

Belichtet man **2** in Cyclohexan oder Diethylether ($\lambda \geq 300$ nm), so tritt quantitativ Valenzisomerisierung zum Tetrahedran **1** ein. Dieses zweite spektroskopisch gesicherte^[8] Tetrahedran-Derivat ist thermisch noch stabiler (höhere Barriere der Rückisomerisierung zum Cyclobutadien) als Tetra-*tert*-butyltetrahedran. Während letzteres bei 135 °C in das zugehörige Cyclobutadien umlagert, schmilzt **1** bei 162 °C unzersetzt zu einer farblosen Flüssigkeit, die erst bei 180 °C unter Rotfärbung in das Cyclobutadien **2** übergeht. Da der „Korsett-Effekt“ in **1** nicht stärker sein sollte als im Tetra-*tert*-butyl-Analogon (längere C–Si-Bindung), liegt nahe, daß die Tetrahedran-Struktur von der Trimethylsilyl-Gruppe auch aufgrund von elektronischen Effekten^[11] stabilisiert wird.

Arbeitsvorschriften

2: Zu 500 mg (5.06 mmol) CuCl gibt man bei 0 °C 320 mg (1.00 mmol) Diazoverbindung **4** in 5 mL CH₂Cl₂. Nach 14 h wird auf Raumtemperatur erwärmt, die rote Lösung mit 400 mg (1.00 mmol) Ethylenbis(diphenylphosphan) in 10 mL CH₂Cl₂ versetzt, 2 h unter Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel im Argonstrom verdampft und das freigesetzte Cyclobutadien **2** bei 3×10^{-2} Torr im Luftbad bei etwa 120 °C sublimiert (vgl. Tabelle 1).

1: 50 mg (0.17 mmol) **2**, gelöst in 0.4 mL [D₁₂]Cyclohexan, werden in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr 4 d belichtet ($\lambda \geq 300$ nm; 200 W-Hg-Hochdrucklampe). Die Lösung wird im Laufe der Belichtung farblos, und im ¹³C-NMR-Spektrum sind nur die Signale von **1** zu erkennen. Chromatographie an basischem Aluminiumoxid mit Pentan als Laufmittel, gefolgt von einer Sublimation (30 °C, 3×10^{-2} Torr), liefert reines Tetrahedran **1** (vgl. Tabelle 1).

Eingegangen am 3. April 1989 [Z 3267]

CAS-Registry-Nummern:

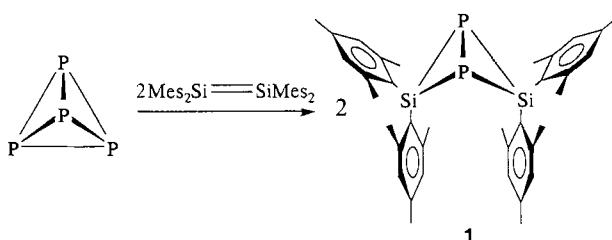
1, 120883-27-4; **2**, 120883-28-5; **3**, 120883-30-9; **4**, 97476-04-5; **11**, 120883-31-0; **12**, 120883-32-1; **14**, 120883-29-6; Fe₂(CO)₉, 15321-51-4.

