

minimiert, $w = 1/\sigma(F_0)^2$, Extinktionskorrektur, Kernstretulängen einer Zusammenstellung von Sears [7] entnommen). Die verfeinerten Atomkernkoordinaten und anisotropen Temperaturfaktorkoeffizienten sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Eine Liste der beobachteten und berechneten Neutronen-Strukturamplituden ist hinterlegt [8].

Tabelle 1. Fraktionelle Atomkernkoordinaten ($\times 10^3$) und anisotrope Temperaturfaktorkoeffizienten ($\text{\AA}^2 \times 10^4$) von **2** mit geschätzten Standardabweichungen in Klammern. Der Temperaturfaktorausdruck hat die Form $\exp[-2\pi^2(U11h^2a^* + \dots + 2U12hka^*b^* + \dots)]$.

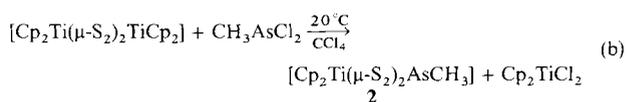
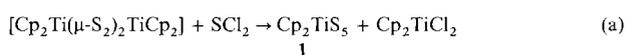
	x	y	z	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C1	57384(11)	-7034(9)	46895(6)	66(2)	67(2)	66(2)	-6(2)	10(2)	-1(2)
C2	75631(10)	3239(9)	46749(5)	63(2)	58(2)	51(2)	1(2)	0(2)	-1(2)
C3	82611(10)	755(9)	35239(6)	54(2)	54(2)	57(2)	1(2)	4(2)	-1(2)
C4	67375(11)	-10303(9)	29962(5)	79(2)	68(2)	52(2)	-7(2)	0(2)	-2(2)
C5	69068(11)	-27188(9)	35509(6)	93(3)	60(2)	80(2)	-4(2)	5(2)	-3(2)
C6	63220(11)	-25192(10)	45601(6)	84(3)	65(2)	74(2)	-11(2)	3(2)	10(2)
C7	50278(11)	-3283(10)	35550(6)	65(2)	74(2)	84(2)	-2(2)	-12(2)	4(2)
C8	72135(10)	21839(9)	47558(6)	72(2)	52(2)	71(2)	0(2)	4(2)	-8(2)
C9	82996(11)	18148(9)	30638(6)	64(2)	59(2)	66(2)	-3(2)	7(2)	10(2)
O1	76350(13)	29722(11)	38008(7)	94(3)	53(2)	84(3)	2(2)	9(2)	10(2)
O2	66158(14)	29811(12)	54878(7)	122(3)	81(3)	92(3)	11(3)	22(3)	-24(2)
O3	87514(14)	22667(12)	21933(7)	106(3)	94(3)	77(3)	-6(3)	24(2)	27(2)
H1	48621(31)	-4052(30)	53720(17)	203(8)	243(8)	173(7)	7(7)	78(6)	-26(6)
H2	85019(31)	-644(28)	53119(16)	208(8)	219(7)	157(6)	31(6)	-60(6)	12(6)
H3	96151(27)	-4882(27)	34438(18)	131(6)	191(7)	223(7)	41(6)	23(5)	7(6)
H4	67876(35)	-10360(30)	21213(14)	280(9)	240(8)	103(5)	-16(8)	3(6)	-1(5)
H5	75474(39)	-38172(27)	32069(19)	300(11)	149(7)	245(8)	72(8)	50(8)	-34(6)
H6	64033(39)	-34202(28)	52081(17)	324(11)	189(7)	188(7)	11(7)	2(7)	87(6)
H7A	47726(32)	10106(26)	34000(18)	214(8)	149(6)	251(8)	38(6)	-12(7)	20(6)
H7B	37989(30)	-10450(32)	33650(19)	152(7)	252(9)	257(8)	-53(7)	-37(6)	-28(7)

