

Schnelle Autoxidation bildet hochoxidierte RO_2 -Radikale in der Atmosphäre**

Tuija Jokinen, Mikko Sipilä, Stefanie Richters, Veli-Matti Kerminen, Pauli Paasonen, Frank Stratmann, Douglas Worsnop, Markku Kulmala, Mikael Ehn, Hartmut Herrmann und Torsten Berndt*

Abstract: Auf welchen Wegen biogene Emissionen (vor allem Isopren und Monoterpene) in der Gasphase der Atmosphäre oxidiert werden, ist Gegenstand intensiver Forschung. Besonderes Interesse gilt hierbei der Bildung von Aerosolbestandteilen. Diese Laborstudie zeigt, dass die häufigsten Monoterpene (Limonen und α -Pinen) nach dem Angriff von O_3 oder OH-Radikalen innerhalb von Sekunden hochoxidierte RO_2 -Radikale mit bis zu 12 O-Atomen und zugehörige geschlossenschalige Endprodukte bilden. Der Gesamtprozess, intramolekulare $\text{ROO} \rightarrow \text{QOOH}$ -Reaktion mit anschließender O_2 -Addition und Bildung eines neuen $\text{R}'\text{OO}$ -Radikals, ähnelt den bekannten Autoxidationsprozessen in flüssiger Phase (QOOH steht für ein Hydroperoxyalkyl-Radikal). Feldmessungen belegen die Bedeutung des Prozesses für die Atmosphärenchemie. Somit ist das Prinzip der Autoxidation auf die Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen in der Atmosphäre anwendbar; sie liefert extrem schwerflüchtige Produkte, die zur organischen Aerosolmasse beitragen und dadurch das Aerosol-Wolken-Klimasystem beeinflussen.

Autoxidationsprozesse, z. B. die Oxidation von Kohlenwasserstoffen durch atmosphärisches O_2 , laufen in der flüssigen Phase einfach ab und sind seit ihrer Entdeckung 1875^[1] wohlbekannt. In dieser Kettenreaktion freier Radikale reagiert ein initial gebildetes Alkylradikal mit O_2 zu einem RO_2 -Radikal. Dieses Radikal durchläuft inter- oder intramolekulare H-Abstraktion, wobei ein Hydroperoxid und ein weiteres Alkylradikal, das die Kettenreaktion fortsetzt, gebildet

werden. Weitere Reaktionen der Hydroperoxide führen zu Alkoholen, Aldehyden, Ketonen und Carbonsäuren.^[2]

Autoxidationsprozesse galten als unwichtig für die Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen in der Atmosphäre, da die Kettenfortpflanzung durch intermolekulare H-Abstraktion wegen der geringen Kohlenwasserstoffkonzentrationen (wenige ppbV oder niedriger) sehr unwahrscheinlich ist. Außerdem kann die intramolekulare H-Verschiebung $\text{ROO} \rightarrow \text{QOOH}$ nur mit bimolekularen Reaktionen wie der Reaktion mit NO , HO_2 oder anderen RO_2 -Radikalen konkurrieren, wenn relativ schwache C-H-Bindungen vorhanden sind (QOOH steht für ein Hydroperoxyalkyl-Radikal).^[3] Vor kurzem wiesen Ehn et al.^[4] extrem schwerflüchtige organische Verbindungen (ELVOCs) in der Luft in nördlichen Wäldern sowie bei der Oxidation von α -Pinen in einer Simulationskammer nach. Man nimmt an, dass die ELVOCs OOH-Gruppen enthalten und ihre Bildung einem Autoxidationsprozess ähnelt.

Wir haben umfassende Messungen zur Ozonolyse von Limonen und α -Pinen (einschließlich der OH-Radikalreaktion) über einen großen Konzentrationsbereich der Alkene (atmosphärisch und höher) in einem Strömungsrohr bei Atmosphärendruck durchgeführt.^[5] Die Bildung der Produkte (Radikale und geschlossenschalige Produkte) wurde mithilfe eines NO_3^- -Cl-APi-TOF-Massenspektrometers^[6] verfolgt, das die hochoxidierten Substanzen effizient als NO_3^- -Addukte detektiert.^[4b] Eine detaillierte Beschreibung der experimentellen Herangehensweise befindet sich in den Hintergrundinformationen.

