

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

REAKTIVE E=C (p-p) π -SYSTEME II: MASSENSPEKTROMETRISCHE UNTERSUCHUNG VON $\text{F}_3\text{CP}=\text{CF}_2$, $\text{F}_3\text{CAs}=\text{CF}_2$, $\text{S}=\text{CF}_2$ UND $\text{Se}=\text{CF}_2$

M. Binnewies^a; J. Grobe^a; D. Le Van^a

^a Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster, Münster, Westf

To cite this Article Binnewies, M. , Grobe, J. and Van, D. Le(1985) 'REAKTIVE E=C (p-p) π -SYSTEME II: MASSENSPEKTROMETRISCHE UNTERSUCHUNG VON $\text{F}_3\text{CP}=\text{CF}_2$, $\text{F}_3\text{CAs}=\text{CF}_2$, $\text{S}=\text{CF}_2$ UND $\text{Se}=\text{CF}_2$ ', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 21: 3, 349 — 355

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648508077678

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648508077678>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

REAKTIVE E=C (p-p) π -SYSTEME II¹: MASSENSPEKTROMETRISCHE UNTERSUCHUNG VON $F_3CP=CF_2$, $F_3CAs=CF_2$, $S=CF_2$ UND $Se=CF_2$

M. BINNEWIES, J. GROBE und D. LE VAN

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster, Corrensstraße 36,
D-4400 Münster / Westf

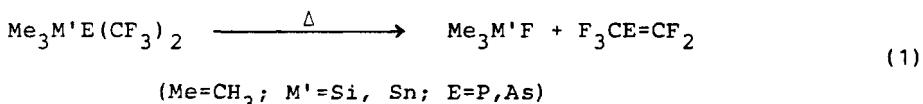
(Received July 2, 1984)

Formation of $[F_3CP=CF_2]^+$, $[F_3CAs=CF_2]^+$, $[S=CF_2]^+$ and $[Se=CF_2]^+$ from their trimethylstannyl-element compounds, either by electron impact ionization or by thermal decomposition in the inlet system of a mass spectrometer has been investigated. The appearance potentials of these compounds and the enthalpy of formation of the four-membered ring $(F_3CPCF_2)_2$ by dimerization of $F_3CP=CF_2$ have been determined.

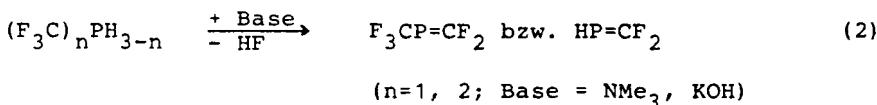
Die Bildung von $[F_3CP=CF_2]^+$, $[F_3CAs=CF_2]^+$, $[S=CF_2]^+$ und $[Se=CF_2]^+$ aus entsprechenden Trimethylstannyl-Element-Derivaten durch Elektronenstoßionisation oder Thermolyse im Einlaßsystem eines Massenspektrometers wird untersucht. Die Auftrittspotentiale dieser Verbindungen und die Bildungsenthalpie des Vierrings $(F_3CPCF_2)_2$ durch Dimerisierung von $F_3CP=CF_2$ werden ermittelt.

1. EINLEITUNG

Eine früher beobachtete Zerfallsreaktion^{2,3} von Trimethylsilyl- bzw. Trimethylstannyl- bis (trifluormethyl)phosphan [Gl. (1)] haben wir vor kurzem zu einem einfachen und effektiven präparativen Verfahren zur Darstellung von $F_3CP=CF_2$, $F_3CAs=CF_2$ und ähnlichen Verbindungen ausbauen können.¹



Damit ist die Möglichkeit gegeben, die in der Literatur⁴⁻⁶ beschriebenen spektroskopischen Untersuchungen zu vervollständigen und vor allem die Reaktivität solcher (p-p) π -Verbindungen systematisch zu studieren. Neben den vor kurzem mitgeteilten NMR-Parametern interessierte zur Charakterisierung die massenspektrometrische Untersuchung dieser Verbindungen. Ein Grund für das Fehlen dieser Information ist wohl in der bisher verwendeten Darstellungsmethode nach Gl. (2) zu suchen, die das gewünschte Produkt nur in geringer Ausbeute neben anderen Komponenten zugänglich macht.^{4,6}



Für diese Untersuchung ist außerdem eine spezielle apparative Ausstattung erforderlich, wie sie in unserem Institut für das Studium von Hochtemperatur-Spezies (z.B. Gaskomplexen)⁷ entwickelt wurde.