- [6] D. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 4865.
 [7] V. F. Sears in K. Sköld, D. L. Price (Hrsg.): *Methods of Experimental Physics (Neutron Scattering)*. Vol. 23, Part A; Academic Press, Orlando, FL, USA 1986.
 [8] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53752, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [9] a) O. Ermer: *Aspekte von Kraftfeldrechnungen*, Wolfgang Baur Verlag, München 1981; b) O. Ermer, S. Lifson, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4121; c) O. Ermer, *Struct. Bonding (Berlin)* 27 (1976) 161; d) O. Ermer, *Z. Naturforsch. B32* (1977) 837.
 [10] Diese beiden Diederwinkel lassen sich leicht als Beträge der „uneigentlichen“ Torsionswinkel C4-C5-C6...H5 und C1...C5-C6-H6 ermitteln (Abb. 1b) [9a-c].
 [11] a) W. L. Duax, M. D. Fronckowiak, J. F. Griffin, D. C. Rohrer in J. Jortner, B. Pullman (Hrsg.): *Intramolecular Dynamics*, Reidel, Dordrecht, Holland 1982, S. 505; b) O. Ermer, J. D. Dunitz, I. Bernal, *Acta Crystallogr. B29* (1973) 2278.
 [12] a) W. H. Watson, J. Galloy, P. D. Bartlett, A. A. M. Roof, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2022; b) J.-P. Hagenbuch, P. Vogel, A. A. Pinkerton, D. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 1818; c) R. Gleiter, J. Spanget-Larsen, *Tetrahedron Lett.* 24 (1982) 927; J. Spanget-Larsen, R. Gleiter, *Tetrahedron* 39 (1983) 3345; d) L. A. Paquette, P. Charumilind, M. C. Böhm, R. Gleiter, L. S. Bass, J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3136; e) O. Ermer, C.-D. Bödecker, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 943; f) K. N. Houk, N. G. Rondan, F. K. Brown, W. L. Jorgensen, J. D. Madura, D. C. Spellmeyer, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5980; g) F. S. Jørgensen, *Tetrahedron Lett.* 25 (1983) 5289; h) C. A. Johnson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1135; i) siehe auch: W. H. Watson (Hrsg.): *Stereochemistry and Reactivity of Systems Containing π Electrons*, Verlag Chemie Intl., Deerfield Beach, FL, USA 1983.
 [13] a) H. D. Rudolph, H. Dreizler, A. Jaeschke, P. Wendling, *Z. Naturf. A22* (1967) 940; b) D. R. Lide, D. E. Mann, *J. Chem. Phys.* 27 (1957) 868; c) siehe auch: R. K. Harris, M. Thorley, *J. Mol. Spectrosc.* 42 (1972) 407; T. Ogata, A. P. Cox, D. L. Smith, P. L. Timms, *Chem. Phys. Lett.* 26 (1974) 186.
 [14] a) H. B. Bürgi, E. Shefter, *Tetrahedron* 31 (1975) 2976; b) R. A. Kydd, *Spectrochim. Acta* 27A (1971) 2067; c) R. L. Arnett, B. L. Crawford, *J. Chem. Phys.* 18 (1950) 118; B. L. Crawford, J. E. Lancaster, R. G. Inskeep, *ibid.* 21 (1953) 678.
 [15] **5**: monokline Kristalle, $F_p = 113^\circ\text{C}$ (aus Aceton); Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 5.896(1)$, $b = 6.624(2)$, $c = 24.688(16)$ Å, $\beta = 90.74(3)^\circ$; $\rho_{\text{ber}} = 1.297$ g cm $^{-3}$. Intensitätsmessungen bei Raumtemperatur auf Vierkreisdiffraktometer ($\lambda_{\text{Mo}} = 0.71069$ Å, $\theta_{\text{max}} = 27^\circ$); direkte Methoden; Verfeinerung (C.O. anisotrop, H isotrop) unter Verwendung von 1529 Reflexen mit $F_0 > 3\sigma(F_0)$; $R = 0.046$, $R_w = 0.047$ [8]. - **6**: trikline Kristalle, $F_p = 93^\circ\text{C}$ (aus Pentan); Raumgruppe $P\bar{1}$ angenommen, $Z = 2$, $a = 8.393(2)$, $b = 9.535(4)$, $c = 10.758(5)$ Å, $\alpha = 78.14(3)$, $\beta = 68.02(3)$, $\gamma = 71.95(2)^\circ$; $\rho_{\text{ber}} = 1.362$ g cm $^{-3}$; Meßbedingungen, Strukturlösung und Verfeinerung wie für **5**; 1716 Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$; $R = 0.080$, $R_w = 0.079$ [8].