- [1] G. Maier, *Angew. Chem.* 100 (1988) 317; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 309.
- [2] a) G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, R. Matusch, *Angew. Chem.* 90 (1978) 552; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 520; b) G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, K.-D. Malsch, R. Matusch, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3965; c) Zusammenfassung: [1].
- [3] a) G. Maier, K. A. Reuter, L. Franz, H. P. Reisenauer, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 1845; b) G. Maier, I. Bauer, D. Born, H.-O. Kalinowski, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1132; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1098; in dieser Arbeit wird unter anderem eine Dimerisierung von **4** diskutiert.
- [4] U.-J. Vogelbacher, M. Regitz, R. Mynott, *Angew. Chem.* 98 (1986) 835; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 842.
- [5] a) A. Heydt, H. Heydt, B. Weber, M. Regitz, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2965; b) P. Eisenbarth, M. Regitz, *ibid.* 117 (1984) 445.
- [6] M. R. Booth, S. G. Frankiss, *Chem. Commun.* 1968, 1347; b) *Spectrochim. Acta Part. A* 26 (1970) 859; c) J. A. Seckar, J. S. Thayer, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 501.
- [7] a) 2,3,4-Tri-*tert*-butylcyclobutadien-1-carbonsäureester addieren Isotritiale in der gleichen Weise: J. Fink, M. Regitz, *Chem. Ber.* 119 (1986) 2159; b) Die Umsetzung vom Acet **13** mit *tert*-Butylisocyanid liefert nach eigenen Untersuchungen ein zu **14** analoges Addukt.
- [8] Wir danken Dr. R. Boese, Gesamthochschule Essen, für die Strukturanalysen der Komplexe **3** und **11**. Nach ersten Befunden von Dr. Boese treten beim Cyclobutadien **2** und beim Tetrahedran **1** die gleichen Fehlordnungsprobleme auf, mit denen Prof. H. Irngartinger, Universität Heidelberg, auch bei der Strukturbestimmung von Tetra-*tert*-butylcyclobutadien und Tetra-*tert*-butyltetrahedran zu kämpfen hatte (vgl. Diskussion in [1]).
- [9] I. Bauer, *Dissertation*, Universität Gießen 1986.
- [10] Mit diesem Reagens ist es Krebs et al. gelungen, das erste kinetisch stabilisierte Cyclobutadien aus seinem PdCl₂-Komplex freizusetzen: H. Kimling, A. Krebs, *Angew. Chem.* 84 (1972) 952; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 932; A. Krebs, H. Kimling, R. Kemper, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1978, 431.
- [11] Beispiele: eigene Arbeiten, zitiert in [1]. Nach der Theorie können σ -Donor- π -Acceptor-Substituenten Dreiringe stabilisieren: J. D. Dill, A. Greenberg, J. F. Liebman, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6814; T. Clark, G. W. Spitznagel, R. Klose, P. von R. Schleyer, *ibid.* 106 (1984) 4412; D. Cremer, E. Kraka, *ibid.* 107 (1985) 3811. Dieser Effekt ist auch von einer Trimethylsilyl-Gruppe zu erwarten.

Synthese, Charakterisierung und Komplexierung eines ungewöhnlichen P₂Si₂-Bicyclobutans mit Schmetterlingsstruktur: 2,2,4,4-Tetramesityl-1,3-diphospha-2,4-disilabicyclo[1.1.0]butan **

Von Matthias Driess, Alan D. Fanta, Doug Powell und Robert West*

Disilene, Verbindungen mit Si-Si-Doppelbindungen, sind nützliche Vorläufer für die Synthese neuartiger Si-Heterocyclen^[1]. Von besonderem Interesse sind die jüngst beschriebenen Synthesen drei- und viergliedriger Ringsysteme durch Umsetzung von Disilenen mit Elementen der sechsten Hauptgruppe, O, S, Se und Te^[1, 2]. Die Produkte der Reaktion von Mes₄Si₂ (Mes = 2,4,6-C₆H₂Me₃) mit molekularem Sauerstoff haben ungewöhnliche Strukturen, die interessante Fragen hinsichtlich der chemischen Bindung aufwerfen^[2, 3]. Wir haben jetzt gefunden, daß Mes₄Si₂ auch gegenüber Phosphor, einem Element der fünften Hauptgruppe, eine bemerkenswerte Reaktivität aufweist. Bei der Reaktion von Tetramesityldisilene mit weißem Phosphor (40 °C, Toluol, 24 h) erhält man 87% des gelben Bicyclobutans **1**, das Schmetterlingsstruktur hat.



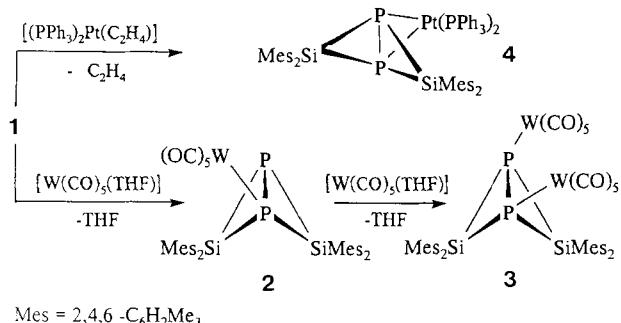
³¹P- und ²⁹Si-NMR-spektroskopisch ist keine phosphorreiche Verbindung als Zwischenprodukt nachzuweisen. **1** ist ein blaßgelber Feststoff, der sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich ist. Seine Zusammensetzung wurde durch ¹H-, ³¹P- und ²⁹Si-NMR-Spektren, ein hochauflöste Massenspektrum und eine Elementaranalyse bestätigt^[4]. Das ¹H-NMR-Spektrum von **1** weist Signalgruppen für zwei chemisch nicht äquivalente Mesylreste (*exo*- und *endo*-ständig) auf. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **1** zeigt ein Singulett mit ²⁹Si-Satelliten bei sehr hohem Feld ($\delta = -324.0$), einem für Phosphabicyclo[1.1.0]butane mit Brückenkopf-P-Atomen typischen Bereich^[5]. Im ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektrum beobachtet man ein Triplet bei $\delta = -49.5$. Der relativ hohe Wert der $J^{(29)}\text{Si}^{(31)}\text{P}$ -Kopplungskonstante (77 Hz) ist typisch für dreigliedrige Silicium-Phosphor-Ringverbindungen und läßt sich damit erklären, daß man hier bei der Si-P-Bindung einen größeren Anteil an s-Charakter als bei größeren cyclischen und acyclischen Si-P-Verbindungen findet^[6].

