

*Journal of Organometallic Chemistry*, 77 (1974) 49–57  
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## ETUDES SUR LES ARENES CHROME TRICARBONYLE

### II\*. SYNTHÈSE ET CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE DE COMPLEXES THIOPHENIQUES

CATHERINE SEGARD, CLAUDE POMMIER\*\*, BERNARD-PIERRE ROQUES et GEORGES GUIOCHON

*Département de Chimie, Ecole Polytechnique, 17 rue Descartes, 75230 Paris Cedex 05 (France)*

(Reçu le 21 janvier 1974)

#### Summary

$\text{Cr}(\text{CO})_3$   $\pi$ -complexes of substituted thiophenes have been prepared by treatment of the heterocycles with  $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ ; the yields are better than preparations from  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ . The retention and the decomposition of these complexes have been studied by gas-liquid chromatography. With free benzene derivatives a ligand exchange reaction is observed, which is a function of the relative stability of both free and complexed compounds.

#### Résumé

Un certain nombre de complexes  $\pi$ - $\text{Cr}(\text{CO})_3$  de thiophènes substitués ont été obtenus par action de  $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  sur les hétérocycles libres. Les rendements sont meilleurs que par utilisation de  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  comme réactif. Les rétentions et la décomposition de ces complexes ont été étudiées par chromatographie en phase gazeuse. On observe une réaction d'échange de ligand avec des dérivés benzéniques libres. L'avancement de cette réaction est fonction des stabilités relatives des composés libres et complexés.

---

#### I. Introduction

Après la synthèse d'un grand nombre de dérivés du benzène chrome tricarbonyle, Fischer et Öfele ont préparé des complexes de ce type à partir d'hétéro-

---

\* Pour partie I voir ref. 8.

\*\* Adresse actuelle: Centre Scientifique et Polytechnique, Département de Chimie, Place du 8 mai 1945, 93200 Saint-Denis (France).

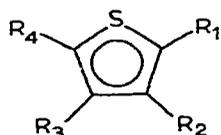
cycles aromatiques tels que le thiophène [1], le pyrrole [2], le sélénophène [3] et le tellurophène [4]. Pour étudier les effets de la complexation sur les propriétés physico-chimiques des ligands, il était nécessaire d'examiner plusieurs dérivés du même cycle de base. Nous avons synthétisé quatorze complexes de thiophènes substitués et nous les avons étudiés par chromatographie en phase gazeuse et résonance magnétique nucléaire. Dans cet article, nous présentons la synthèse et l'étude par chromatographie en phase gazeuse.

## II. Synthèse

La synthèse du thiophène chrome tricarbonyle et de ses dérivés est plus difficile que celle des composés benzéniques en raison de l'aromaticité plus faible du thiophène. Fischer [1] et plus récemment Guillard [5] ont utilisé l'action du chrome hexacarbonyle sur le thiophène. Cependant, les rendements obtenus par cette voie sont souvent très faibles; c'est pourquoi nous avons préféré un réactif plus efficace,  $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ , déjà employé par Fischer dans la synthèse du dibenzothiophène chrome tricarbonyle [6]. Les dérivés thiophéniques libres utilisés dans la réaction de complexation sont rassemblés dans le Tableau 1. Certains composés non commerciaux ont été synthétisés par des méthodes déjà décrites, mais dans certains cas, le fractionnement des mélanges obtenus a nécessité l'utilisation de méthodes de chromatographie préparative pour isoler les différents isomères formés (Cf. Partie expérimentale).

La réaction de complexation peut être décrite par l'équation (1). Un excès de composé thiophénique, sans solvant, est chauffé à reflux pendant 3 à 4 heures.

TABLEAU 1  
DERIVÉS DU THIOPHÈNE UTILISÉS.



	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
I $f$	H	H	H	H
II $f$	CH <sub>3</sub>	H	H	H
III $f$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H
IV $f$	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	H
V $f$	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	H
VI $f$	H	CH <sub>3</sub>	H	H
VII $f$	H	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H
VIII $f$	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
IX $f$	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H
X $f$	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>
XI $f$	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
XII $f$	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
XIII $f$	CH <sub>3</sub>	H	H	OCH <sub>3</sub>
XIV $f$	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H
XV $f$	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H	H	H

es avec du  $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ . Les complexes obtenus après purification sont des solides cristallisés de couleur orange à rouge, sauf ceux du phényl-2 et du benzyl-2 thiophène qui sont jaunes comme le benzène chrome tricarbonyle. Dans ce cas, la complexation a lieu sur le cycle benzénique, ce qui est confirmé par l'étude des spectres RMN (les signaux des protons benzéniques sont blindés de 2.5 ppm, alors que les signaux des protons thiophéniques ne subissent aucune modification notable à la suite de la complexation).



