

Journal of Organometallic Chemistry, 84 (1975) 165–175
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

POLY(TRIMETHYLSILYL)BENZENES: SYNTHÈSE, SULFONATION

PAUL BOURGEOIS et RAYMOND CALAS (avec la collaboration technique de ELISABETH JOUSSEAUME et JACQUELINE GERVAL)

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au CNRS (no. 35), Université de Bordeaux I, 33405 Talence (France)

(Reçu le 22 juin 1974)

Summary

The system $\text{Me}_3\text{SiCl/Mg/hexamethylphosphorotriamide}$ (HMPT) reacts with some di- or poly-chlorobenzenes leading directly to the corresponding di- or poly-trimethylsilyl derivatives (yields 70-85%). Reaction of trimethylsilyl chlorosulfonate with these compounds gives in a first step trimethylsilyl aryl-sulfonic esters, $\text{Ph}(\text{SiMe}_3)\text{SO}_3\text{SiMe}_3$.

An excess of sulfonating reagent leads to sulfonation either at the Ph—Si bond (SiMe₃ group in *meta* or *para* position) or, mainly, at the Me—Si bond (SiMe₃ group in *ortho* position). By this process new silylated sulfonic compounds can be synthesized.

Résumé

Le triméthylchlorosilane associé au magnésium et à l'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT) réagit avec divers di- ou polychlorobenzènes pour conduire directement aux dérivés di- ou polytriméthylsiliciés correspondants (rendements de l'ordre de 70 à 85%). Par action du chlorosulfonate de triméthylsilyle sur ces derniers, nous obtenons dans une première étape des aryl-sulfonates de triméthylsilyle de type: $\text{Ph}(\text{SiMe}_3)\text{SO}_3\text{SiMe}_3$. L'action d'un excès d'agent sulfonant conduit à des sulfonations soit au niveau de la liaison Ph—Si (SiMe₃ en position *méta* ou *para*), soit essentiellement au niveau de la liaison SiMe₃ en *ortho*). Ces réactions nous ont permis d'obtenir de nouveaux dérivés sulfoniques siliciés.

Introduction

Il a été montré que les agents de sulfonation réagissaient sur les aryltrialkylsilanes selon des réactions d'insertion de SO_3 au niveau de la liaison $\text{C}_{\text{Ar}}\text{—Si}$.

Ceci constitue une excellente méthode de synthèse des arylsulfonates de trialkylsilyle qui, par hydrolyse, conduisent aux acides arylsulfoniques correspondants.

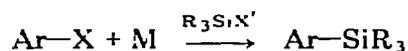
Dans le cas de dérivés substitués du benzène, la silylation en telle ou telle position doit permettre de passer de manière univoque à l'acide sulfonique correspondant.

En partant de di- ou de polytriméthylsilylbenzènes, on pouvait espérer synthétiser des acides benzènes di- ou polysulfoniques de structure bien déterminée, tels que les dérivés *ortho* ou *para* qui ne sont pas, ou difficilement, accessibles par sulfonation directe du benzène.

Les dérivés benzéniques di- et polysiliciés que nous utilisons au cours de ce travail ont été obtenus selon une technique mise au point au Laboratoire.

Synthèse des poly(triméthylsilyl)benzènes

Diverses méthodes peuvent être utilisées pour synthétiser des aryltrialkylsilanes. Une des plus courantes consiste à faire réagir un dérivé aromatique métallé (sodique, lithique, magnésien, etc. généralement obtenu à partir de l'halogénure correspondant) avec un trialkylhalogénosilane [1]:



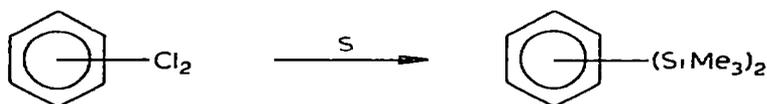
Dans certains cas, on prépare préalablement le dérivé métallique mais on peut effectuer la réaction en une seule opération (synthèse de type Würtz-Fittig [2]).

La méthode que nous proposons est une variante de cette dernière: elle consiste à faire agir un composé aromatique halogéné sur du magnésium et du triméthylchlorosilane dans l'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT) pris comme solvant. L'ensemble $\text{R}_3\text{SiCl/Mg/HMPT}$ (que nous appellerons pour simplifier l'écriture, système S) a trouvé, par ailleurs, au laboratoire, de nombreuses applications en tant qu'agent de silylation.

Cette méthode de synthèse des arylalkylsilanes présente divers avantages: la réaction a lieu en une seule opération, elle ne nécessite pas l'emploi de métaux alcalins comme dans les autres synthèses de type Würtz-Fittig, elle permet d'obtenir facilement des composés di- ou polysiliciés, même à partir de dérivés dont les atomes d'halogènes sont en position 1,2, généralement favorables à la formation de "benzyne" [3].