Abbildung 1 zeigt die Konzentrationen der häufigsten RO_2 -Radikale (in Rot) und geschlossenschaligen Produkte (in Schwarz und Blau), die während der Ozonolyseexperimente mit den untersuchten Monoterpopen im Strömungsrohr gebildet wurden. Die strukturell ähnlichen Substanzen Limonen und α -Pinen ergaben identische Signale mit derselben Elementzusammensetzung. Bei Limonen findet der Ozonangriff vorherrschend an der endocyclischen Doppelbindung statt,^[7,8] bei α -Pinen nur dort. Geschlossenschalige C_{10} - und C_{20} -Produkte (genannt Monomere bzw. Dimere) werden für eine gegebene RO_2 -Konzentration bei Limonen effektiver gebildet als bei α -Pinen. Die vollständigen Produktspktren beider Alkene sind in Abbildung S1 zu sehen. Da OH-Radikale im Verlauf der Gasphasenozonolyse der Alkene unvermeidbar durch unimolekularen Zerfall der Criegee-Intermediate^[9] gebildet werden, enthalten die Produktspktren auch Signale der Produkte der Reaktion der Monoterpene mit OH-Radikalen. Eine Unterscheidung

[*] T. Jokinen, S. Richters, Dr. F. Stratmann, Prof. H. Herrmann, Dr. T. Berndt

Leibniz-Institut für Troposphärenforschung, TROPOS
04318 Leipzig (Deutschland)

T. Jokinen, Dr. M. Sipilä, Prof. V.-M. Kerminen, Dr. P. Paasonen, Dr. D. Worsnop, Prof. M. Kulmala, Dr. M. Ehn
Department of Physics, P.O. Box 64
00014 University of Helsinki (Finnland)

Dr. D. Worsnop
Aerodyne Research Inc., Billerica, Massachusetts 01821 (USA)

[**] Wir danken K. Pielok, R. Gräfe und A. Rohmer für die technische Unterstützung und dem tofTools-Team für das Bereitstellen von Software zur Datenanalyse. Das Projekt ist teilfinanziert durch die Europäische Kommission (FP7-ENV-2010-265148), die „Academy of Finland“ (CoE-Projekt 1118615 und Projekt 251427) und den Europäischen Forschungsrat (ATMNUCLE, Fördernummmer 227463).

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201408566> zu finden.

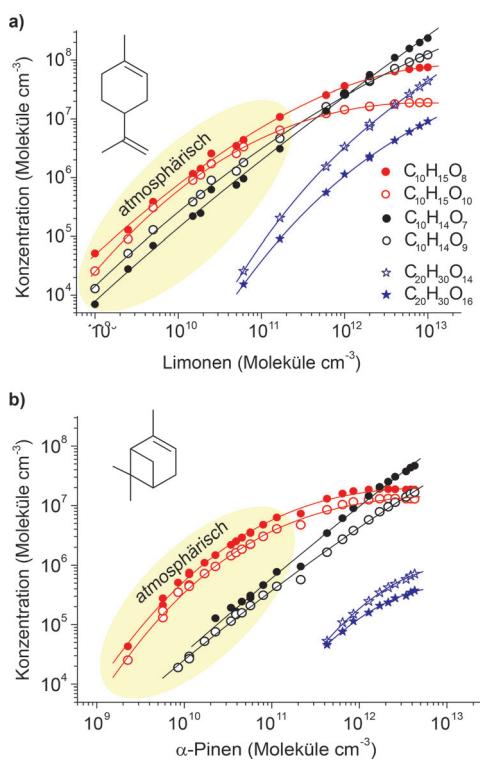


Abbildung 1. Konzentrationen ausgewählter hochoxidierte Produkte von a) Limonen und b) α -Pinen als Funktion der Alkenkonzentration; $[O_3] = 6.5 \times 10^{11}$ Moleküle cm^{-3} , Reaktionszeit 39.5 s. Rot: die häufigsten RO_2 -Radikale $C_{10}H_{15}O_8$ und $C_{10}H_{15}O_{10}$ ($O_2-C_{10}H_{15-x}(OOH)_xO_2$ mit $x=2$ und 3); die geschlossenschaligen Produkte $C_{10}H_{14}O_7$ und $C_{10}H_{14}O_9$ (Monomere; schwarz) sowie $C_{20}H_{30}O_{14}$ und $C_{20}H_{30}O_{16}$ (Dimere; blau).

wurde in späteren Experimenten durch die Zugabe von OH-Radikalfängern möglich.