Les thiophènes chrome tricarbonyle sont sensibles à l'air, à la lumière et à la chaleur; cependant, ils se conservent très bien dans des tubes scellés sous vide et à l'obscurité. Les résultats des analyses élémentaires et les rendements des synthèses sont rassemblés dans le Tableau 2, en ce qui concerne les composés nouveaux. Les thiophènes chrome tricarbonyle substitués sont obtenus avec un meilleur rendement et sont plus stables que le complexe du noyau de base. On peut remarquer l'excellent rendement obtenu avec le t-butyl-3 thiophène (72%). Ce résultat peut être interprété par l'effet de la température de la réaction plus éle-

TABLEAU 2

## NOUVEAUX COMPLEXES THIOPHENE CHROME TRICARBONYLE SYNTHETISES

No.	Analyses trouvé (calc.)(%)				Rendement (%) <sup>d</sup>
	C(%)	H(%)	S(%)	Cr(%)	
IV <sup>c</sup>	46.02 (45.80)	3.81 (3.81)	12.35 (12.21)	19.56 (19.84)	10
V <sup>c</sup>	48.03 (47.83)	4.38 (4.35)	11.40 (11.59)	18.74 (18.84)	36
VII <sup>c</sup>	48.03 (47.83)	4.48 (4.35)	11.46 (11.59)	19.04 (18.84)	72
VIII <sup>c</sup>	43.64 (43.55)	3.38 (3.23)	12.70 (12.90)	21.16 (20.97)	27 <sup>b</sup> 11 <sup>b</sup>
IX <sup>c</sup>	43.51 (43.55)	3.50 (3.23)	- (12.90)	- (20.97)	22 9 <sup>b</sup>
XI <sup>c</sup>	43.84 (43.55)	3.48 (3.23)	13.01 (12.90)	21.30 (20.97)	18 6 <sup>b</sup>
XII <sup>c</sup>	53.98 (54.22)	6.42 (6.02)	9.60 ( 9.64)	15.56 (15.66)	8
XIII <sup>c</sup>	40.77 (40.91)	3.12 (3.03)	- (12.12)	19.47 (19.69)	11
XIV <sup>c</sup>	-	-	-	-	5 <sup>c</sup>
XV <sup>c</sup>	53.76 (54.20)	3.36 (3.23)	10.39 (10.32)	- (16.77)	21

<sup>a</sup> Calculé sur la base de 2 g de  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ . <sup>b</sup> Selon Guillard [5]. <sup>c</sup> Quantités équimoléculaires de réactifs.

vée (température d'ébullition du *t*-butyl-3 thiophène: 167°C) et par l'influence de facteurs électroniques et stériques.

Peu après la publication de nos résultats préliminaires sur ces nouveaux composés [7], Guilard a rapporté la synthèse de certains d'entre eux [5]. D'après le Tableau 2, on peut voir que les rendements obtenus par utilisation de  $(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cr}(\text{CO})_3$  sont deux à trois fois plus élevés qu'avec  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ .

### III. Etudes des complexes par chromatographie en phase gazeuse

#### (a) Elution et séparation

Seuls les composés les plus volatils ont été étudiés, car l'éluion de complexes de poids moléculaires plus élevés est difficile à obtenir sans décomposition. La graisse silicone SE-30 a été choisie comme phase stationnaire en particulier pour pouvoir comparer les résultats avec ceux obtenus en série benzénique [8].

Les rétentions relatives  $\alpha$  des complexes du thiophène substitué sont présentées dans le Tableau 3, où sont également rappelées celles des benzènes chrome tricarbonyle. On voit que les complexes du thiophène sont plus fortement retenus et plus difficiles à séparer que ceux du benzène. Il est intéressant de comparer l'éluion des complexes des diméthylthiophènes et des xylènes: les diméthyl-2,4 et -2,5 thiophènes chrome tricarbonyle, que l'on peut comparer aux *mé*ta- et *para*-xylènes, sont élués avant les diméthyl-2,3 et -3,4 thiophènes chrome tricarbonyle, assimilables à l'*ortho*-xylène.