Darstellung und Struktur von [(C₅H₅)₂TiS₄AsCH₃], einem neuen Reagens zur Synthese schwefelreicher Heterocyclen**

Von Ralf Steudel*, Birger Holz und Joachim Pickardt

Titanocenpentasulfid Cp₂TiS₅ **1** (Cp = η^5 -C₅H₅) hat sich als außerordentlich wertvolles Reagens zur Synthese schwefel- und selenhaltiger Homo- und Heterocyclen erwiesen, da es bereits unter milden Bedingungen mit zahlreichen Schwefel- und Selenhalogeniden unter Abspaltung von Cp₂TiCl₂ zu entsprechenden Ringverbindungen reagiert. Zwölf Verbindungen der Typen S_n und Se_xS_y ($n = 6-20$; $x = 1-3$; $x + y = 6-8$) wurden auf diese Weise rein hergestellt^[1]. Auch die symmetrischen Zweikernkomplexe Cp₄Ti₂S₄ und Cp₄Ti₂S₆ reagieren mit SCl₂, S₂Cl₂, SeBr₂ und Se₂Cl₂ unter Abspaltung von Cp₂TiCl₂, wobei primär ein einkerniger Titanocenkomplex gebildet wird^[2] [siehe z. B. Gl. (a)]. Nach diesem Schema haben wir jetzt den ersten arsenhaltigen Titanocenkomplex synthetisiert [Gl. (b)].



2 wurde in 20% Ausbeute in Form schwarzroter, bei 20 °C an Luft beständiger Kristalle erhalten^[3]. **2** ist sehr gut löslich in CS₂, CH₂Cl₂ und CHCl₃, weniger gut in CCl₄. Im Massenspektrum (17 eV, 100 °C) wird ein Signal für das Molekülion bei m/z 396 beobachtet, und im ¹H-NMR-Spektrum (80 MHz) treten bei 20 °C in CDCl₃ drei Singulets bei $\delta = 6.35$ (Cp), 5.86 (Cp) und 0.43 (CH₃) auf^[3]. Danach ist die Konformation des Metallacyclus bei 20 °C starr, was den Erfahrungen beim Cp₂TiS₅ entspricht, dessen Cp-NMR-Signale erst bei 90 °C koaleszieren^[6]. Allerdings erfordert eine Äquivalenz der Cp-Liganden außer der Ringinversion des Metallacyclus gleichzeitig die pyramidale Inversion am As-Atom. Die beiden Cp-Protonensignale im NMR-Spektrum von **1** (CDCl₃, 80 MHz) liegen bei $\delta = 6.35$ und 6.09. Der erste Wert stimmt genau mit dem einen Cp-Signal im Spektrum von **2** überein. Daher kann man diesen Wert den Protonen des Cp-Liganden zuordnen, der am weitesten von der Methylgruppe entfernt ist.

Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[7] ergab, daß in **2** ein sesselförmiger Ring TiS₄As vorliegt, der die Methylgruppe am Arsenatom in axialer Position enthält (Abb. 1). Die Molekülstruktur von **2** ähnelt stark der von **1**^[8], indem Winkel und Abstände in dem Fragment (C₅H₅)₂TiS₄ in beiden Verbindungen nahezu gleich sind. So beträgt der mittlere Abstand der Cp-Kohlenstoffatome vom Titanatom in **1** 237.4 pm und in **2** 238.2 pm, der Winkel S-Ti-S in **1** 94.6° und in **2** 94.4°. Die beiden S-S-Abstände in **2** (Mittelwert 205.8 pm) gleichen nicht nur den entsprechenden Abständen in **1** (205.9 pm), sondern annähernd auch denen im ebenfalls sesselförmigen cyclo-Hexaschwefel (S₆; 206.8 pm^[9]). Die beiden As-S-Abstände sind mit 226 pm etwas länger als in As₂S₃ (221 pm) und As₄S₄ (224 pm)^[10]. Obwohl die Moleküle von **2** im Kristall allgemeine Lagen besetzen, hat der