Die Signale, die RO_2 -Radikale zugeordnet wurden, konnten durch Zugabe von NO und den Nachweis der bekannten Produkte der $RO_2 + NO_x$ -Reaktion, organische Nitrate oder Peroxynitrate,^[10] bestätigt werden. Die $RONO_2$ -Ausbeuten der Reaktion $RO_2 + NO \rightarrow RONO_2$ betragen für die beiden häufigsten RO_2 -Radikale $C_{10}H_{15}O_8$ und $C_{10}H_{15}O_{10}$ 32 bzw. 27% (siehe Abbildung S2 in den Hintergrundinformationen).

Eine Reihe von Experimenten mit Limonen wurde durchgeführt, um einen tieferen Einblick in die Bildung der hochoxidierten Produkte zu erhalten. Zuerst wurde die Ozonolyse sowohl mit schwerem Ozon ($^{18}O_3$) als auch mit normalem Ozon ($^{16}O_3$) durchgeführt (siehe Abbildung S3). Mit $^{18}O_3$ waren alle Hauptsignale um vier Masseneinheiten verschoben. Dies entspricht dem Einbau zweier O-Atome des angreifenden Ozons in die Produkte. Für α -Pinen ergab sich bereits früher ein ähnlicher Befund mit unserem Strömungsrohr.^[4b] Für die Signale der ^{18}OH -initiierten Reaktion mit Limonen wird eine Verschiebung um zwei Masseneinheiten (Produkte der OH-Addition an Limonen) gegenüber der ^{16}OH -initiierten Reaktion erwartet. Diese Signale wurden beim Vergleich der $^{18}O_3$ - und $^{16}O_3$ -Spektren gefunden, jedoch mit geringen Intensitäten. Die detektierten Signale mit un-

geradem Masse-Ladungs-Verhältnis und zwei O-Atomen des angreifenden Ozons entsprechen der RO_2 -Radikalformel $O_2-C_{10}H_{15-x}(OOH)_xO_2$, $x=1-4$, jeweils mit einer Differenz von 31.9898 Th (zwei O-Atome) („O,O“ steht für zwei von Ozon stammende O-Atome; die nicht von der IUPAP oder IUPAC anerkannte Einheit 1 Thomson (Th) für das Masse-Ladungs-Verhältnis entspricht einer atomaren Masseneinheit über einer Elementarladung). Ihre Bildung kann ausgehend von den Criegee-Intermediaten **2a** und **2b** nach Abspaltung eines OH-Radikals erklärt werden (Schema 1a). Die gebildeten Alkyrradikale **3a–3c** reagieren mit O_2 zu den entsprechenden RO_2 -Radikalen **4a–4c**. Das Fortschreiten des Autoxidationsprozesses, d. h. intramolekulare H-Abstraktion und O_2 -Addition, führt zu einer Zunahme von x . Schema 1b zeigt als Beispiel die Reaktionsabfolge ausgehend von **4c**.

Die relativ schwachen Signale, die der OH-initiierten RO_2 -Bildung zugeordnet werden, entsprechen der Formel $HO-C_{10}H_{16-x}(OOH)_xO_2$, $x=2-4$, jeweils wieder mit einer Differenz von 31.9898 Th. Die ersten Schritte der OH-Radikalreaktion mit Limonen sind in Schema 1c dargestellt. Die weitere Autoxidation verläuft ähnlich wie für **4c** in Schema 1b gezeigt. Die Experimente mit und ohne OH-Radikalfänger (H_2 oder C_3H_8) bestätigen die Zuordnung der RO_2 -Radikale entweder zur Ozonolyse oder zur OH-Radikalreaktion (Abbildung 2): Nur die Signale, die der Radikalformel