Avec la colonne utilisée, il s'est avéré impossible de séparer les deux dérivés

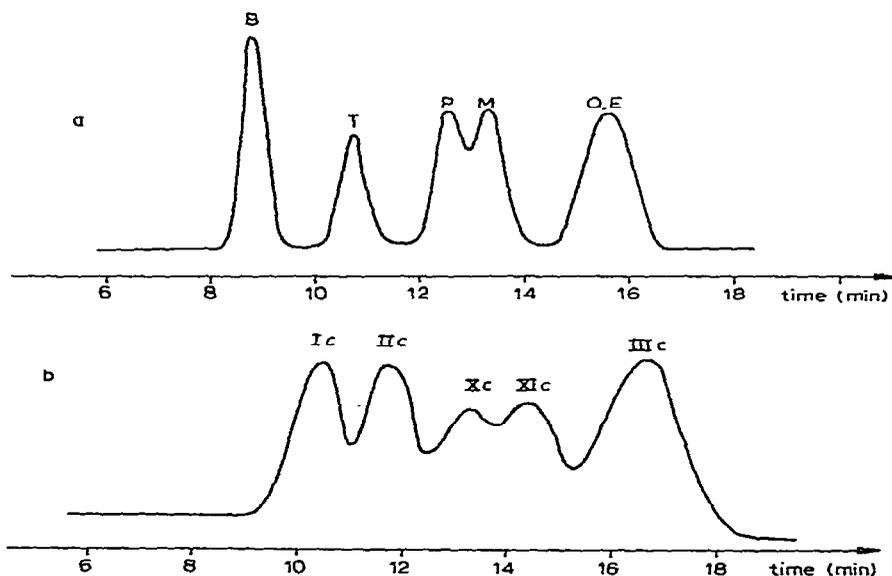


Fig. 1. (a) Analyse d'une solution benzénique de complexes chrome tricarbonyle d'alcoylbenzènes sur colonne de SE-30 (10%; 1.50 m). Conditions: température de la colonne 140°C, température du bloc injecteur-détecteur 220°C, débit d'hélium 30 cm<sup>3</sup>/min. Les dérivés sont le benzène (B), le toluène (T), le *p*-xylène (P), le *m*-xylène (M), l'*o*-xylène (O) et l'éthylbenzène (E). (b) Analyse d'une solution thiophénique de complexes dérivés du thiophène chrome tricarbonyle sur colonne de SE-30 (10%; 0.50 m). Conditions: température de la colonne 140°C, température du bloc injecteur-détecteur 160°C, débit d'hélium 30 cm<sup>3</sup>/min. Pour l'identification des pics, consulter le Tableau 1.

TABLEAU 3

RETENTIONS RELATIVES ( $\alpha$ ) DE COMPLEXES CHROME TRICARBONYLE THIOPHENIQUES ET BENZENIQUES SUR SE - 30Débit d'hélium 30 cm<sup>3</sup>/min; température de la colonne 140°C; température du bloc injecteur—détecteur 160°C.

Ligand thiophénique	$\alpha$	Ligand benzénique	$\alpha$
Benzène	0.53		
Thiophène	1.00	Benzène	1.00
Méthyl-2 thiophène	1.11	Toluène	1.25
Méthyl-3 thiophène	1.13		
Diméthyl-2,5 thiophène	1.26	<i>p</i> -Xylène	1.35
Diméthyl-2,4 thiophène	1.27	<i>m</i> -Xylène	1.40
Diméthyl-3,4 thiophène	1.34	<i>o</i> -Xylène	1.50
Diméthyl-2,3 thiophène	1.35		
Ethyl-2 thiophène	1.60	Ethylbenzène	1.52

monométhylés du thiophène, ainsi que de résoudre complètement le mélange des quatre isomères diméthylés. Le fait de diminuer la température de la colonne ou d'augmenter sa longueur n'améliore pas notablement la séparation. On peut voir sur la Fig. 1 les chromatogrammes obtenus lors de l'analyse de mélanges de complexes benzéniques et thiophéniques.

