (deg) and net atomic charges (π charges in parentheses).

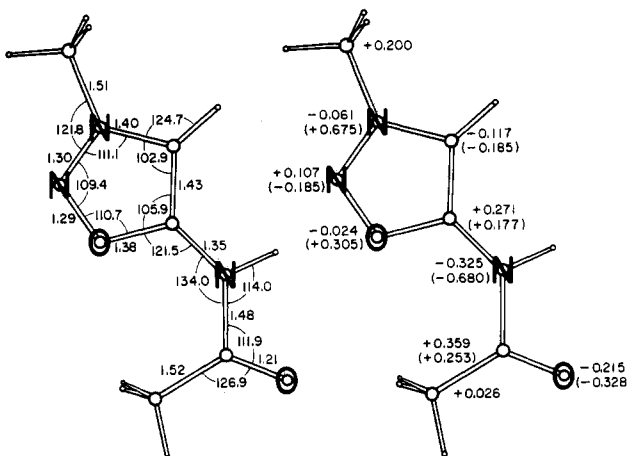


Figure 3. 1D: MNDO bond lengths (Å) and angles (deg) and net atomic charges (π charges in parentheses).

2A,¹³ 2B,¹³ 3¹⁴) were followed by crystallization from suitable solvents. Solutions were prepared in spectral grade acetonitrile, stored over molecular sieve 3A under argon. A solution of the hydrochloride 1D was prepared by dissolving 1C in dilute hydrochloric acid.¹²

Measurements. Absorption spectra were taken on a Cary 17 spectrometer, MCD spectra on a JASCO J-500C dichrograph equipped with a JASCO electromagnet (1.504 T). Both instru-

(11) Eade, R. A.; Earl, J. C. *J. Chem. Soc.* 1948, 2307.

(12) Daeniker, H. U.; Druey, J. *Helv. Chim. Acta* 1962, 45, 2426, 2441.

(13) Möckel, G. Diplomarbeit, University of Kiel, Kiel, Germany, 1983. Friedrichsen, W.; Möckel, G., private communication.

(14) Friedrichsen, W.; Kujath, E.; Liebezeit, G.; Schmidt, R.; Schwarz, I. *Liebigs Ann. Chem.* 1978, 1655.

Table I. Spectra of Mesoionic Compounds

compd	$\tilde{\nu}_{\max}$, 10^3 cm^{-1}	f^a	B , $10^{-3}\beta_e D^2/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\text{HOMO} - \Delta\text{LUMO}$, eV	
				MNDO	INDO/S
1A	34.1	0.15	0.29	1.81	1.57
	~ 42.0	...	(-7.10^{-4})		
1B	34.05	0.15	0.30	...	...
	~ 42.0	...	(-0.003)		
1C	30.2	0.24	0.4	1.66	1.22
	41.5	0.18	-0.03		
1D	35.8	0.31	0.2	1.55	0.79
	[47.8]	...	...		
2A	31.0	0.04	0.5	0.90	0.97
	37.5 (sh)				
	38.3	0.1	-0.3		
	46.5	0.7	0.9		
2B	30.6	0.04	0.4	...	...
	36.9 (sh)				
	38.0	0.09	-0.4		
	44.8 (sh)				
	45.6	0.9	1.1		
3	27.9	0.1	0.5	1.54	1.72
	33.2 (sh)				
	34.6	0.02	0.2		
	37.1 (sh)				
	40.8	0.4	0.6		
	~ 47.0 (sh)	...	...		

^a Oscillator strength.

calculations used only singly excited configurations, all in the former case and those from the ten highest occupied to the ten lowest unoccupied MO's in the latter case.

Results and Discussion

The MNDO-optimized geometries and calculated charges are shown in Figures 1–5. The bond lengths and angles are in fair agreement with experimental geometries of typical mesoionic compounds.⁴ The net atomic charges and π charges agree with the current notions concerning the electronic structure of these heterocycles.

The spectral results are collected in Figures 6–10 and in Table I. The spectra of 1B are essentially identical with those of 1A and the spectra of 2B with those of 2A and are not shown.

The combined UV and MCD spectra suggest the assignment of two transitions in the accessible regions, as indicated in Figures 6–10. In each case, the lower energy transition has a positive and the next higher energy transition a much smaller negative B term. The relatively high UV intensities of these transitions leave little doubt that they are of $\pi\pi^*$ nature, except possibly for the second transition in 1A and 1B, seen only in the MCD spectrum and very weakly at that.

