

Chemie polyfunktioneller Moleküle, 78¹⁾

Noradamantane mit den Heteroelementen Arsen, Sauerstoff, Schwefel und Selen

Jochen Ellermann* und Ludwig Brehm

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
Egerlandstr. 1, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 19. Oktober 1983

Durch Reduktion des Hetero-adamantans $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$ (**1a**) mit alkalischer Hypophosphitlösung erhält man das Hetero-noradamantan $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{O}_2$ (**2a**) neben $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ (**3**). Die homologen Noradamantane $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{E}_2$ (E = S; Se; **2b**, **c**) sind durch Zusammenschmelzen von **3** mit elementarem Schwefel oder Selen zugänglich. Versuche, **2a** aus **3** durch Oxidation mit HgO oder H_2O_2 darzustellen, führten zu **1a** bzw. $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{AsO}(\text{OH})_2]_3$ (**4**).

Chemistry of Polyfunctional Molecules, 78¹⁾

Noradamantanes with the Heteroelements Arsenic, Oxygen, Sulfur, and Selenium

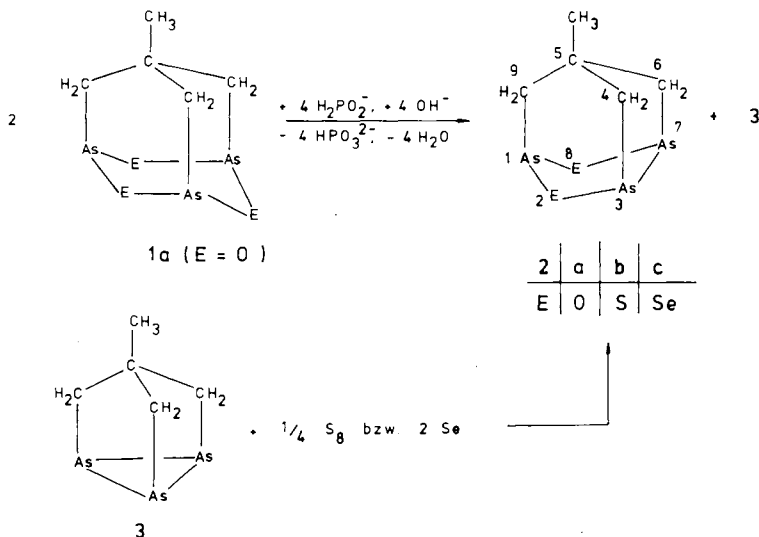
The reduction of the heteroadamantane $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$ (**1a**) with an alkaline hypophosphite solution leads to the heteronoradamantane $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{O}_2$ (**2a**) with $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ (**3**) as a by-product. The homologous noradamantanes $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{E}_2$ (E = S, Se; **2b**, **c**) result from the melting of **3** with elemental sulfur or selenium in the molar ratio of 1 : 2. The oxidation of **3** with HgO or with an aqueous H_2O_2 -solution does not lead to **2a**. Instead the heteroadamantane **1a** and the arsonic acid $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{AsO}(\text{OH})_2]_3$ (**4**), respectively, are formed.

Organische Noradamantanderivate sind selten²⁾, insbesondere aber *Hetero*-noradamantane³⁾. Von den kürzlich dargestellten Triarsa-noradamantanen⁴⁾ konnten zwischenzeitlich die Strukturen röntgenographisch belegt werden⁵⁾. Das Hetero-noradamantan 5-Methyl-1,3,7-triarsa-2,8-diselenatricyclo[3.3.1.0^{3,7}]nonan (**2c**)⁶⁾ enthält als Besonderheit, wie ebenfalls röntgenographisch abgesichert wurde, ein rein anorganisches As_3Se_2 -Fünfringsystem⁵⁾. Die vorliegende Arbeit beschreibt nun u. a. die Darstellung der homologen Hetero-noradamantane **2a**, **b** mit As_3O_2 -, bzw. As_3S_2 -Fünfringen, sowie eine neue Synthese für **2c**.