2. ERGEBNISSE UND AUSWERTUNG

2.1 Thermolyse von $\text{Me}_3\text{SnP}(\text{CF}_3)_2$

In Tabelle I sind die MS-Daten von Trimethylstannyl- bis (trifluormethyl)-phosphan bei Raumtemperatur und der aus ihm bei 410°C im Einlaßteil des Massenspektrometers erzeugten Pyrolyseprodukte zusammengefaßt. Als signifikante Unterschiede zum Raumtemperatur-Spektrum werden bei der Fragmentierung der Pyrolyseprodukte höhere Intensitäten für die Ionen $[\text{PCF}_3]^+$ und $[\text{F}_3\text{CPCF}_2]^+$ (als Fragment bzw. M⁺ von $\text{F}_3\text{CP}=\text{CF}_2$) und geringere Intensitäten für die SnMe_x -Fragmente ($x = 1, 2, 3$) registriert. Da nach Aussage des Massenspektrums bei 410°C noch keine vollständige Thermolyse des $\text{Me}_3\text{SnP}(\text{CF}_3)_2$ erzielt wird, enthält der Peak m/e = 150 die Fragmentionen $[\text{^{120}SnMe}_2]^+$ und $[\text{F}_3\text{CPCF}_2]^+$. Das Auftrittspotential dieses Peaks ergibt sich zu 9.3 eV und ist wegen des Anteils an $[\text{^{120}SnMe}_2]^+$ -Ionen, für die als Fragmente der intakten $\text{Me}_3\text{SnP}(\text{CF}_3)_2$ -Verbindung ein relativ hohes Auftrittspotential zu erwarten ist, mit Sicherheit größer als die Ionisierungsenergie von $\text{F}_3\text{CP}=\text{CF}_2$.

2.2 Thermolyse von $\text{Me}_3\text{SnAs}(\text{CF}_3)_2$

Die Thermolyse von $\text{Me}_3\text{SnAs}(\text{CF}_3)_2$ wurde unter ähnlichen Bedingungen wie die der analogen Phosphorverbindung (Thermolysetemperatur: 450°C) untersucht. Die

TABELLE I

Massenspektren von $\text{Me}_3\text{SnP}(\text{CF}_3)_2$ und $\text{Me}_3\text{SnAs}(\text{CF}_3)_2$ bei 20°C und bei 410°C bzw. 450°C

$\text{Me}_3\text{SnP}(\text{CF}_3)_2$				$\text{Me}_3\text{SnAs}(\text{CF}_3)_2$			
Ion	m/e	Rel. Int. bei 20°C	Rel. Int. bei 410°C	Ion	m/e	Rel. Int. bei 20°C	Rel. Int. bei 450°C
CF	31	40.9	35.1	HF	20	35.9	63.9
CF_2	50	17.8	18.6	CF	31	32.8	41.7
CF_2H	51	17.6	12.2	CF_2	50	9.3	13.9
PCF	62	9.6	11.1	CF_2H	51	46.9	33.3
PHCF	63	3.5	2.4	CF_3	69	100.0	100.0
CF_3	69	100.0	100.0	As	75	19.5	31.7
PCF_2	81	8.7	11.6	AsF	94	15.9	29.2
PHCF ₂	82	12.6	8.7	AsHF	95	5.8	7.8
PCF_3	100	4.8	12.3	AsF ₂	113	20.0	23.9
Sn	120	9.5	5.5	AsCF ₂	125	4.1	11.1
SnMe	135	18.5	9.5	AsHCF ₂	126	6.1	7.2
SnF	139	11.4	9.5	SnMe	135	4.7	11.1
SnMe ₂	150	4.2	1.7	AsCF ₃	144	2.7	8.1
F_3CPCF_2	150	1.1	2.6	SnMe ₃	165	4.8	8.1
SnMe ₃	165	20.1	9.8	F_3CAsCF_2	194	0.0	1.4
SnMe ₂ F	169	10.7	10.2				