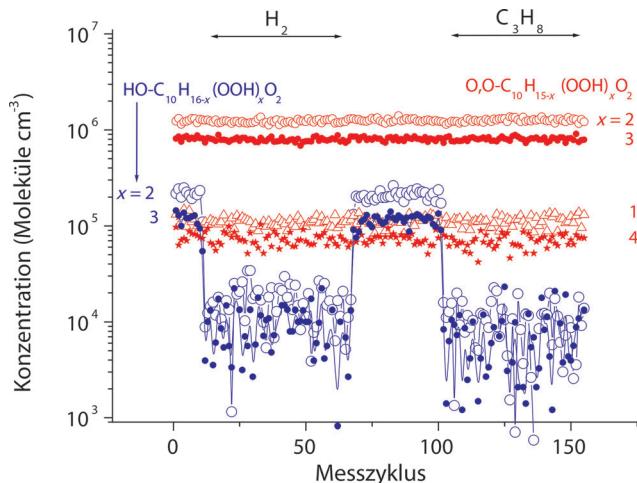
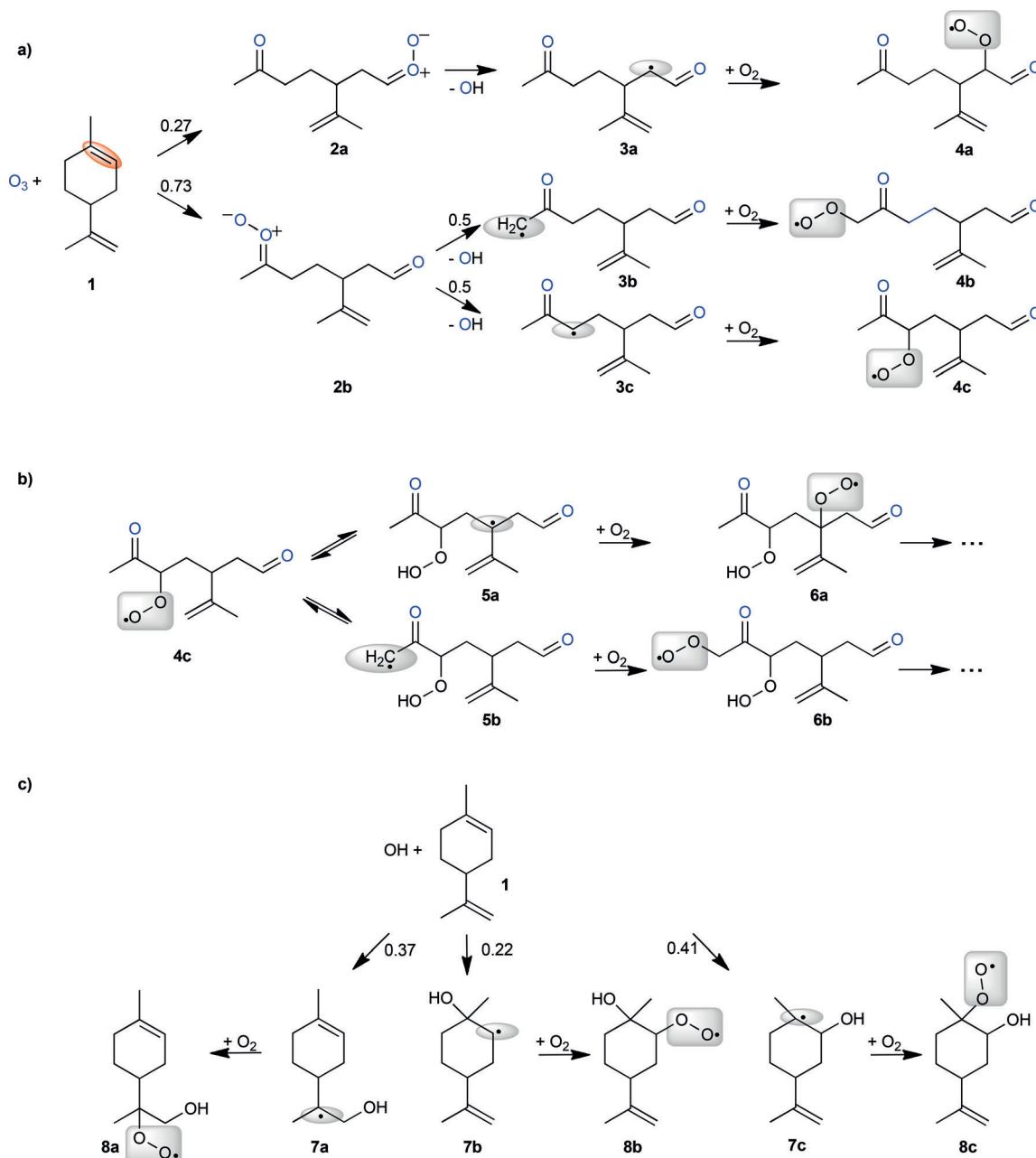


Abbildung 2. RO_2 -Radikalkonzentration mit/ohne OH-Radikalfänger; $[Limonen] = 5.0 \times 10^{10}$, $[O_3] = 5.8 \times 10^{11}$ Moleküle cm^{-3} und – wenn verwendet – $[H_2] = 8.2 \times 10^{16}$ oder $[C_3H_8] = 1.6 \times 10^{15}$ Moleküle cm^{-3} , die mehr als 98% der OH-Radikale abfangen; Reaktionszeit: 8.3 s.