1 reagiert mit [W(CO)₅(THF)] und [(Ph₃P)₂Pt(C₂H₄)₂] zu den kristallinen Übergangsmetallkomplexen **2** und **3** bzw. **4**; für **4** wird eine neuartige, propellanartige Struktur vorgeschlagen. Zusammensetzung und Struktur der Metallkomplexe **2**–**4** werden durch FAB-Massenspektren sowie ¹H-, ²⁹Si- und ³¹P-NMR-Spektren bestätigt^[7]. Bei **4** zeigen die ³¹P-Kerne des Ph₃P-Liganden am Pt eine typische große $J^{(31)}\text{P}^{(195)}\text{Pt}$ -Kopplungskonstante (2522.6 Hz), während

[*] Prof. Dr. R. West, Dr. M. Driess [*], A. D. Fanta, Dr. D. Powell
Department of Chemistry, University of Wisconsin
Madison, WI 53706 (USA)

[+] Ständige Adresse: Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde vom Air Force Office of Scientific Research gefördert.
M. D. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium.



der entsprechende Wert für die Brückenkopf-P-Atome viel kleiner ist (340.2 Hz). Die aus den Satelliten-Signalen der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren^[7] entnommenen Werte der $^1\text{J}(\text{P}^{31}\text{P}-^{183}\text{W})$ - und $^1\text{J}(\text{P}^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt})$ -Kopplungskonstanten sind bemerkenswert niedrig und zeigen, daß die σ -Donorbindung zwischen dem Brückenkopf-P-Atom und dem Metall einen wesentlich geringeren s-Orbital-Beitrag am Phosphor aufweist als bei „normalen“ Phosphanübergangsmetall-Komplexen^[8]. Dieser Befund stimmt mit dem Ergebnis von MO-Berechnungen überein, die zeigen, daß Brückenkopf-P-Atome in Di-, Tri- und Tetraphosphabicyclo[1.1.0]-butanen Donor-Orbitale mit sehr hohem p-Charakter [HOMO, HOMO-1] besitzen^[9]. Die Struktur des Komplexes **3** im Kristall wurde ferner durch eine Röntgenbeugungsanalyse bestimmt (Abb. 1)^[10].

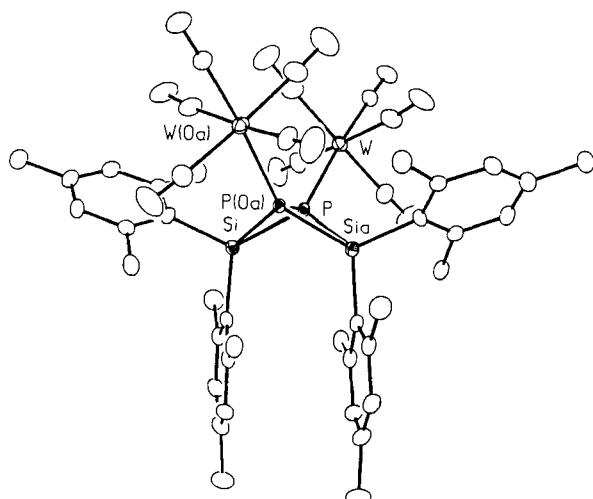


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: P-P 2.342(2), Si-P 2.2657(2) (2.244(2)), P-W 2.560(1), Si-C 1.890(7) (1.873(5)), Si-Si 3.244(2); P-Si-P 62.5(1), Si-P-P 58.2(1) (59.2(1)), Si-P-Si 91.9(1), C-Si-C 110.5(3)

Danach ist **3** durch eine zweizählige Symmetriearchse senkrecht zur P-P-Bindung charakterisiert. Die P-P-Bindung ist bei **3** mit 2.345 Å etwas länger als die typische P-P-Bindung (2.21 Å) in Diphosphan-Metallkomplexen^[11]. Der Diederwinkel zwischen den beiden dreigliedrigen Si_2P -Ringen beträgt 114.6° und der W-P-P-W-Torsionswinkel 30.9°. Eine auffällige Eigenschaft der Struktur von **3** im Kristall ist die annähernd parallele Konformation der *endo*-Mesitylgruppen.