TABELLE II
Massenspektren von $(F_3CPCF_2)_2$ und $(F_3CAsCF_2)_2$

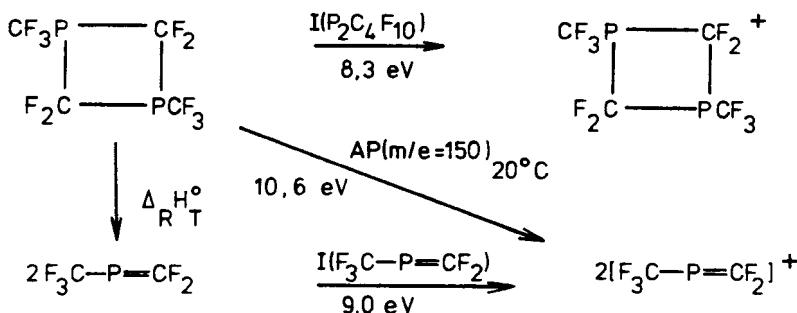
$(F_3CPCF_2)_2$			$(F_3CAsCF_2)_2$		
Ion	m/e	Rel. Int. bei 20°C	Ion	m/e	Rel. Int. bei 20°C
HF	20	13.1	CF_3	69	73.1
P, CF	31	23.6	As	75	34.6
CF_2	50	11.8	AsF	94	76.9
PCF	62	18.4	$AsCF$	106	29.2
CF_3	69	100.0	AsF_2	113	78.5
PC_2F	74	3.2	$AsCF_2$	125	75.4
PCF_2	81	13.7	AsC_2F_2	137	63.8
PC_2F_2	93	18.0	$AsCF_3$	144	87.8
PCF_3	100	47.6	As_2	150	65.4
PC_2F_3	112	1.4	AsC_2F_4	175	88.5
PCF_4	119	2.5	AsC_2F_5	194	100.0
PC_2F_4	131	19.7	As_2CF_2	200	18.5
PC_2F_5	150	8.1	As_2CF_3	219	95.4
PC_3F_5	162	0.1	AsC_3F_6	225	27.7
$P_2C_2F_5$	181	0.5	$As_2C_2F_5$	269	80.8
$P_2C_2F_6$	200	0.1	$As_2C_2F_6$	288	39.2
$P_2C_3F_7$	231	0.1	$As_2C_3F_7$	319	13.8
$P_2C_4F_{10}$	300	0.3	$As_2C_3F_8$	338	61.5
			$As_2C_4F_{10}$	388	29.2

erhaltenen Fragmente und ihre relativen Intensitäten sind in Tabelle I wiedergegeben. Hier ist die Situation übersichtlicher als bei der Phosphorverbindung, weil die Intensität des Molekülions von $F_3CAs=CF_2$ nicht durch Überlagerung mit Fragmenten der Ausgangsverbindung verfälscht wird. Das Auftrittspotential des Peaks m/e = 194 von 8.5 eV sollte daher der Ionisierungsenergie des neutralen $F_3CAs=CF_2$ entsprechen. Diese Interpretation wird gestützt durch das bei Raumtemperatur registrierte Massenspektrum des Dimeren $(F_3CAsCF_2)_2$, in dem das Fragment $[F_3CAsCF_2]^+$ als Basispeak auftritt (Tabelle II).

2.3 Thermolyse der Vierringverbindung $(F_3CPCF_2)_2$

Die MS-Parameter von $(F_3CPCF_2)_2$ bei Raumtemperatur und der bei 400°C erzeugten Pyrolyseprodukte sind in Tabelle II zusammengefaßt. Da die Intensitäten der beobachteten Ionen in beiden Spektren nahezu identisch sind, ist die Entscheidung, ob der bei m/e = 150 beobachtete Peak auf ein Fragment aus $(F_3CPCF_2)_2$ oder auf die direkte Ionisierung des monomeren $F_3CP=CF_2$ zurückgeht, nur auf Grund von Auftrittspotentialmessungen möglich. Für das bei Raumtemperatur durch Elektronenstoßfragmentierung aus $(F_3CPCF_2)_2$ erzeugte Bruchstück $[F_3CPCF_2]^+$ wird ein Wert von 10.6 eV ermittelt, während das durch Thermolyse bei 400°C gebildete Monomere die deutlich niedrigere Ionisierungsenergie von 9.0 eV aufweist. Das Auftrittspotential des Ausgangsmoleküls wurde zu 8.3 eV bestimmt. Diese Meßwerte erlauben die Berechnung der Dissoziationsenthalpie $\Delta_R H_T^0$ von $(F_3CPCF_2)_2$ in zwei Moleküle $F_3CP=CF_2$ mit Hilfe eines thermodynamischen