*] Prof. Dr. R. Steudel, Dipl.-Chem. B. Holz, Prof. Dr. J. Pickardt Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Sekr. C 2 Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

**] Schwefelverbindungen, 128. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Verband der Chemischen Industrie gefördert. - 127. Mitteilung: R. Steudel, G. Holdt, T. Göbel, *J. Chromatogr.* 475 (1989) 442.

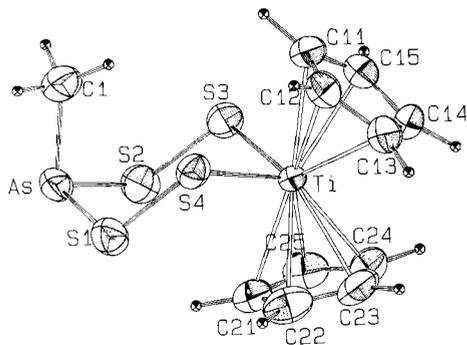
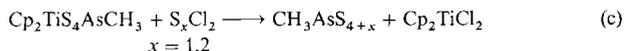


Abb. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Abstände C1-As 195, As-S1 226.4, As-S2 225.9, S1-S4 205.6, S2-S3 205.9, Ti-S4 241.9, Ti-S3 243.0; C1-As-S1 99.0, C1-As-S2 99.6, As-S1-S4 107.4, S1-S4-Ti 111.0, S4-Ti-S3 94.4, Ti-S3-S2 111.1, S3-S2-As 108.3, S2-As-S1 105.9.

TiS₄As-Ring ungefähr die Symmetrie C_v. In gewissem Maße ähnelt dieser Ring dem in [Cp₂Ti(μ-S₂)₂C(CH₃)₂]^[15].

2 reagiert bei 20 °C in CCl₄ mit SCl₂ oder S₂Cl₂ rasch und quantitativ zunächst zu Cp₂TiCl₂ und *cyclo*-Arsasulfanen CH₃AsS_m, die mit Umkehrphasen(RP)-HPLC und ¹H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurden [Gl. (c)].



Die beiden neuen Verbindungen CH₃AsS₅ und CH₃-AsS₆^[11] bilden mit dem bereits bekannten CH₃AsS₇^[12] eine homologe Reihe heterocyclischer Verbindungen, da ihre ¹H-NMR-Verschiebungen sehr ähnlich sind und ihre HPLC-Retentionszeiten, ausgedrückt als ln k', wie bei den Schwefelhomocyclen linear von der Ringgröße m + 1 abhängen (Tabelle 1). Danach ist es wahrscheinlich, daß die Struktur

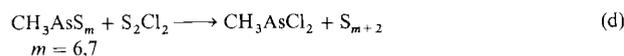
Tabelle 1. Retentionszeiten t_R von CH₃AsS_m und S_n unter gleichen chromatographischen Bedingungen (k' = (t_R - t₀)/t₀; t₀ = Totzeit = 1.20 min [13]). Die Korrelationskoeffizienten der linearen Regressionen waren besser als 0.995.

Ringgröße		6	7	8	9
CH ₃ AsS _m :	t _R (min):	2.71	3.19	3.67	—
S _n :	t _R (min):	3.17	3.72	4.80	6.38

$$\ln k'_1 = 0.246 (m+1) - 1.236; \ln k'_2 = 0.326 n - 1.492.$$

von CH₃AsS₆ der von S₇^[15] ähnelt. Im Gegensatz zur Synthese von CH₃AsS₇, das aus CH₃AsCl₂ und Cp₂TiS₅ in CS₂ durch Kochen unter Rückfluß in einer mechanistisch bisher ungeklärten Reaktion entsteht, liefert die Synthese nach Gleichung (c) *cyclo*-Arsasulfane definierter Ringgröße.