In systems derived from $(4n + 2)$ -electron perimeters, one expects two low-energy excited states of the L type, L_1 and L_2 in the order of increasing energy, followed at higher energies by two states of the B type. Inspection of the nature of the PPP and INDO/S wave functions for the lowest calculated states indeed suggests that the first two $\pi\pi^*$ states correspond to strongly perturbed L_1 and L_2 states of the perimeter. However, the actual numerical agreement of the calculated energies, intensities, and B terms with the observed values is poor, and the details are not given here. The difficulty with the PPP method is in the choice of parameters for the numerous heteroatoms present, many of which carry large charges. The problem with the INDO/S method is that it predicts the existence of a fair number of $n\pi^*$ states at relatively low energies. We have no evidence for their existence and suspect that

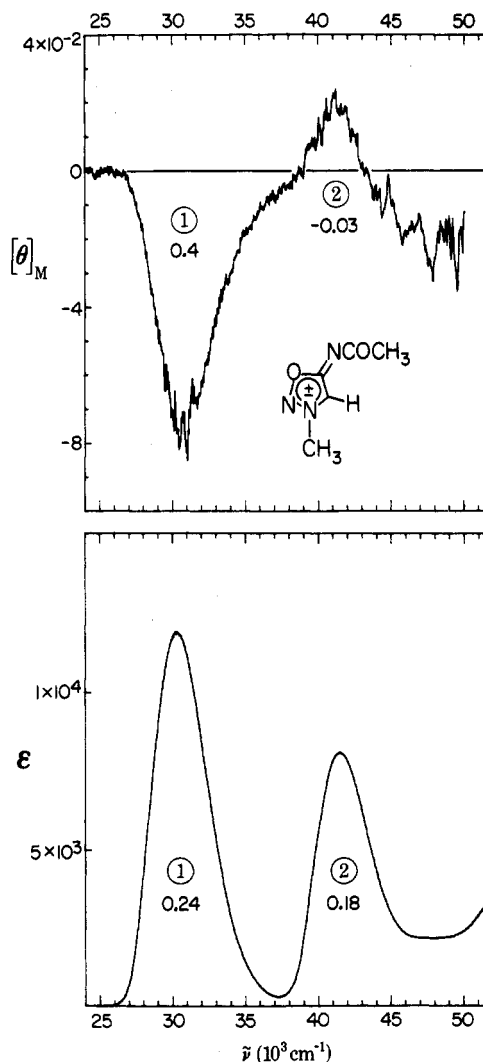


Figure 7. 1C: UV (top) and MCD (bottom) spectra. Oscillator strengths and B terms ($10^{-3}\beta_e D^2/\text{cm}^{-1}$) are indicated.

the method underestimates their energies as it is known to do in other heterocycles.²³ The incorrect state ordering

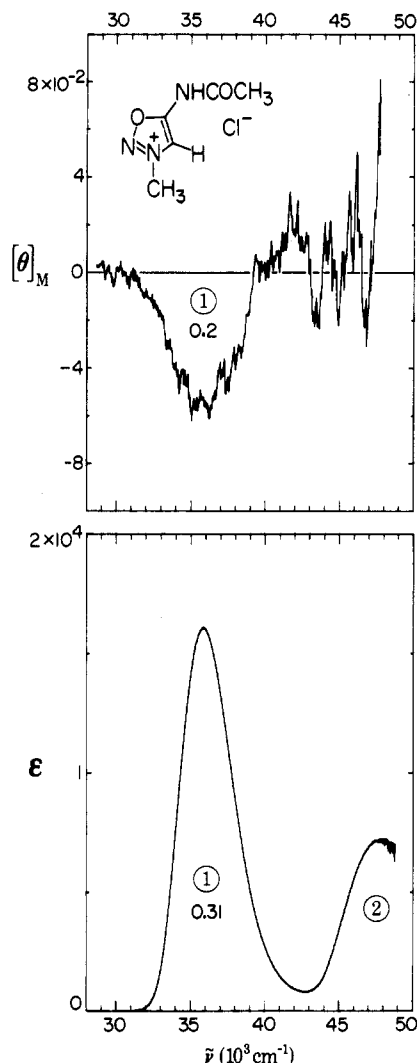


Figure 8. 1D: UV (top) and MCD (bottom) spectra. Oscillator strengths and B terms ($10^{-3}\beta_e D^2/\text{cm}^{-1}$) are indicated.

then affects the INDO/S results for B terms and is at least partly responsible for the poor agreement between the calculated and observed MCD signs of $\pi\pi^*$ transitions. When it comes to quantitative or even semiquantitative treatment of UV and MCD spectra, the mesoionic compounds considered here, and presumably others, appear to be beyond the reach of the standard semiempirical methods of calculation.