$HO-C_{10}H_{16-x}(OOH)_xO_2$ und damit der OH-initiierten Oxidation zugeordnet wurden, nehmen in Gegenwart von H_2 oder C_3H_8 ab, während die $O,O-C_{10}H_{15-x}(OOH)_xO_2$ -Radikalsignale der Ozonolyse unbeeinflusst bleiben.

Die zeitlichen Veränderungen bei den RO_2 -Radikalen und die Bildung der geschlossenschaligen Produkte wurden nahe atmosphärischer Eduktkonzentrationen über einen



Schema 1. Bildung von RO₂-Radikalen bei der durch Ozon und OH-Radikale initiierten Oxidation von Limonen. a) Erste Schritte der Ozonolyse, nur der O₃-Angriff an der reaktivsten endocyclischen Doppelbindung ist dargestellt.^[7,8] b) Beispiel der reversiblen intramolekularen H-Abstraktion (ROO → QOOH) ausgehend von **4c** mit anschließender Addition von O₂. c) Erste Schritte der OH-Radikalreaktion, Verzweigungsverhältnis aus. Lit. [7].

Reaktionszeitbereich von 8.3 bis 39 s untersucht. Abbildung 3 zeigt die Zeitabhängigkeit der Konzentrationen der O₂O₂-C₁₀H_{15-x}(OOH)_xO₂- und HO-C₁₀H_{16-x}(OOH)_xO₂-Radikale sowie ausgewählter geschlossenschaliger Monomere und Dimere.

Alle RO₂-Radikalkonzentrationen stiegen mit der Zeit an (Abbildung 3), wobei die relativen Konzentrationsverhältnisse nach maximal 10 s fast konstant blieben. Dies zeigt die schnelle Umwandlung eines RO₂-Radikals in das nächste auf

einer Zeitskala von wenigen Sekunden oder kürzer. Die Komplexität des Reaktionssystems erlaubt aber keine genauere Bestimmung der RO₂-Umwandlungskinetik.

Durch Variation der O₂-Konzentration konnte getestet werden, ob die Geschwindigkeit der Rückreaktion QOOH → ROO (z. B. **5a** → **4a**) mit der Geschwindigkeit der O₂-Addition an QOOH (z. B. **5a** + O₂ → **6a**) konkurrieren kann. Merkliche Änderungen der RO₂-Konzentration (bis zu einem Faktor 2) traten bei Verringerung der O₂-Konzentration um

den Faktor 3 gegenüber Atmosphärenbedingungen auf. Eine Reduktion der O_2 -Konzentration um den Faktor 300 dagegen beeinflusste die Produktbildung erheblich (siehe Abbildung S4). Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass selbst in der Atmosphäre mit $[O_2] = 5.2 \times 10^{18}$ Moleküle cm^{-3} die Intermediate QOOH nicht ausschließlich mit O_2 weiterreagieren. Der Geschwindigkeitskoeffizient der Rückreaktion $QOOH \rightarrow ROO$ kann in derselben Größenordnung liegen wie $k_{O_2}[O_2] = 5.2 \times 10^6 s^{-1}$ ($k_{O_2} = 10^{-12} cm^3 Molek\ddot{u}l^{-1} s^{-1}$ ^[11]) für $QOOH + O_2 \rightarrow R'OO$. Dieser Befund stimmt mit Rechnungen zum Geschwindigkeitskoeffizienten der Rückreaktion überein, die für unterschiedliche Reaktionssysteme bis zu $10^8 s^{-1}$ ergeben haben.^[3a]