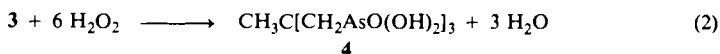
Präparative Ergebnisse

Reduziert man 7-Methyl-1,3,5-triarsa-2,4,9-trioxaadamantan (**1a**)^{7,8)} mit Kaliumhypophosphit in alkalischer, wäßriger THF-Lösung unter Iodid-Katalyse⁹⁾, so entsteht primär das Triarsa-dioxa-noradamantan **2a** und sekundär das Nortricyclenderivat **3**^{10–12)}. Die Reaktion läßt sich jedoch nicht so führen, daß sie auf der Stufe von **2a** stehen bleibt. Dementsprechend erhält man nach der vollständigen Umsetzung von **1a**

immer **2a**, das bereits mit beträchtlichen Mengen **3** verunreinigt ist. **2a** kann jedoch von **3** durch fraktionierendes Umkristallisieren aus THF, in dem **2a** etwas weniger löslich ist als **3**, abgetrennt werden.



Einfacher, frei von Nebenprodukten und in hohen Ausbeuten sind dagegen das Triarsa-dithia- (**2b**) und das Triarsa-diselena-noradamantane (**2c**) darzustellen. Hierzu schmilzt man **3** mit elementarem Schwefel oder Selen im Molverhältnis 1 : 2 im evakuierten Einschlußrohr zusammen. In diesem Zusammenhang erscheint es bemerkenswert, daß **3** und Schwefel bzw. Selen weder in siedendem THF, noch in siedendem Benzol miteinander reagieren. Versuche, **2a** ebenfalls durch Umsetzung von **3** mit molekularem Sauerstoff darzustellen, führten, wie bereits früher¹³⁾ gezeigt wurde, vorwiegend zum polymeren $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO}_2)_3]_n$ neben etwas **1a**. Auch die milde Oxidation von **3** mit Quecksilberoxid liefert lediglich **1a** [Gl. (1)]. Setzt man schließlich **3** mit sehr verdünntem Wasserstoffperoxid (in deutlichem Unterschuß) in Methylenchlorid um, so erhält man neben unumgesetztem **3** immer die nach Gl. (2) gebildete Arsonsäure **4**¹²⁾.



Massen-, IR-, Raman- und ¹H-NMR-Spektren

Die elektronenstoßinduzierten *Massenspektren* der Heteronoradamantane **2a–c** sind durch sehr ähnliche Zerfallsschemata charakterisiert. Neben den mit unterschiedlicher Intensität auftretenden Molekülpeaks beobachtet man in allen Spektren, die durch As–C-Bindungsbrüche gebildeten Fragmente As_3E_2 (E = O, S, Se). Auffallend ist weiterhin die teilweise sehr hohe Intensität der AsE^+ -Ionen, die dem NO^+ -Ion an

die Seite zu stellen sind. Die *IR*- und *Raman-Spektren* von **2a**, **b** (vgl. Tab. 1) erlauben, wie bereits früher für **2c** festgestellt⁶⁾, eine Identifizierung des Noradamantangerüsts an Hand des Symmetrieverhaltens der $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3$ -Gerüstschwingungen¹⁴⁾. Während das

Tab. 1. Charakteristische Schwingungsbanden (cm^{-1})^{a)} von **2a**, **b**^{b)}