Nous envisagerons successivement la silylation des trois dichlorobenzènes isomères puis nous étudierons des polysilylations à partir des tri- et tétrachlorobenzènes.

Par action d'un excès de système S sur un dichlorobenzène, nous obtenons le dérivé disilicié de même structure. L'équation de la réaction est la suivante:



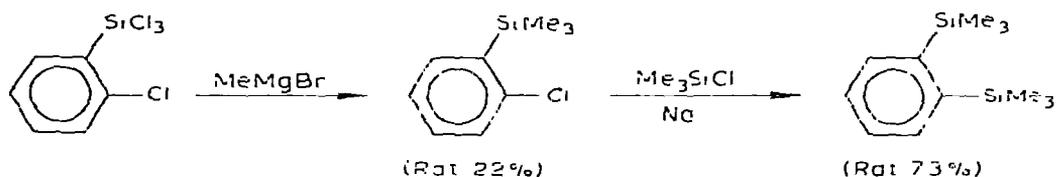
On observe également la formation de petite quantité de phényltriméthylsilane qui pourrait provenir soit de la silylation du chlorobenzène formé par réduction partielle du dichlorobenzène (sous l'action de Mg et HMPT) soit de

la réduction, dans les mêmes conditions, du chlorobenzène silicié formé intermédiairement. A l'appui de cette hypothèse nous pouvons signaler le résultat suivant: nous avons mis à réagir du *para*-dichlorobenzène, du magnésium et du HMPT en présence de quantité catalytique de Me_3SiCl . Après 10 h de chauffage à 100° , la totalité du dérivé dichloré a disparu et il s'est formé du chlorobenzène et du benzène dans les proportions 70 - 30 %.

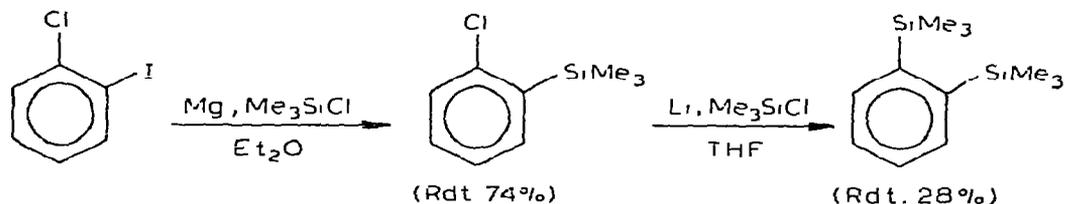
Nous avons également envisagé la polysilylation du trichloro-1,2,4-benzène et du tétrachloro-1,2,4,5-benzène et obtenu les dérivés tri- et tétratri-méthylsiliciés correspondants. Cependant dans les deux cas nous mettons en évidence des composés de réduction; on peut penser qu'ils sont formés au cours de réactions du même type que celles envisagées à propos des dichlorobenzènes.

Dans le Tableau 1 nous avons reporté les rendements en différents composés siliciés obtenus à partir des divers polychlorobenzènes.

Si les composés II et III [4] ont pu être synthétisés sans difficulté, il n'en a pas été de même pour l'isomère *ortho*. Clark et al. [4] l'ont obtenu à partir des réactions suivantes:



Eaborn et al. [5, 6] l'ont également synthétisé:



La méthode que nous proposons permet d'obtenir l'*ortho*-bis(triméthylsilyl)benzène en une seule opération, avec un bon rendement, à partir de l'*ortho*-dichlorobenzène.

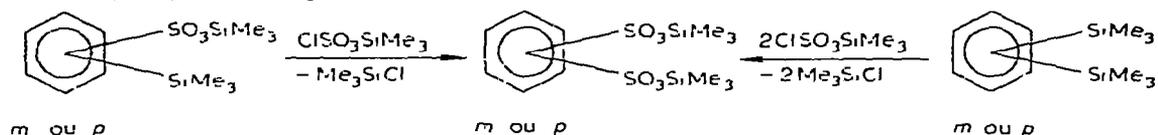
Les dérivés mono- et disiliciés formés au cours de la silylation des tri- et tétrachlorobenzènes ont été identifiés et dosés par chromatographie en phase gazeuse; les composés trisilicié (IV) et tétrasilicié (V) ont été isolés à l'état pur.

IV avait été initialement obtenu par cyclisation du triméthylsilylacétylène en présence de divers catalyseurs [7, 8]; V a été décrit par Gilman qui l'a préparé, soit par silylation du bis(triméthylsilyl)-1,4-benzène, soit par action du tétrachloro-1,2,4,5-benzène sur le mélange $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Li}/\text{THF}$ (Rdt. 15%) [9]. Notre méthode est plus avantageuse que cette dernière puisque V est obtenu avec un rendement de 56%.