Kreisprozesses:



Da die Bildung von $\text{F}_3\text{CP}=\text{CF}_2$ aus dem Dimeren $(\text{F}_3\text{CPCF}_2)_2$ —unabhängig vom Weg—stets mit dem gleichen Energieumsatz verbunden ist, gilt $\Delta_{\text{R}} H_{\text{T}}^{\circ} + \text{I}(\text{F}_3\text{CP}=\text{CF}_2) = \text{AP(m/e = 150)}_{20^{\circ}\text{C}}$.

Daraus resultiert für $\Delta_{\text{R}} H_{\text{T}}^{\circ}$ ein Wert von 1.6 eV bzw. 36.9 kcal/mol (154.4 kJ/mol). Legt man für die Dissoziationsentropie von $(\text{F}_3\text{CPCF}_2)_2$ in zwei Mol $\text{F}_3\text{CP}=\text{CF}_2$ den von Schäfer [10] für nichtlineare Moleküle angegebenen Wert von 35 cal/K · mol (146.4 J/K · mol) zugrunde, so ergibt sich für einen realistischen Probendruck von 10^{-4} bar im Pyrolyserohr bei 90%igem Umsatz [$\text{p}(\text{F}_3\text{CP}=\text{CF}_2) = 10\text{p}(\text{F}_3\text{CPCF}_2)_2$] eine Zersetzungstemperatur von 750 K. Wegen der Fehler, mit denen AP-Messungen verbunden sind, kann die Dissoziationsenthalpie auf diesem Wege nur mit einer Sicherheit von ± 10 kcal/mol bestimmt werden. Die gute Übereinstimmung der experimentell gefundenen Zersetzungstemperatur mit der aus den AP-Messungen berechneten macht jedoch eine höhere Genauigkeit wahrscheinlich.

2.4 Massenspektren und AP-Messungen der Monomeren $\text{F}_3\text{CP}=\text{CF}_2$, $\text{S}=\text{CF}_2$ und $\text{Se}=\text{CF}_2$

Tabelle III gibt die MS-Daten, Tabelle IV die Auftrittspotentiale der monomeren E=C-Systeme wieder. Die Messungen bestätigen die schon NMR-spektroskopisch nachgewiesene Reinheit der Verbindungen.¹ Das Massenspektrum des monomeren $\text{F}_3\text{CP}=\text{CF}_2$ entspricht im wesentlichen den bei der Pyrolyse von $\text{Me}_3\text{SnP}(\text{CF}_3)_2$ und $(\text{F}_3\text{CPCF}_2)_2$ erhaltenen Spektren. Als Auftrittspotential für das Molekülion wurde ein Wert von 8.8 eV gemessen, der innerhalb der Fehlergrenzen der Methode mit den bei den Thermolyseexperimenten ermittelten Daten übereinstimmt. Mit diesem Wert erhält man aus dem in Abschn. 2.3 verwendeten Kreisprozeß die etwas höhere Dissoziationsenthalpie $\Delta_{\text{R}} H_{\text{T}}^{\circ}$ von 1.8 eV (≈ 41.5 kcal/mol; 173.6 kJ/mol).

Die massenspektrometrische Untersuchung der monomeren Arsen-Verbindung $\text{F}_3\text{CAs}=\text{CF}_2$ scheiterte vorerst an ihrer großen Dimerisierungsgeschwindigkeit, so daß nur das Spektrum des Dimeren $(\text{F}_3\text{CAsCF}_2)_2$ registriert werden konnte (Tabelle II).