Zuordnung	2a		2b	
	IR	Raman	IR	Raman
$\nu(\text{CH}_3)$ und $\nu(\text{CH}_2)$	2942 s-m	2948 s-m	2950 s 2935 ss 2900 s 2870 s-m 2850 s	2948 s 2933 s-m 2913 s, br 2878 s-m, br 2853 s
	2930 ss	2932 s, Sch		
	2908 s	2900 s-m		
	2882 s	2888 s-m		
	2852 s	2854 s		
$\delta(\text{CH}_3)$ A' und A''	1452 s-m	1452 Sch	1446 s-m 1438 s-m	1445 s, br
	1444 m	1446 s-m		
$\delta(\text{CH}_2)$ A'	1410 m	1420 ss	1408 s-m	1410 ss
$\delta(\text{CH}_2)$ A' und A''	1386 s-m, Sch	1395 s-m	1382 s-m 1377 s-m	1380 s
	1382 m	1385 s		
$\delta(\text{CH}_3)$ A'	1360 s	1365 ss	1359 s	1352 s
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H}_2)$ A' und A''	1272 s-m	1264 s-m	1268 s 1246 s	1270 s 1248 s
	1245 s-m	1248 s-m		
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H}_3)$ A' und A''	1182 s-m	1183 s	1185 s-m 1168 s-m	1187 ss 1169 ss
	1170 s-m	1170 s		
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H})$ A''		1090 s		
$\nu(\text{CC})$ A' und A''	1074 m	1074 s	1105 s-m 1063 s-m	1104 ss 1070 s
	1061 s-m	1060 Sch		
$\nu(\text{CC})$ A'	1036 s-m	1038 s-m	1026 s	1029 s
$\delta(\text{CC})$ A'	945 s	943 s	943 s	944 s
$\delta(\text{As}-\text{C}-\text{H})$ 2 A' und 2 A''	850 s		825 s-m, Sch 820 s-m 808 m 777 s-m	
	816 m-st	815 s		
	776 st	781 s		
	742 s-m	748 ss		
$\nu(\text{AsO})$	710 sst, br	707 s-m		
Käfigpulsation A'		674 m		662 s-m
$\nu(\text{AsC})$ 2 A' und A''	633 m	635 Sch	613 s 600 s, br	620 s
	622 m	620 s, br		
	615 m			
$\nu(\text{AsO})$	540 m-st	530 m-st		587 ss
	532 m-st			
	514 st	512 s-m, Sch		
$\delta(\text{CC}_4)$ A' und A''	430 m	420 m-st, br	422 s-m 395 s-m	421 s 398 s-m
	410 m		378 sst	378 m
$\nu(\text{AsS})$			355 Sch 345 m-st	371 Sch
				355 sst
				338 Sch
$\nu(\text{AsAs})$	322 m	329 m		237 m-st

Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter, br = breit. – ^{a)} IR: Substanz in KBr, Raman: reine Festsubstanz. – ^{b)} Die zur Identifizierung von **2c** wichtigen Schwingungsbanden werden im experimentellen Teil mitgeteilt, da die Schwingungsspektren der früher, auf anderem Weg dargestellten Verbindung bereits veröffentlicht⁶⁾ wurden.

CH₃C(CH₂)₃-Gerüst in **1a, b** (E = O, S)⁷⁾ und 3¹¹⁾ C_{3v}-Symmetrie besitzt, zeigen die Schwingungsspektren von **2a – c** eindeutig, daß diese Symmetrie nach C_s erniedrigt ist. Dementsprechend spalten gegenüber den Schwingungsspektren von **1a, b** und **3** alle E-Banden in zwei Komponenten (A' und A'') auf, während die A₁-Banden nach A' transformieren. Für die As₃E₂-Fünfringe werden erwartungsgemäß eine (AsAs)-, (A'), und vier (AsE)-Valenzschwingungsbanden (2 A' und 2 A'') beobachtet. Während sie bei **2a** noch in deutlich getrennten Bereichen auftreten, finden sie sich bei **2b, c** in einem sehr engen Frequenzbereich und sind daher besser zusammenfassend als ν(As₃E₂-Ringschwingungen anzusprechen. **1a**⁷⁾, **3**¹¹⁾ und **4**¹²⁾, die bereits früher auf anderen Wegen dargestellt wurden, sind elementaranalytisch und durch Spektrenvergleich (IR, ¹H-NMR) identifiziert worden (vgl. Exp. Teil).

Die ¹H-NMR-Spektren von **2a – c** zeigen entsprechend der C_s-Molekülsymmetrie für die in der Symmetrieebene liegende CH₃- und CH₂-Gruppe jeweils ein Singulett, und für die beiden restlichen CH₂-Gruppen jeweils ein AB-Signal mit teilweiser Überlagerung (vgl. Exp. Teil). Die geminalen Kopplungskonstanten der AB-Systeme liegen zwischen 12 und 14 Hz und sind damit charakteristisch für derartige Ringsysteme⁶⁾.