Arbeitsvorschriften

1: Eine Lösung von Mes_4Si_2 (500 mg, 0.94 mmol) in Toluol (10 mL) wurde mit weißem Phosphor (58.2 mg, 0.47 mmol) versetzt und die orangefarbene Lösung 24 h bei 40 °C gerührt. Die orangefarbene Lösung wurde langsam blaßgelb klar. Nach Einengen der Lösung auf ca. 5 mL und Zusatz von Benzol (5 mL) kristallisierte **1** aus dem heißen Lösungsmittelgemisch (ca. 60 °C) als blaßgelbes Pulver. Fp = 217–218 °C, Ausbeute: 516.8 mg (87%).

2, 3: Eine Lösung von 150 mg (0.25 mmol) **1** in 5 mL THF wurde zu einer frisch angesetzten Lösung von 118.7 mg (0.3 mmol) $[\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}]$ gegeben und das Gemisch 2 h bei 25 °C gerührt. Flüchtige Bestandteile wurden im Vakuum entfernt, der Rückstand wurde mehrmals aus einem Toluol/Benzol-Gemisch (1:1) umkristallisiert; man erhielt **2** in Form gelber Kristalle. Fp = 192–197 °C (Zers.), Ausbeute: 142.5 mg (56%). **3** wurde analog zu **2** – 150 mg (0.25 mmol) **1**; 2.5 Äquivalente $[\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}]$ – oder durch Reaktion von **2** mit 1.5 Äquivalenten $[\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}]$ dargestellt. Reinigung von **3** durch Umkristallisation aus heißem Benzol ergab orangefarbene Kristalle. Fp = 181–185 °C (Zers.), Ausbeute: 234.8 mg (70%).

4: Eine intensiv gerührte Lösung von **1** (200 mg, 0.34 mmol) in Toluol (10 mL) wurde bei 0 °C mit festem $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (251.4 mg, 0.34 mmol) versetzt. Bei der Zugabe wurde die Lösung sofort tiefbraun. Man ließ die Lösung auf 25 °C erwärmen, und nach 2 h Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das braune Öl wurde in Benzol (3 mL) gelöst; nach 2–8 h kristallisierte **4** als gelber Feststoff aus. Fp = 188–194 °C (Zers.), Ausbeute: 330.6 mg (74%).

Eingegangen am 25. April 1989 [Z 3305]