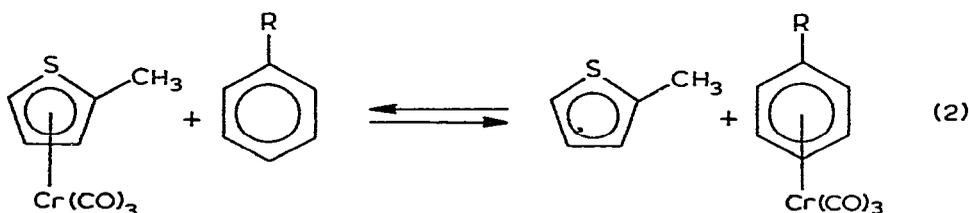
*(b) Décomposition*

Les chromatogrammes obtenus à la suite de l'injection de complexes du thiophène à l'état solide montrent qu'il se produit une décomposition à la fois dans l'injecteur et dans la colonne. Nous avons pu montrer la formation de méthyl-2 thiophène et de Cr(CO)<sub>6</sub> lors de l'injection du méthyl-2 thiophène chrome tricarbonyle en remplaçant le détecteur à ionisation de flamme par un catharomètre, beaucoup plus sensible aux faibles quantités de Cr(CO)<sub>6</sub> [9]. Nous avons vérifié que la température était le facteur prépondérant provoquant cette décomposition en insérant un capillaire de verre dans la chambre d'injection afin d'éviter le contact avec des parois métalliques. Dans ces conditions, nous n'avons pas observé de diminution significative de la quantité de méthyl-2 thiophène formé.

Pendant l'élution, il intervient aussi une décomposition dans la colonne: celle-ci conduit à l'apparition d'un plateau sur le chromatogramme entre l'injection et la sortie du pic du complexe. Ce plateau représente l'élution de produits de décomposition formés durant le parcours du complexe tout au long de la colonne et s'éluant plus vite que le complexe [10]. Par de simples mesures de surface, on peut estimer l'importance de cette décomposition dans la colonne. La température est un facteur prépondérant, ce qui limite la possibilité d'augmenter celle-ci pour diminuer les temps de rétention. Par exemple, avec le méthyl-2 thiophène chrome tricarbonyle, la proportion de complexe décomposé est multipliée par 1.5 entre 128 et 148°C tandis que le temps de rétention est divisé par 2.5. L'importance de cette décomposition diminue du thiophène chrome tricarbonyle aux méthyl-2 et éthyl-2 thiophènes chrome tricarbonyle et devient négligeable pour les dérivés diméthylés.

*(c) Réactions d'échange avec le solvant*

Nous avons observé l'apparition d'un pic supplémentaire après injection d'un complexe du thiophène dans un solvant benzénique. Nous avons identifié ce pic comme celui du complexe benzénique correspondant par son temps de rétention et son spectre de masse en couplant un spectromètre de masse au chromatographe. Il se produit donc une réaction d'échange de ligand entre le solvant et le complexe dans la chambre d'injection ou dans les premiers plateaux de la colonne:



Dans les conditions expérimentales de la chromatographie, le ligand thiophénique libéré est élué avec le solvant benzénique.

Afin de comparer les stabilités relatives des complexes, nous avons étudié cette réaction d'échange en fonction de la température de l'injecteur pour différents complexes thiophéniques dans des solvants benzéniques variés. En calibrant la réponse du détecteur pour les complexes benzéniques, nous avons déterminé le degré d'avancement de la réaction (2). Quelques-uns des résultats obtenus sont présentés dans les Tableaux 4 et 5. On peut remarquer les tendances suivantes: l'avancement de la réaction d'échange augmente quand la température de l'injecteur augmente; pour une température et un solvant benzénique donnés, quand on passe des complexes du diméthyl-2,5 thiophène à l'éthyl-2 thiophène et au méthyl-2 thiophène et pour une température et un complexe thiophénique donnés, quand on passe du benzène au toluène et au *m*-xylène.

Avec un mélange équimoléculaire de benzène, toluène et *m*-xylène comme solvant, il y a compétition entre les diverses réactions d'échange possibles et l'on observe autant de pics supplémentaires que de constituants différents. Les surfaces relatives de ces pics sont en accord avec les observations précédentes.

La chromatographie en phase gazeuse présente donc un intérêt particulier pour étudier ces réactions d'échange de ligand, notamment parce que la réaction s'effectue *in situ*; en effet ce type d'études est extrêmement difficile à réaliser aussi bien par spectroscopie UV, du fait de la grande similitude des spectres des

TABLEAU 4

POURCENTAGES DE COMPLEXE BENZENIQUE FORME DANS LA REACTION D'ECHANGE

Débit d'hélium 30 cm<sup>3</sup>/min; température de la colonne 140°C; température de l'injecteur 163°C.