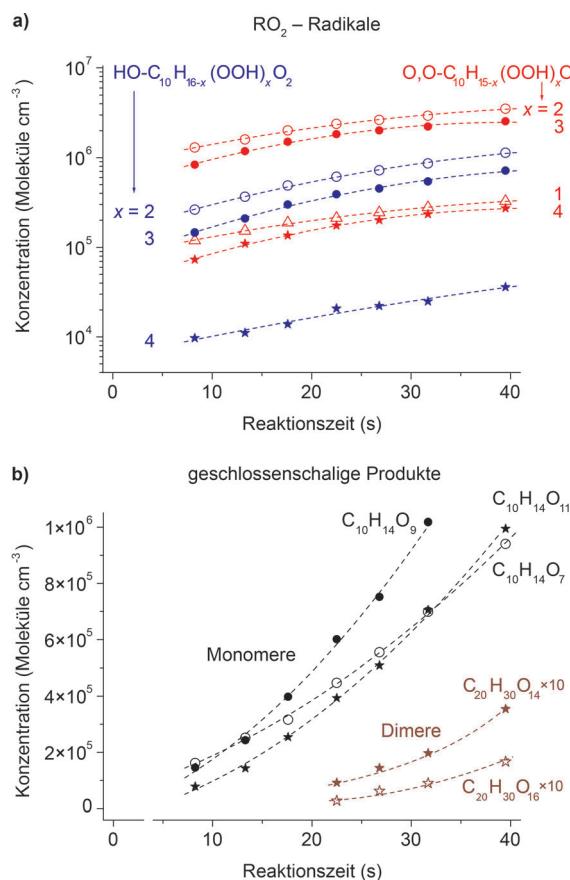


Abbildung 3. Zeitlicher Verlauf der Produktbildung. a) RO_2 -Radikale der Ozon- ($O,O-C_{10}H_{15-x}(OOH)_xO_2$ für $x=1-4$) und OH-Radikalreaktion ($HO-C_{10}H_{16-x}(OOH)_xO_2$ für $x=2-4$); $[Limonen]=5.0 \times 10^{10}$, $[O_3]=5.5 \times 10^{11}$ Moleküle cm^{-3} . Das $HO-C_{10}H_{15}(OOH)_2O_2$ -Signal war zu schwach für eine verlässliche Konzentrationsbestimmung. b) Häufigste geschlossenschalige Produkte mit einem C_{10} -Gerüst (Monomere) und einem C_{20} -Gerüst (Dimere) aus derselben Experimentreihe wie in (a); Werte multipliziert mit dem Faktor 10.

Die Bildung der geschlossenschaligen Monomere (Abbildung 3b) kann formal als Verlust eines O- und eines H-Atoms ausgehend vom $O,O-C_{10}H_{15-x}(OOH)_xO_2$ -Radikal beschrieben werden, z. B. $C_{10}H_{14}O_7$ aus dem RO_2 -Radikal mit $x=2$. Der Verlust eines O- und eines H-Atoms kann auf zwei

Wegen stattfinden, wobei es auf der Grundlage unserer Befunde schwierig ist, schlüssig die Bedeutung der beiden Optionen für die Monomerbildung abzuleiten:

- 1) eine unimolekulare Reaktion, bei der ein OH-Radikal abgespalten wird (Schema S1a)^[3a]
- 2) die Reaktion von $O,O-C_{10}H_{15-x}(OOH)_xO_2$ mit anderen RO_2 -Radikalen unter Bildung von $O,O-C_{10}H_{15-x}(OOH)_xO$. Die nachfolgende Reaktion des Alkoxyradikals mit O_2 lieferte HO_2 und ein Carbonyl $O,O-C_{10}H_{14-x}O(OOH)_x$ ($C_{10}H_{14}O_7$, $C_{10}H_{14}O_9$ usw.); daneben kann Zerfall oder Isomerisierung des Alkoxyradikals auftreten (Schema S1b).^[12]

Die Bildung der Dimere $C_{20}H_{30}O_{14}$ und $C_{20}H_{30}O_{16}$ lässt sich als formale Dimerisierung der OOH-Gruppen enthaltenden RO_2 -Radikale gemäß der Reaktion $RO_2 + R'RO_2 \rightarrow ROOR' + O_2$ verstehen. Das häufigste Dimer, $C_{20}H_{30}O_{14}$, wäre dann das Produkt der formalen Dimerisierung des häufigsten RO_2 -Radikals $O,O-C_{10}H_{13}(OOH)_2O_2$ ($C_{10}H_{15}O_8$). Die Experimente mit schwerem Ozon hatten ergeben, dass diese C_{20} -Dimere vier O-Atome des schweren Ozons enthalten. Damit wird der vorgeschlagene Dimerbildungsmechanismus gestützt.