Diese Arbeit wurde dankenswerterweise von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Verband der Chemischen Industrie*, *Fonds der Chemischen Industrie*, und der *Hoechst AG*, Frankfurt/Main, unterstützt.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden in N₂-Atmosphäre ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und N₂-gesättigt. Die Ausgangsverbindungen **1a** und **3** wurden, wie in der Literatur^{7,10)} beschrieben, dargestellt. Für die Schmelzreaktion wurden die abgewogenen und von anhaftendem Sauerstoff durch Vakuumtrocknung befreiten Feststoffe (Schwefel, Selen und gelbes Quecksilberoxid) mit **3** inrig vermischt, ins Einschlußrohr gefüllt, und dieses nach dem Evakuieren i. Hochvak. abgeschmolzen.

Die Wasserstoffperoxidlösung wurde nach dem Verdünnen und der manganometrischen Gehaltsbestimmung sofort eingesetzt. Die frisch hergestellte KOH-Lösung sowie die unterphosphorige Säure (Merck, Darmstadt) wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Die Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillaren ermittelt und sind unkorrigiert. – IR-Spektren: IMR 16 (Zeiss) und Perkin Elmer 577. – FIR-Spektren: Beckman-Fourier-Spektralphotometer IR 720 A. – Raman-Spektren: Cary 82 Laser-Raman-Spektrometer (Varian) mit Kr⁺-Laser (647.1 nm) bzw. Ar⁺ (514.5 nm). – ¹H-NMR-Spektren: JNM-PMX 60 (Jeol), int. Standard TMS. – Massenspektren: CH-5 (IXE-5 Quelle, 70 eV) und MAT 212 (Varian).

5-Methyl-1,3,7-triarsa-2,8-dioxatricyclo[3.3.1.0^{3,7}]nonan (**2a**): In einem mit Hg-Ventil versehenen Schlenkrohr werden 942 mg (2.75 mmol) **1a** in 50 ml THF gelöst. Unter Rühren werden 30 ml wäbr. KOH (30proz., etwa 160 mmol), 0.4 ml unterphosphorige Säure (ρ = 1.25 g/cm³, etwa 50proz., etwa 3.8 mmol) und 200 mg festes Kaliumiodid zugesetzt. Nach 6 h Rühren (gute Durchmischung der beiden Phasen) wird die THF-Phase abgehebert und die wäbr. Lösung mit 20 ml THF extrahiert. Die vereinigten THF-Lösungen werden i. Vak. eingedampft. Der klebrige, weiße Rückstand wird mit 5 ml Wasser und zweimal mit je 2 ml Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Umkristallisieren aus der gerade nötigen Menge heißen THF (etwa 4 ml) liefert analysenreines **2a** in farblosen Nadeln. **2a** ist gut löslich in THF und Dichlormethan, mäßig in Methanol, Diethylether und Schwefelkohlenstoff. Ausb. 252 mg (28%), Schmp. 234–236°C. – MS (70 eV, Einlaßtemp. 20°C, Quelltemp. 100°C): *m/e* = 326 (47%, M⁺); 311 (100, M – CH₃); 257 (37,

As₃O₂); 182 (22, As₂O₂); 91 (7, AsO). – ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 1.03 (s, 3 H, CH₃-C); δ = 1.1 [s, 2 H, CH₂-As(O)₂]; AB-Signal: [δ_A = 2.35, δ_B = 1.12, J_{AB} = 14 Hz, 4 H, CH₂-As(As)(O)].

C₅H₉As₃O₂ (325.9) Ber. C 18.43 H 2.78 Gef. C 18.66 H 2.72

Nach Eindampfen des Filtrats von **2a** erhält man einen Rückstand, der laut IR-Spektrum neben **2a** noch **3** enthält, das mit dem in der Lit.^{10,11}) beschriebenen Produkt übereinstimmt.