Complexe injecté	Solvant		
	Benzène	Toluène	<i>m</i> -Xylène
Méthyl-3 thiophène	18.4	24.0	31.3
Ethyl-2 thiophène	8.7	15.5	23.6
Diméthyl-2,5 thiophène	3.0	3.9	5.2

TABLEAU 5

FOURCENTAGES DE COMPLEXE BENZENIQUE FORME DANS LA REACTION D'ECHANGE

Débit d'hélium 30 cm<sup>3</sup>/min; température de la colonne 140°C.

Température (°C) de l'injecteur	Ethyl-2 thiophène Cr(CO) <sub>3</sub> dans le toluène	Diméthyl-2,5 thiophène Cr(CO) <sub>3</sub> dans le <i>m</i> -xylène
105	1.6	1.3
119	2.2	2.1
140	10.2	2.6
163	15.5	10.4

divers benzènes chrome tricarbonyle substitués, que par RMN, à cause des concentrations trop importantes nécessaires dans cette technique.

#### IV. Conclusion

Les résultats de cette étude nous permettent de tirer les conclusions suivantes: les complexes du thiophène sont moins stables que ceux du benzène car si l'on échange facilement des complexes de thiophène avec des benzènes libres, la réaction inverse n'a pas été observée; la stabilité des complexes croît avec le nombre et l'effet électrodonneur des substituants dans les deux séries; toutefois, par suite de la décomposition des complexes du thiophène dans la colonne de chromatographie en phase gazeuse, cette méthode, bien que très intéressante, ne peut fournir que des résultats qualitatifs sur les réactions d'échange de ligand.

#### Partie expérimentale

##### I. Synthèse

###### (1) Dérivés thiophéniques non complexés

Un certain nombre de produits commerciaux ont été utilisés: thiophène (Eastman, Rochester, U.S.A.); méthyl-2, méthyl-3, éthyl-2, dibromo-3,4 et iodo-2 thiophènes (Produits chimiques et auxiliaires de synthèse, Paris); diméthyl-2,5 thiophène (E.G.A., Steinheim/Albuch); n-propyl-2 thiophène (Synthèses et recherches, Antony).

Les diméthyl-2,3 et -2,4 thiophènes ont été obtenus par réduction de Wolff-Kishner [11] des aldéhydes dérivés du méthyl-3 thiophène. Si l'on utilise la méthode de Vilsmeier-Haack [12] (POCl<sub>3</sub>, DMF), on obtient uniquement le formyl-2 méthyl-3 thiophène. Par contre, si l'on fait d'abord réagir le méthyl-3 thiophène avec 1 équivalent de n-butyllithium, on obtient, après formation d'un dérivé lithié en  $\alpha$  et addition de DMF, un mélange de formyl-2 méthyl-3 thiophène et de formyl-2 méthyl-4 thiophène dans le rapport 1/4 [13]. Dans ce cas, le mélange de diméthylthiophènes, obtenu après réduction des aldéhydes, a été fractionné par chromatographie en phase gazeuse préparative (chromatographe THN 101, Thomson, Chatou); colonne de 4 m de longueur, 4 cm de diamètre intérieur, remplie de Chromosorb P 60-80 Mesh imprégné par 20% de Carbowax 20M; détecteur à conductibilité thermique; température du four: 100°C).

Le diméthyl-3,4 thiophène a été préparé en deux étapes à partir du dibromo-3,4 thiophène par action de n-butyllithium et d'iodure de méthyle [14].

Les tert-butyl thiophènes ont été obtenus par condensation d'isobutylène sur le thiophène en présence d'acide sulfurique [15]. Du mélange de t-butyl-2, t-butyl-3 et di-t-butyl-2,5 thiophènes formés, le dérivé disubstitué est isolé par distillation et le mélange des deux isomères monosubstitués est fractionné par chromatographie en phase gazeuse préparative sur la même colonne que précédemment (température du four: 135°C).

Les benzyl-2 et phényl-2 thiophènes ont été préparés par action du chlorure de benzyle et du bromobenzène respectivement sur le thiényllithium [16].

Le méthoxy-2 méthyl-5 thiophène est obtenu par réaction du n-butyllithium et de l'iodure de méthyle [13] sur le méthoxy-2 thiophène préparé à partir de l'iodo-2 thiophène et du méthylate de sodium en présence d'oxyde cuivrique [17]

Tous les dérivés ont été purifiés et dégazés par barbotage d'azote sec avant utilisation.