Feldmessungen an der TROPOS-Messstation in Melpitz,^[13] Deutschland, und der SMEAR-II-Station in Hytiälä,^[14] Finnland, wurden durchgeführt, um die Bedeutung der Laborergebnisse unter Bedingungen in der Atmosphäre zu beurteilen. Alle Signale, die in den Laboruntersuchungen identifiziert wurden, konnten in den Feldmessungen ebenfalls detektiert werden. Die häufigsten hochoxidierten RO_2 -Radikale, $O,O-C_{10}H_{13}(OOH)_2O_2$ und $HO-C_{10}H_{14}(OOH)_2O_2$, erreichten Konzentrationen von einigen 10^7 Moleküle cm^{-3} (Abbildung 4a,b). Ihr Konzentrationsprofil folgte etwa dem Tagesverlauf der Ozon- und OH-Radikal-Konzentrationen (Abbildung 4c,d), abhängig von der Verfügbarkeit der Monoterpenen als zweiten Reaktanten.

Somit bestätigen die Feldmessungen die Befunde der Laborexperimente und belegen die Bedeutung des alten Reaktionsprinzips der Autoxidation für die Oxidation von Kohlenwasserstoffen in der Atmosphäre. Die gebildeten hochoxidierten RO_2 -Radikale und ihre geschlossenschaligen Folgeprodukte sind wahrscheinlich sehr wenig flüchtig, damit für das Wachstum atmosphärischer Aerosole entscheidend und beeinflussen so die Aerosol-Wolken-Klima-Wechselwirkungen. Die hochoxidierten organischen Niträte, die in hohen Ausbeuten in den $RO_2 + NO$ -Reaktionen nachgewiesen wurden, spielen wahrscheinlich ebenfalls eine wichtige Rolle bei der Partikelneubildung.^[15] Weitere experimentelle Arbeiten und Modellierungsstudien sind notwendig, um den Autoxidationsmechanismus und seinen Einfluss auf die Prozesse in der Atmosphäre besser zu verstehen.

Eingegangen am 27. August 2014
Online veröffentlicht am 29. Oktober 2014

Stichwörter: Atmosphärenchemie · Autoxidationen · Massenspektrometrie · Radikalreaktionen