While the disagreement of the observed MCD signs with those computed by the standard procedure is disappointing, it is perhaps of more interest to ask whether the signs can be understood in an intuitive manner without the need for a specific choice of semiempirical parameters. According to the simple perimeter model,² the B terms of both L bands should receive a positive contribution from magnetic mixing of the L states with the B states (μ^- -contribution). Superimposed on this should be a μ^+ -contribution due to the mutual magnetic mixing of the L states. This is only present if ΔHOMO , the energy difference between the highest two occupied π MO's derived from the perimeter, differs from ΔLUMO , the energy difference between the lowest two unoccupied π MO's

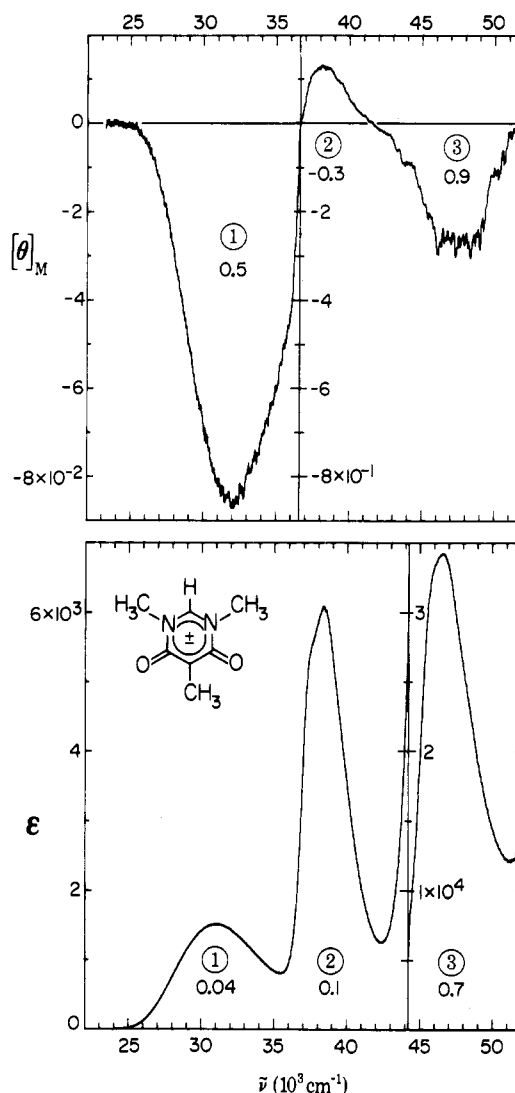


Figure 9. 2A: UV (top) and MCD (bottom) spectra. Oscillator strengths and B terms ($10^{-3}\beta_e D^2/\text{cm}^{-1}$) are indicated.

derived from the perimeter. If $\Delta\text{HOMO} > \Delta\text{LUMO}$, the L_1 - L_2 mixing provides a positive μ^+ -contribution to the B term of the L_1 band and an equally sized but negative one to that of the L_2 band. Note that by definition the sign of the observed MCD peak is opposite to the sign of its B term. The deviation of ΔHOMO and ΔLUMO from zero also provides the L bands with absorption intensity.

Which case obtains is determined by the detailed nature of the perturbation that produces the molecule in question from the parent perimeter.² In systems derived from a charged perimeter such as 1, the L_2 transition should have no intensity even if ΔHOMO and ΔLUMO are nonzero as long as they are equal, $\Delta\text{HOMO} = \Delta\text{LUMO}$. Perturbation of the kind that produces 2 is such that $L_b (= L_1)$ would have no intensity if $\Delta\text{HOMO} = \Delta\text{LUMO}$ (odd-soft chromophore). Perturbations leading to 3 are such that neither of the L states would be expected to have zero intensity if $\Delta\text{HOMO} = \Delta\text{LUMO}$ (zero-soft chromophore).

Thus, within the perimeter model, the spectra in Figures 6–10 can be understood as follows: in 1A and 1B, ΔHOMO is somewhat larger than ΔLUMO , so that the positive μ^+ -contribution combined with the μ^- -contribution gives a distinct positive B term to the L_1 band, and the negative μ^+ -contribution just barely overwhelms the μ^- -contribution to yield a weakly negative resultant B term for the L_2 band. The difference $\Delta\text{HOMO} - \Delta\text{LUMO}$ is insufficient to produce a distinct and intense L_2 band in absorption.

(23) Kaito, A.; Hatano, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 3069.
Cignitti, M.; Paoloni, L. *Theor. Chim. Acta* **1972**, *25*, 277. Vařák, M.;
Downing, J. W.; Townsend, L. B.; Michl, J. *Tetrahedron* **1982**, *38*, 1571.
Downing, J. W.; Waluk, J. W.; Stanovnik, B.; Tišler, M.; Verček, B.;
Michl, J. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 302.