- [1] Übersicht: R. West, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1201; G. R. Gillette, J. Maxka, R. West, *ibid.* 101 (1989) 90 bzw. 28 (1989) 54; M. Weidenbruch, B. Flintjer, S. Pohl, W. Saak, *ibid.* 101 (1989) 89 bzw. 28 (1989) 95.
- [2] H. B. Yokelson, A. J. Millevolte, B. R. Adams, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4116; M. J. Michalczik, M. J. Fink, K. J. Haller, R. West, J. Michl, *Organometallics* 5 (1986) 531. ($\text{Mes}_2\text{Si}_2\text{Si}$ und $(\text{Mes}_2\text{Si})_2\text{Te}$: G. R. Gillette, R. West, R. Tan, unveröffentlichte Ergebnisse).
- [3] D. Cremer, J. Gauss, E. Cremer, *J. Mol. Struct.* 169 (1988) 531.
- [4] **1**: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 2.09$ (br. s, 12H, $p\text{-Me}$), 2.57 (s, 12H, $o\text{-Me}$), 2.80 (s, 12H, $o\text{-Me}$), 6.34 (s, 4H, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (71.55 MHz, INEPT-Pulsfolge, C_6D_6): $\delta = -49.50$ (t, $J = 77$ Hz); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -324.0$ (s); MS: ber. (M^+) 594.2456, gef. 594.2453 (23%).
- [5] E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, *Angew. Chem.* 94 (1982) 553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 544; R. Appel, B. Niemann, M. M. Nieger, *ibid.* 100 (1988) 957 bzw. 27 (1988) 957.
- [6] M. Baudler, H. Jongebloed, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 458 (1979) 9; K. F. Tebbe, *ibid.* 468 (1980) 202; M. Weidenbruch, M. Herrndorf, A. Schaefer, K. Peters, H. G. von Schnerring, *J. Organomet. Chem.* 295 (1985) 7; M. Baudler, T. Pontzen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 491 (1982) 27.
- [7] **2**: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 1.97$ (s, 6H, $p\text{-Me}$), 2.16 (s, 6H, $p\text{-Me}$), 2.41 (s, 12H, $o\text{-Me}$), 2.73 (br. s, 12H, $o\text{-Me}$), 6.24 (s, 4H, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$), 6.67 (s, 4H, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (71.55 MHz, INEPT-Pulsfolge, C_6D_6): $\delta = -39.7$ (dd, $|^1\text{J}_{(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{PPW})}| = 80.0$ Hz, $|^1\text{J}_{(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{PPW})}| = 34.0$ Hz); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -278.3$ (d, PPW, $|^1\text{J}_{(\text{PPW})}| = 106.9$ Hz, $|^1\text{J}_{(\text{PPW})} + ^2\text{J}_{(\text{PPW})}| = 285.0$ Hz), – 321.0 (d, PPW); MS (FAB, 3-NO₂(C_6H_4)CH₂OH-Matrix): m/z 987 (27%), [M + Matrixfragment]⁰, 891 (100%, M-CO + 1)⁰; IR: $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1973$, 1951, 1941 cm⁻¹. – **3**: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 1.93$ (s, 6H, $p\text{-Me}$), 2.03 (s, 6H, $p\text{-Me}$), 2.22 (s, 12H, $o\text{-Me}$), 2.81 (br. s, 12H, $o\text{-Me}$), 6.17 (s, 4H, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$), 6.66 (s, 4H, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (71.55 MHz, INEPT-Pulsfolge, C_6D_6): $\delta = -53.7$ (t, $|^1\text{J}_{(\text{SiPPW})}| = 38.2$ Hz); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -272.7$ (s, $|^1\text{J}_{(\text{PPI})} + ^2\text{J}_{(\text{PPI})}| = 129.7$ Hz); MS (FAB, 3-NO₂(C_6H_4)CH₂OH-Matrix): m/z 1243 (20%, [M + 1]⁰); IR: $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1983$, 1958, 1942 cm⁻¹. – **4**: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_7\text{D}_8$, 300 K): $\delta = 2.118$ (s, 6H, $p\text{-Me}$), 2.332 (s, 6H, $p\text{-Me}$), 2.761 (s, 12H, $o\text{-Me}$), 2.767 (s, 12H, $o\text{-Me}$), 4.606 (s, 4H, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$), 6.842 (s, 4H, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$), 6.933 (m, 20H, PPPh_3), 7.008 (m, 10H, PPPh_3); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (71.55 MHz, INEPT-Pulsfolge, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_7\text{D}_8$): $\delta = -27.0$ (t, $|^1\text{J}_{(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{PPW})}| = 65.0$ Hz); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.4 MHz): $\delta = -119.9$ (pseudo-t, Si-P-Pl), $|^2\text{J}_{(\text{P},\text{PPPh}_3,\text{c})} + ^2\text{J}_{(\text{P},\text{PPPh}_3,\text{trans})}| = 28.3$ Hz, $|^1\text{J}_{(\text{P},\text{PPPh}_3)}| = 340$ Hz, + 22.5 (pseudo-t, PPPh_3), $|^1\text{J}_{(\text{P},\text{PPPh}_3,\text{PPPh}_3)}| = 2522.6$ Hz); MS (FAB, 3-NO₂(C_6H_4)CH₂OH-Matrix): m/z 1346 (100%, [M + Matrixfragment]⁰). – **5**: J. G. Verkade, J. A. Mosbo in J. G. Verkade, L. D. Quin (Hrsg.): *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*, VCH, New York/Weinheim 1987, S. 425. – **6**: W. W. Schoeller, C. Lerch, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 2992; W. W. Schoeller, V. Staemmler, P. Rademacher, E. Niecke, *ibid.* 25 (1986) 4382. – **7**: Röntgenstrukturanalyse von **3**: orange Rhomben aus Benzol. Kristallgröße: $0.3 \times 0.45 \times 0.55$ mm³, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 17.547(4)$, $b = 14.517(3)$, $c = 20.086(4)$ Å, $\beta = 115.55(3)$ °, $V = 4616.2(17)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.788$ g cm⁻³, $\mu = 5.262$ mm⁻¹ (MoK_{α}); $T = 118$ K, 5330 unabhängige Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 55.0$ °), davon 4602 mit $|F| > 2\sigma(F)$ für die Strukturbestimmung verwendet (direkte Methoden). $R = 0.0413$ ($R_w = 0.0539$, $\omega^{-1} = \sigma F^2 + 0.0005 F^2$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53860, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. – **8**: G. Huttner, P. Friedrich, H. Willenberg, H. D. Müller, *Angew. Chem.* 89 (1977) 268; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 260; R. Davis, L. A. P. Kane-Maguire in G. Wilkinson, A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon, Oxford 1982.