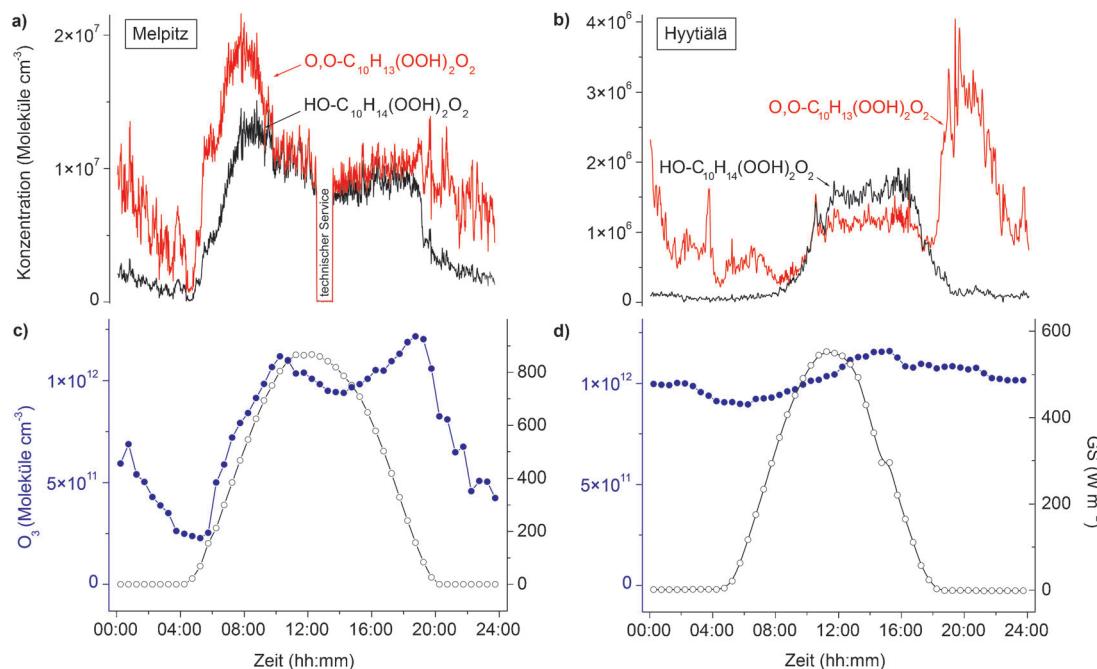


Abbildung 4. Feldmessungen in Melpitz (21. Juli 2013) und Hyttiälä (31. März 2011). Die Messstationen liegen bei (Melpitz) bzw. in (Hyytiälä) einer bewaldeten Region. Die Grafiken a) und b) zeigen den zeitlichen Verlauf der Konzentrationen der wichtigsten hochoxidierten RO_2 -Radikale der Ozon- ($\text{O}_2\text{-C}_{10}\text{H}_{13}(\text{OOH})_2\text{O}_2$) und OH-initiierten Reaktion ($\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}(\text{OOH})_2\text{O}_2$) von Limonen und α -Pinen. In den Grafiken c) und d) sind die entsprechenden Ozonkonzentrationen (blaue Datenpunkte) bzw. Globalstrahlungen (GS, schwarze Datenpunkte) dargestellt. Die Globalstrahlung (GS) gilt als Näherung für die OH-Radikalkonzentration, wenn angenommen werden kann, dass die photochemische OH-Radikalproduktion dominiert. Beide Messungen der hochoxidierten RO_2 -Radikale wurden mit einem NO_3^- -Cl-API-TOF-Massenspektrometer durchgeführt, in Melpitz wie hier beschrieben und in Hyttiälä wie von Jokinen et al.^[6] beschrieben.

[1] H. N. Jazukowitsch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1875**, 8, 766–769.
 [2] a) H. Staudinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, 58, 1075–1079;
 b) A. Rieche, *Angew. Chem.* **1937**, 50, 520–524; c) W. Pritzkow, K. A. Müller, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1956**, 597, 167–181.
 [3] a) J. D. Crounse, L. B. Nielsen, S. Jorgensen, H. G. Kjaergaard, P. O. Wennberg, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, 4, 3513–3520; b) J. D. Crounse, H. C. Knap, K. B. Orsno, S. Jorgensen, F. Paulot, H. G. Kjaergaard, P. O. Wennberg, *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116, 5756–5762.
 [4] a) M. Ehn, E. Kleist, H. Junninen, T. Petäjä, G. Lönn, S. Schobesberger, M. Dal Maso, A. Trimborn, M. Kulmala, D. R. Worsnop, A. Wahner, J. Wildt, T. F. Mentel, *Atmos. Chem. Phys.* **2012**, 12, 5113–5127; b) M. Ehn et al., *Nature* **2014**, 506, 476–479.
 [5] T. Berndt, O. Böge, F. Stratmann, J. Heintzenberg, M. Kulmala, *Science* **2005**, 307, 698–700.
 [6] T. Jokinen, M. Sipilä, H. Junninen, M. Ehn, G. Lönn, J. Hakala, T. Petäjä, R. L. Mauldin III, M. Kulmala, D. R. Worsnop, *Atmos. Chem. Phys.* **2012**, 12, 4117–4125.
 [7] MCM. Master Chemical Mechanism, MCMv3.2: <http://mcm.leeds.ac.uk/MCM/> (2014). Last accessed 30. April 2014.
 [8] L. Baptista, R. Pfeifer, E. C. da Silva, G. Arbilla, *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 10911–10919.
 [9] J. H. Kroll, J. S. Clarke, N. M. Donahue, J. G. Anderson, K. L. Demerjian, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 1554–1560.
 [10] a) R. Atkinson, S. M. Aschmann, W. P. L. Carter, A. M. Winer, J. N. Pitts, *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 4563–4569; b) F. Zabel, A. Reimer, K. H. Becker, E. H. Fink, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 5500–5507.
 [11] P. D. Lightfoot, R. A. Cox, J. N. Crowley, M. Destriau, G. D. Hayman, M. E. Jenkin, G. K. Moortgat, F. Zabel, *Atmos. Environ. Part A* **1992**, 26, 1805–1961.
 [12] S. C. Kwok, J. Arey, R. Atkinson, *J. Phys. Chem. J. Phys. Chem. A* **1996**, 100, 214–219.
 [13] G. Spindler, A. Grüner, K. Müller, S. Schlimper, H. Herrmann, *J. Atmos. Chem.* **2013**, 70, 165–195.
 [14] P. Hari, M. Kulmala, *Boreal Environ. Res.* **2005**, 10, 315–322.
 [15] M. Kulmala et al., *Science* **2013**, 339, 943–946.