Die Fragmentierung von $\text{S}=\text{CF}_2$ entspricht der von Sundermeyer angegebenen;¹¹ die Ionisierungsenergie wurde zu 10.3 eV bestimmt, ein Wert, der innerhalb der Fehlergrenzen mit dem von Bock¹² photoelektronenspektrometrisch ermittelten Ionisierungspotential von 10.64 eV identisch ist.

TABELLE III
Massenspektren von $F_3CP=CF_2$, S=CF₂ und Se=CF₂ (70 eV, 20°C)

Verbindung	Ion	m/e	Rel. Int.
$F_3CP=CF_2$	HF	20	6.2
	P, CF	31	57.4
	CF ₂	50	27.2
	PCF	62	19.5
	CF ₃	69	100.0
	PCF ₂	81	23.2
	PCF ₃	100	27.0
	F ₂ CPCF ₂	131	4.0
	F ₃ CPCF ₂	150	8.9
	HF	20	14.6
S=CF ₂	CF	31	42.3
	S	32	42.3
	CS	44	30.1
	CF ₂	50	14.6
	?	60	28.5
	SCF	63	22.8
	CF ₃	69	22.8
Se=CF ₂	SCF ₂	82	100.0
	HF	20	13.0
	CF	31	48.8
	CF ₂	50	17.1
	CF ₃	69	6.9
	Se ^a	80	100.0
	SeCF ^a	111	16.3
	SeCF ₂ ^a	130	81.3

^a Jeweils höchster Peak; Intensität bezüglich Isotopenhäufigkeit korrigiert.

TABELLE IV
Ergebnisse der Auftaktspotential-Messungen

Verbindung	Bedingungen	AP [eV]
S=CF ₂	20°C	10.3
Se=CF ₂	20°C	9.4
$F_3CP=CF_2$	Pyrolyse von $Me_3SnP(CF_3)_2$ bei 410°C	9.3
	Pyrolyse von $(F_3CPCF_2)_2$ bei 400°C	9.0
	reine Substanz (20°C)	8.8
$F_3CAS=CF_2$	Pyrolyse von $Me_3SnAs(CF_3)_2$ bei 450°C	8.5

Das Massenspektrum von Se=CF₂ stimmt mit dem von Haas¹³ publizierten hinsichtlich der beobachteten Fragmentionen, nicht aber bezüglich der Intensitäten überein. Das Auftaktspotential des Molekülions [Se=CF₂]⁺ beträgt nach unseren Messungen 9.4 eV. Der vor kurzem mitgeteilte, aus PE-Messungen stammende Wert für die erste Ionisierungsenergie¹⁴ liegt bei 9.8 eV und wird der Selen-Elektronenpaar-Ionisierung zugeordnet. Die zweite Ionisierungsbande bei 11.0 eV ist mit der Erzeugung eines π -Radikalions verknüpft und bestätigt im Vergleich mit der entsprechenden Bande des Se=CH₂ den literaturbekannten "Perfluor-Effekt".¹⁵ Hier sei angemerkt, daß die aus PE-Messungen ermittelten Ionisierungsenergien mit

wesentlich kleineren Fehlern behaftet sind als die massenspektrometrisch bestimmten Auftrittspotentiale.

3. AUSBLICK

Die hier beschriebene massenspektrometrische Untersuchung der Thermolyse von $\text{Me}_3\text{SnE}(\text{CF}_3)_2$ (E=P, As), der Dimeren $(\text{F}_3\text{CECF}_2)_2$ sowie der reinen Monomeren $\text{F}_3\text{CP}=\text{CF}_2$, $\text{S}=\text{CF}_2$ und $\text{Se}=\text{CF}_2$ ergänzt und bestätigt die Ergebnisse unserer präparativen Arbeiten.¹ Sie ermöglicht die Bestimmung der Auftrittspotentiale (AP) von Ionen sowie die Unterscheidung von Fragmenten aus dem intakten Muttermolekül und den durch Pyrolyse gebildeten Molekülen gleicher Masse. Die AP-Werte geben trotz der methodischen Fehler Auskunft über die ersten Ionisierungspotentiale, die exakter durch PE-Messungen zugänglich sind (Abweichungen in der Regel < 0.5 eV).