CH₃AsS₆ zersetzt sich in CCl₄-Lösung im Sonnenlicht unter Bildung von homologen CH₃AsS_m-Molekülen und Schwefelringen S_n. Mit S₂Cl₂ reagieren sowohl CH₃AsS₆ als auch CH₃AsS₇ in CCl₄ bei 20 °C langsam nach Gleichung (d).



Auf diese Weise konnte die Ringgröße der Arsasulfane ermittelt werden, da die entstehenden Schwefelringe S_{m+2} leicht durch ihre HPLC-Retentionszeit identifiziert werden können (Tabelle 1 und^[14]). CH₃AsCl₂ wurde ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Da Reaktion (d) teilweise auch schon bei der Umsetzung (c) abläuft, enthalten die Re-

aktionsprodukte außer CH₃AsS_m immer auch etwas S₈, vor allem bei S₂Cl₂-Überschuß^[11].

Eingegangen am 28. April 1989 [Z 3312]

- Es handelt sich um S₆, S₇, S₉, S₁₀, S₁₁, S₁₂, S₁₃, S₁₅, S₂₀, SeS₅, Se₂S₅, Se₃S₅; siehe M. Schmidt, B. Block, H. D. Block, H. Köpf, E. Wilhelm, *Angew. Chem.* 80 (1968) 660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 632; M. Schmidt, E. Wilhelm, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1970, 1111; T. Sandow, J. Steidel, R. Stuedel, *Angew. Chem.* 94 (1982) 782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1982) 794; R. Stuedel, E.-M. Strauss, *ibid.* 96 (1984) 356 bzw. 23 (1984) 362; R. Stuedel, R. Strauss, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 1775; R. Stuedel, R. Strauss, D. Jensen, *Chem.-Ztg.* 109 (1985) 349; R. Stuedel, J. Steidel, T. Sandow, *Z. Naturforsch. B41* (1986) 958; R. Strauss, R. Stuedel, *ibid.* 43 (1988) 1151.
- R. Stuedel, D. Jensen, M. Papavassiliou, *Phosphorus Sulfur Silicon* 41 (1989) 349 und unveröffentlichte Ergebnisse.
- 1.2 g Cp₂TiS₄ (2.48 mmol) [4], suspendiert in 200 mL CCl₄, werden 10 min gerührt und mit 0.214 mL CH₃AsCl₂ (2.40 mmol) versetzt. Nach ca. 15 h Rühren bei 20 °C wird der Niederschlag von Cp₂TiCl₂ und überschüssigem Edukt abfiltriert, das Filtrat im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand (0.6 g) in CH₂Cl₂ gelöst. Die Lösung wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel 40 F₂₅₄ (95 g, Säulenlänge 55 cm; Elutionsmittel: CH₂Cl₂) fraktioniert (Nebenprodukte: Cp₂TiS₅, S₈ und andere). Die **2** enthaltenden Fraktionen (Kontrolle durch HPLC) werden vereinigt, im Vakuum zur Trockne eingengt, in wenig CH₂Cl₂ gelöst und erneut chromatographiert (Elutionsmittel CCl₄/Diethylether 70/30 v/v). Die eingedampften Fraktionen von **2** werden aus 10 mL heißem CCl₄ umkristallisiert. Ausbeute: 190 mg **2** (0.48 mmol), Fp = 155 °C (Zers.). Die CH-Analysenwerte entsprechen den berechneten Werten. Im Massenspektrum treten Signale des Molekül-Ions (M⁺) bei m/z 396 und von Fragment-Ionen bei m/z 332 (M⁺-S₂), 317 (M⁺-S₂CH₃), 276 (As₂(CH₃)₂S₃), 261 (As₂CH₃S₃), 242 (Cp₂TiS₂), 210 (Cp₂TiS), 197 (As₂CH₃S), 178 (Cp₂Ti), und 154 (AsCH₃S₂) auf. IR-Spektrum (KBr-Preßling) $\tilde{\nu}$ = 3090(m), 2930–2860(w), 1435(m), 1380(w), 1360(w), 1220(wm), 1025–1018(m), 860(m), 835(vs), 815(sh), 580(m), 490(m), 430(m), 385(sh), 370(m), 340(m), 325(m) cm⁻¹.