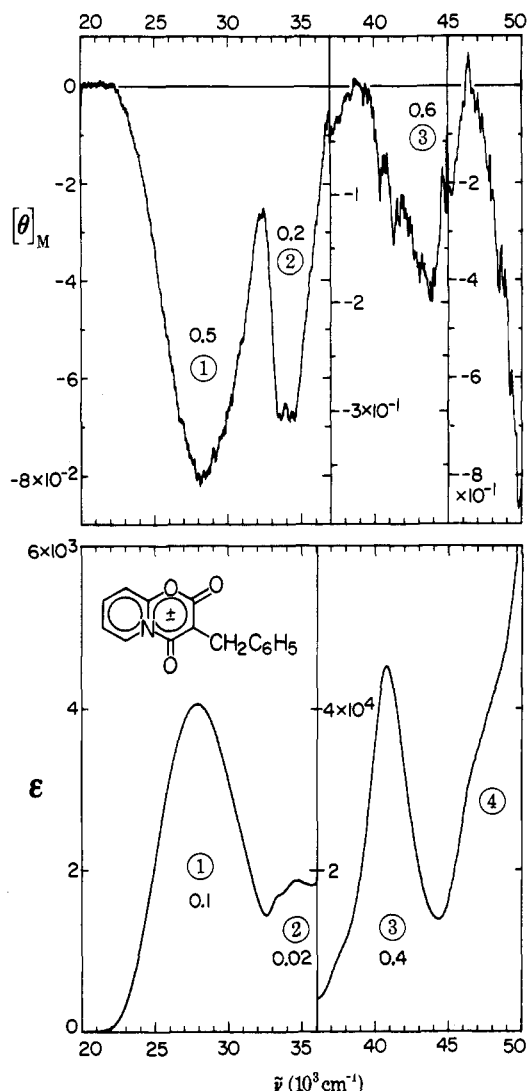


Figure 10. 3: UV (top) and MCD (bottom) spectra. Oscillator strengths and B terms ($10^{-3}\beta_e D^2/\text{cm}^{-1}$) are indicated.

When the ring substituent is a better π donor (1C), $-\text{N}-\text{COCH}_3$ rather than $-\text{O}^-$, the difference $\Delta\text{HOMO} - \Delta\text{LUMO}$ should become more positive. The μ^+ -contribution to the B term of L_1 should become more positive and

that to the B term of L_2 more negative, as observed, and the absorption intensity apparently increases enough for this transition to produce a distinct band in the UV spectrum.

When the ring substituent is a poorer π donor (1D), the opposite changes occur. Then, the B term of L_1 should be less positive, as observed, and L_2 is hard to discern in MCD as well as UV spectrum.

MNDO and INDO/S calculations indeed predict positive values for $\Delta\text{HOMO} - \Delta\text{LUMO}$, which however do not always lie in the order required by the simple model. The origin of this positive $\Delta\text{HOMO} - \Delta\text{LUMO}$ value can be traced along the series $1a \rightarrow 1A$ and $2b \rightarrow 2A$ using simple PMO²⁴ arguments and is seen to be primarily due to the splitting of the perimeter HOMO's by the strong donor substituents $-\text{O}^-$. In this respect, these mesoionic compounds resemble other monocyclic lactams such as the pyridones, which also have strongly positive B terms for their first $\pi\pi^*$ transition.²⁵

Conclusions. MCD spectroscopy permits the identification of the L_2 transition even in those monocyclic mesoionic compounds where it is not apparent in the UV spectra. The signs of the B terms of the spectra and even their relative magnitudes in the series 1A–D can be understood qualitatively within the framework of the simple perimeter model for $(4n + 2)$ -electron perimeters, in terms of the positive sign of the orbital energy double difference $\Delta\text{HOMO} - \Delta\text{LUMO}$, which is readily derived by using the PMO theory. However, numerical calculations of the B terms using the semiempirical PPP and INDO/S methods with standard parameters do not provide satisfactory results for this class of molecules. Although better agreement might possibly be attained by an adjustment of semiempirical parameters, this does not strike us as a fruitful exercise.

Acknowledgment. This work was supported by the U.S. Public Health Service Grant IR01 GM 32773-01, A.B. is grateful for a scholarship from the DAAD, and G.R. acknowledges a scholarship from the Studienstiftung des Deutschen Volkes.

(24) Dewar, M. J. S.; Dougherty, R. C. "The PMO Theory of Organic Chemistry"; Plenum Press: New York, 1975.

(25) Jonáš, I.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 6834.