### (2) Réactions de complexation

*Préparation de  $(CH_3CN)_3Cr(CO)_3$ .* 2 g de  $Cr(CO)_6$  sont chauffés avec 20 ml d'acétonitrile pendant 10 h à 150°C dans un tube scellé sous vide. L'excès d'acétonitrile est chassé par distillation sous vide et l'on obtient un résidu cristallin jaune constitué à la fois de  $Cr(CO)_6$  n'ayant pas complètement réagi et de  $(CH_3CN)_3Cr(CO)_3$ . Ce mélange a été utilisé tel quel pour la réaction suivante.

*Synthèse des thiophènes chrome tricarbonyle.* Au réactif précédent, on ajoute 10 ml de thiophène et on chauffe au reflux pendant 4 h sous azote. La solution rouge foncé obtenue est filtrée après refroidissement sur verre fritté no. 3 et purifiée par chromatographie sur colonne d'alumine, avec le benzène comme éluant. La fraction rouge est alors évaporée à sec sous vide et le résidu cristallin recristallisé dans l'éther anhydre.

## II. Chromatographie en phase gazeuse

L'appareil utilisé à des fins analytiques est un chromatographe Girdel (Giravions Dorand, Suresnes) avec détecteur à ionisation de flamme. Pour la plupart des études, nous avons employé une colonne de SE-30 à 10% sur Chromosorb G AW-DMCS, 80-100 Mesh, de 2 mm de diamètre intérieur et 0.50 m de longueur. Les composés ont été injectés, soit purs avec une seringue à solide (Hamilton), soit en solution benzénique ou thiophénique (environ 40 g/l de chaque solution) avec une microseringue. Chaque volume de rétention est la moyenne de 3 ou 4 résultats expérimentaux. Les conditions expérimentales, sauf indication contraire, sont les suivantes: température du four: 140°C, température du bloc injecteur-détecteur: 160°C, gaz vecteur: hélium au débit de 30 cm<sup>3</sup>/min.

Pour l'identification des produits de décomposition dans l'injecteur, nous avons utilisé une colonne d'Apiézon-L à 10% sur Chromosorb WAW, 80-100 Mesh, de 2 mm de diamètre intérieur et 1.5 m de longueur, à une température de 90°C et sur un appareil Intersmat IGC 15 (Intersmat, Pavillons-sous-Bois) équipé d'un détecteur à conductibilité thermique.

## Bibliographie

- 1 E.O. Fischer et K. Ōfele, *Chem. Ber.*, **91** (1958) 2395.
- 2 K. Ōfele et E. Dotzauer, *J. Organometal. Chem.*, **30** (1971) 211.
- 3 K. Ōfele, *Chem. Ber.*, **99** (1966) 1732.
- 4 K. Ōfele et E. Dotzauer, *J. Organometal. Chem.*, **42** (1972) C87.
- 5 R. Guillard, J. Tirouflet et F. Fournari, *J. Organometal. Chem.*, **33** (1971) 195.
- 6 E.O. Fischer, H.A. Goodwin, C.G. Kreiter, H.D. Simmons Jr., K. Sonogashira et S.B. Wild, *J. Organometal. Chem.*, **14** (1968) 359.
- 7 C. Segard, B. Roques et C. Pommier, *C.R. Acad. Sci. Paris, s rie C*, **272** (1971) 2179.
- 8 C. Segard, B. Roques, C. Pommier et G. Guiochon, *Anal. Chem.*, **43** (1971) 1146.
- 9 G. Guiochon et C. Pommier, *Gas Chromatography in inorganics and organometallics*, Ann Arbor Science Pub., 1973.
- 10 C.S.G. Phillips, dans R. Stock (R d.), *Gas Chromatography 1970*, The Institute of Petroleum, London, 1971.
- 11 W.J. King et F.F. Nord, *J. Org. Chem.*, **14** (1949) 638.
- 12 E. Campaigne et W.L. Archer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75** (1953) 989.
- 13 S. Gronowitz, P. Moses, A.B. H rnfeldt et R.H. H kansson, *Arkiv Kemi*, **17** (1960) 165.
- 14 W. Steinkopf, *Ann.*, **403** (1914) 11.
- 15 P.D. Caesar, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70** (1948) 3623.
- 16 V. Ramanathan et R. Levine, *J. Org. Chem.*, **27** (1962) 1667.
- 17 J. Sice, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75** (1953) 3697.