5-Methyl-1,3,7-triarsa-2,8-dithiatriacyclo[3.3.1.0^{3,7}]nonan (2b): Im evak. Einschlußrohr werden 427 mg (1.45 mmol) **3** und 93.0 mg (2.9 mmol) Schwefel 1 d auf 200 °C erhitzt. Nach Öffnen des Rohrs wird der Schmelzkuchen in 10 ml heißem THF gelöst und die Lösung filtriert (P 4). Nach Einengen i. Vak. (etwa 4 ml), Überschichten mit 5 ml Petrolether und Kühlen auf –20 °C (2 d) kristallisiert **2b** in hellgelben Nadeln aus. Es wird abfiltriert, zweimal mit 2 ml Methanol gewaschen und getrocknet. **2b** ist gut löslich in CS₂, THF und Dichlormethan, mäßig löslich in Diethylether und Methanol. Ausb. 458 mg (88%), Schmp. 132–133 °C. – MS (70 eV, Einlaßtemp. 80 °C, Quellentemp. 260 °C, bez. auf ³²S): *m/e* = 358 (100%, M⁺); 343 (69, M – CH₃); 289 (40, As₃S₂); 251 (72, M – AsS); 182 (37, As₂S); 107 (100, AsS). – ¹H-NMR (CS₂): δ = 1.10 (s, 3 H, CH₃-C); δ = 1.61 [s, 2 H, CH₂-As(S)₂]. AB-Signal: [δ_A = 2.12, δ_B = 1.73, J_{AB} = 13 Hz, 4 H, CH₂-As(As)(S)].

C₅H₉As₃S₂ (358.0) Ber. C 16.77 H 2.53 Gef. C 16.88 H 2.57

5-Methyl-1,3,7-triarsa-2,8-diselenatriacyclo[3.3.1.0^{3,7}]nonan (2c): Im evak. Einschlußrohr werden 366.5 mg (1.24 mmol) **3** und 197.0 mg (2.49 mmol) graues Selen 1 d auf 110 °C erhitzt. Nach Öffnen des Rohrs wird der Schmelzkuchen in 10 ml heißem THF gelöst und die Lösung filtriert (P 4). Nach Einengen i. Vak. (etwa 4 ml) wird mit 10 ml Petrolether überschichtet und auf –20 °C gekühlt (3 d). Auskristallisiertes **2c** wird abgesaugt, zweimal mit 2 ml Petrolether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 386 mg (68.5%), Schmp. 124 °C. Durch Einengen der Mutterlauge kann eine zweite Fraktion gewonnen werden, so daß die Ausbeute nahezu quantitativ wird (Schmp. 121–122 °C). Das so erhaltene **2c** stimmt mit dem in der Lit.⁶) beschriebenen Produkt überein. – MS (70 eV, Direkteinlaßtemp. 90 °C, Quellentemp. 240 °C, bez. auf ⁸⁰Se): *m/e* = 454 (19%, M⁺); 439 (3, M – CH₃); 385 (9, As₃Se₂); 305 (25, As₃Se); 299 (28, M – AsSe); 294 (19, M – 2 Se); 155 (100, AsSe); 69 (50 CH₃C(CH₂)₃). – ¹H-NMR (CS₂): δ = 1.15 (s, 3 H, CH₃-C); δ = 1.78 [s, 2 H, CH₂-As(Se)₂]; AB-Signal: [δ = 2.16, δ_B = 1.89, J_{AB} = 12.5 Hz, 4 H, CH₂-As(As)(Se)]. – IR (KBr, Abkürzungen s. Tab. 1): 250 m, 240 m, 220 cm⁻¹ st [ν(As₃Se₂)]. – Raman (feste Reinsubstanz): 275 Sch, 261 sst, 241 s-m, 225 cm⁻¹ sst [ν(As₃Se₂)].

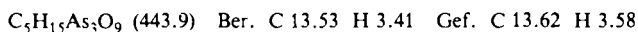
C₅H₉As₃Se₂ (451.8) Ber. C 13.29 H 2.01 Gef. C 13.36 H 1.84

Umsetzungen von 4-Methyl-1,2,6-triarsatriacyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan (3) mit Oxidationsmitteln im Molverhältnis 1:2. – Versuche zur Darstellung von 5-Methyl-1,3,7-triarsa-2,8-dioxatriacyclo[3.3.1.0^{3,7}]nonan (2a)