Die vorliegenden Ergebnisse lassen erwarten, daß die Eliminierung von Me_3SnF aus Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{Me}_3\text{SnE(R)CR}'_2\text{F}$ als generelles Darstellungsprinzip der Heteroalkene (R)E=CR'₂ geeignet ist. Optimale Thermolysebedingungen können durch vergleichbare MS-Untersuchungen ermittelt werden. Versuche zur Auslotung der Anwendungsbreite sind derzeit im Gang.

EXPERIMENTELLES

Die Darstellung der Ausgangsverbindungen $\text{Me}_3\text{SnE}(\text{CF}_3)_2$ (E = P, As) bzw. $\text{Me}_3\text{SnE}'\text{CF}_3$ (E' = S, Se) erfolgt nach einer früher von uns beschriebenen Methode.^{8,9} Die reinen Monomeren $\text{F}_3\text{CP}=\text{CF}_2$ und $\text{Se}=\text{CF}_2$ sind aus den Thermolyseprodukten von $\text{Me}_3\text{SnP}(\text{CF}_3)_2$ bzw. $\text{Me}_3\text{SnSeCF}_3$ durch fraktionierte Kondensation (Badtemperaturen: -78°C bzw. -196°C) zugänglich. $\text{Me}_3\text{SnSCF}_3$ zerfällt bereits bei Raumtemperatur quantitativ in Me_3SnF und $\text{S}=\text{CF}_2$.

Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden mit einem Quadrupolmassenspektrometer (Extranuclear Laboratories) durchgeführt. Die Ionisierung erfolgte durch Elektronenstoß. Bei dem verwendeten Spektrometer wird der Probendampf nach Druckreduzierung mittels eines Feinstdosierventils durch ein Quarzröhrenchen (Innendurchmesser ca. 3 mm) geführt, das 5 cm vor der Eintrittsöffnung der Ionenquelle endet. Das Quarzrohr befindet sich in einem Ofen, der durch Aufheizung bis 1500 K die direkte massenspektrometrische Kontrolle von Pyrolysereaktionen erlaubt.⁷ Dabei sind Folgereaktionen auf Grund des niedrigen Drucks (Probendruck im Pyrolyserohr etwa 10^{-5} bar) weitgehend ausgeschlossen.

Von interessierenden Ionen wurden die Auftrittspotentiale bestimmt, wobei die mit einem X-Y-Schreiber registrierten Ionisierungsausbeutekurven nach der üblichen Methode¹⁰ der linearen Extrapolation (Eichung der Energieskala durch Messung der Ionisierung von Argon) ausgewertet wurden. Der Fehler der erhaltenen Werte ist erfahrungsgemäß < 0.5 eV.

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung der Untersuchungen.

LITERATUR

1. Mitteilung I: J. Grobe und D. Le Van, *Angew. Chem.* (im Druck).
2. J. Grobe, *Z. Naturforsch.*, **23b**, 1609 (1968).

3. S. Ansari, J. Grobe und P. Schmid, *J. Fluorine Chem.*, **2**, 281 (1972/73).
4. H. Eshtiagh-Hosseini, H. Kroto, J. F. Nixon und O. Ohashi, *J. Organomet. Chem.*, **181**, C1 (1979).
5. A. B. Burg, *Inorg. Chem.*, **20**, 3734 (1981); *ibid.*, **22**, 2573 (1983).
6. H. Eshtiagh-Hosseini, H. Kroto und J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1979**, 653.
7. M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **435**, 156 (1977).
8. S. Ansari und J. Grobe, *Z. Naturforsch.*, **30b**, 531 (1975).
9. P. Dehnert, J. Grobe und D. Le Van, *Z. Naturforsch.*, **36b**, 48 (1981).
10. H. Schäfer und M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **410**, 251 (1974).
11. W. Sundermeyer und W. Meise, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **317**, 334 (1962).
12. K. Wittel, A. Haas und H. Bock, *Chem. Ber.*, **105**, 3865 (1972).
13. A. Haas, B. Kock und N. Welcman, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **427**, 114 (1976).
14. H. Bock, S. Aygen, P. Rosmus, B. Solouki und E. Weißflog, *Chem. Ber.*, **117**, 187 (1984).
15. C. R. Brundle, N. A. Kuebler, M. R. Robin und H. Basch, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1451 (1972).