- D. Giolando, T. B. Rauchfuss, A. L. Rheingold, S. R. Wilson, *Organometallics* 6 (1987) 667.
- D. M. Giolando, T. B. Rauchfuss, *Organometallics* 3 (1984) 487.
- H. Köpf, B. Block, M. Schmidt, *Chem. Ber.* 101 (1968) 272.
- Kristallstrukturanalyse von **2**: Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14); a = 1333.7(7), b = 809.8(9), c = 1448.4(9) pm, α = 90, β = 115.13(6), γ = 90°, V = 1416.25 × 10⁶ pm³, Z = 4, ρ_{trig.} = 1.86 g cm⁻³, μ(MoKα) = 33.47 cm⁻¹. Syntex-P2₁-Diffraktometer, Raumtemperatur, MoKα-Strahlung (λ = 71.069 pm), 2θ ≤ 50°; 2088 unabhängige Reflexe, davon 1935 mit I ≥ 2σ(I), empirische Absorptionskorrektur, Strukturlösung nach Patterson-Methode, Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome außer Wasserstoff, die CH-Bindungen wurden berechnet und nicht verfeinert: 159 Parameter, R = Σ(|F_o| - |F_c|)/Σ|F_o| = 0.0643. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54021, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- E. F. Epstein, I. Bernal, H. Köpf, *J. Organomet. Chem.* 26 (1971) 229.
- J. Steidel, J. Pickardt, R. Stuedel, *Z. Naturforsch. B33* (1978) 1554.
- Übersicht: D. B. Sowerby in I. Haiduc, D. B. Sowerby (Hrsg.): *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles*, Vol. 2, Academic Press, London 1987, S. 713.
- In einem typischen Experiment wurden 560 mg (1.41 mmol) **2** in 60 mL CCl₄ gelöst und unter Rühren eine Lösung von S₂Cl₂ in CCl₄ (1 mmol S₂Cl₂/mL) portionsweise zugesetzt, worauf die anfangs dunkelrote Lösung hellrot wird und ein roter Niederschlag (Cp₂TiCl₂) ausfällt. Nach jeder S₂Cl₂-Zugabe wurde ein Chromatogramm aufgenommen. Maximal wurden 2 mol S₂Cl₂ pro mol **2** eingesetzt. Das Verhältnis der Höhen der S₈ und CH₃AsS₆ zugeordneten Peaks stieg mit dem Molverhältnis S₂Cl₂:**2** stetig an; beim Molverhältnis 1:1 betrug das Peakhöhenverhältnis 0.05. ¹H-NMR-Spektrum von CH₃AsS₆(CCl₄/CDCl₃): Singulett bei δ = 1.85.
- I. Pauli, *Dissertation*, Universität Würzburg 1987; CH₃AsS₇ bildet einen kronenförmigen achtgliedrigen Ring mit der Methylgruppe in äquatorialer Stellung. Die Synthese haben wir reproduziert. ¹H-NMR-Spektrum (CCl₄/CDCl₃): Singulett bei δ = 1.80.
- Elutionsmittel: Methanol, Trennsäule: 10C18 Radial-Pak (Waters), UV-Detektor (254 nm); wegen weiterer Details siehe [14]. Bei Verwendung von Methanol/Wasser (90/10 v/v) als Elutionsmittel können die Schwefelhomocyclen von den Arsasulfanen am besten getrennt werden.
- R. Stuedel, H.-J. Mäusle, D. Rosenbauer, H. Möckel, T. Freyholdt, *Angew. Chem.* 93 (1981) 402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 394; R. Strauss, R. Stuedel, *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 326 (1987) 543.
- R. Stuedel, J. Steidel, J. Pickardt, F. Schuster, R. Reinhardt, *Z. Naturforsch. B35* (1980) 1378.