A) Mit Quecksilberoxid: Bildung von 7-Methyl-1,3,5-triarsa-2,4,9-trioxaadamantan (1a): 544 mg (1.85 mmol) **3** und 802 mg (3.7 mmol) gelbes Quecksilberoxid werden im evak. Einschlußrohr 2 d auf 200 °C erhitzt. Nach Öffnen des Rohrs wird der Inhalt mit 30 ml heißem THF behandelt, und die Lösung vom entstandenen Quecksilber dekantiert. Nach Eindampfen i. Vak. und Absublimieren des unumgesetzten **3** i. Hochvak. (Badtemp. 70 °C) erhält man im Rückstand 225 mg (ca. 36%) **1a**, übereinstimmend mit dem in der Lit.⁷) beschriebenen Produkt. – ¹H-NMR (CS₂): δ = 1.1 (s, 3 H, CH₃-C); δ = 1.8 (s, 6 H, C-CH₂-As). – IR (KBr): 790 m-st, 750 cm⁻¹ sst, br [ν(As₃O₃)]. – Raman (feste Reinsubstanz): 790 s-m, 740 s-m, br [ν(As₃O₃)], 678 m (Käfigpuls. ν₁), 515 m [ν(As₃O₃)], 413 st (Käfigpuls. ν₂), 366 m, 206 cm⁻¹ m [δ(As₃O₃)].

C₅H₉As₃O₃ (341.9) Ber. C 17.57 H 2.56 Gef. C 17.68 H 2.86

B) Mit verd. Wasserstoffperoxid: Bildung von 1,1,1-Ethantris(methylarsonsäure) (4): 292 mg (etwa 1 mmol) **3**, in 50 ml Dichlormethan gelöst, werden mit 13.5 ml (etwa 2 mmol) verd. Wasserstoffperoxidlösung (503 mg H₂O₂/100 ml Lösung) langsam und unter heftigem Rühren versetzt. Das Reaktionsgefäß wird dabei auf -30°C gekühlt. Nach beendeter Zugabe läßt man langsam auf Raumtemp. erwärmen und rührt noch 2 h. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen und der weiße Rückstand durch Absublimieren von unumgesetztem **3** i. Hochvak. (Badtemp. 70°C) gereinigt. Man erhält dabei im Rückstand 62 mg (etwa 14%) **4**, übereinstimmend mit dem in der Lit.¹²⁾ beschriebenen Produkt. - ¹H-NMR (D₂O, DMSO als externer Standard): δ = 1.80 (s, 3H, CH₃-C); δ = 3.27 (s, 6H, CH₂-AsO); δ = 4.7 (s, Säureprotonen und Protonen aus dem H₂O des D₂O). - IR (KBr): 2820 ss, br; 2300 st, br [ν(OH...O)], 910 st, br [ν(As=O)]; 795 st, 780 st, 755 cm⁻¹ st [ν(AsO)].



- 1) 77. Mitteil.: J. Ellermann, K. Geibel, G. Szucsanyi und E. Wilhelm, J. Organomet. Chem. **263**, 297 (1984).
- 2) R. C. Fort in Studies in Organic Chemistry (Editor: P. G. Gassman), Vol. 5: Adamantane, the Chemistry of Diamond Molecules, S. 68, 112, 123, Marcel Dekker Inc., New York, Basel 1976.
- 3) K. Sommer, Z. Anorg. Allg. Chem. **383**, 136 (1971).
- 4) J. Ellermann und M. Lietz, Z. Naturforsch., Teil B **36**, 1532 (1981).
- 5) G. Thiele, H. W. Rotter, M. Lietz und J. Ellermann, Z. Naturforsch., Teil B **39** (1984), im Druck.
- 6) J. Ellermann und M. Lietz, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 1514 (1980).
- 7) J. Ellermann, M. Lietz, P. Merbach, G. Thiele und G. Zoubek, Z. Naturforsch., Teil B **34**, 975 (1979).
- 8) B. J. McKerley, K. Reinhardt, J. L. Mills, G. M. Reisner, J. D. Korp und I. Bernal, Inorg. Chim. Acta **31**, L 411 (1978).
- 9) S. Samaan in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/8, S. 156, Thieme, Stuttgart 1978, und die dort zit. Lit.
- 10) J. Ellermann und H. Schössner, Angew. Chem. **86**, 646 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 601 (1974).
- 11) G. Thiele, G. Zoubek, H. A. Lindner und J. Ellermann, Angew. Chem. **90**, 133 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 135 (1978).
- 12) J. Ellermann und M. Lietz, Z. Naturforsch., Teil B **37**, 73 (1982).
- 13) H. Schössner, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg 1976.
- 14) J. Hildbrand und G. Kaufmann, Spectrochim. Acta, Part A **26**, 1407 (1970).

[341/83]