Sulfonation

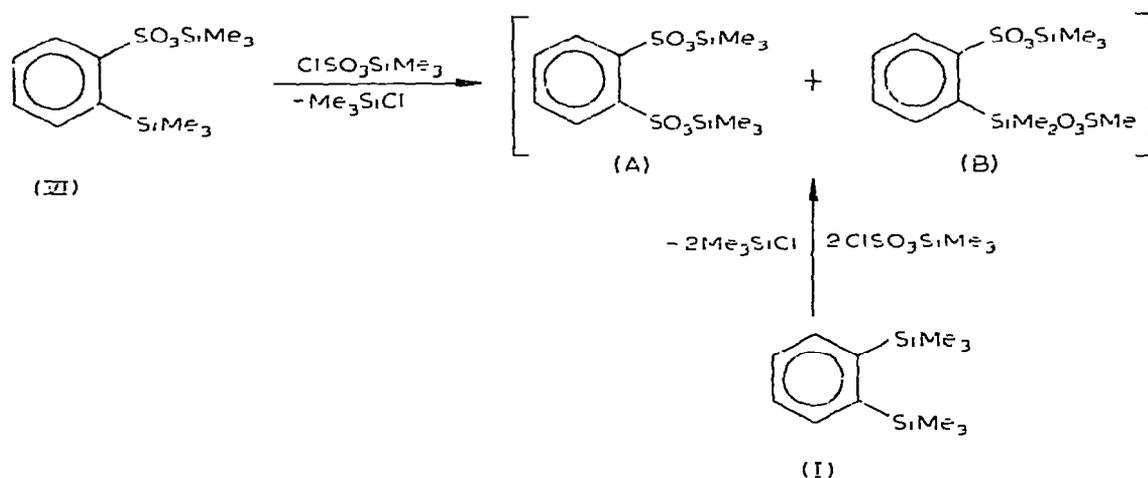
Divers travaux ont montré que, dans les aryltrialkylsilanes, la liaison $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{Si}$

Avec les isomères *mé*ta et *para* nous obtenons les benzènedisulfonates de triméthylsilyle correspondants:

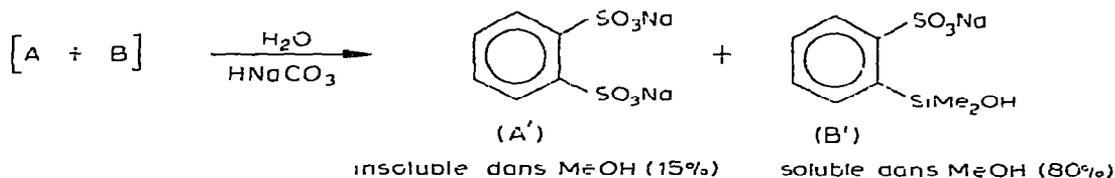


Les réactions sont univoques et les structures sont conservées. Par hydrolyse ces disulfonates conduisent quantitativement aux acides *para* et *mé*ta benzènedisulfoniques.

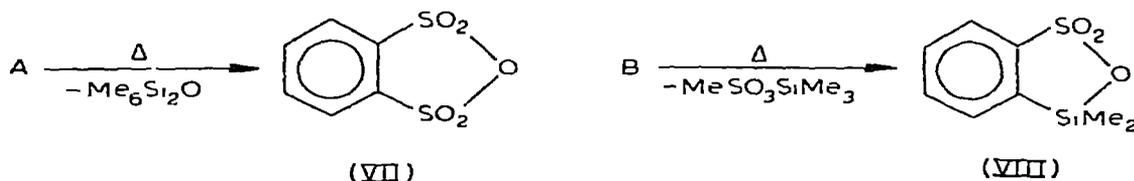
Avec le dérivé *ortho*, la deuxième sulfonation affecte à la fois les liaisons Ar—Si et Me—Si; nous obtenons un mélange des deux dérivés sulfoniques A et B.



Ces deux composés ont été identifiés par spectrographie de masse et résonance magnétique nucléaire. Ils ont été dosés par voie chimique. Par hydrolyse du mélange et neutralisation au bicarbonate de sodium, il se forme les deux sels A' et B' qui sont séparés par dissolution dans le méthanol.



Lorsque nous tentons d'isoler A et B par distillation, nous obtenons de l'hexaméthylidisiloxane, du méthanesulfonate de triméthylsilyle et un solide (F. 150°) qui est un mélange des deux dérivés sulfoniques VII et VIII. Ceux-ci sont formés respectivement à partir de A et B au cours des réactions suivantes:

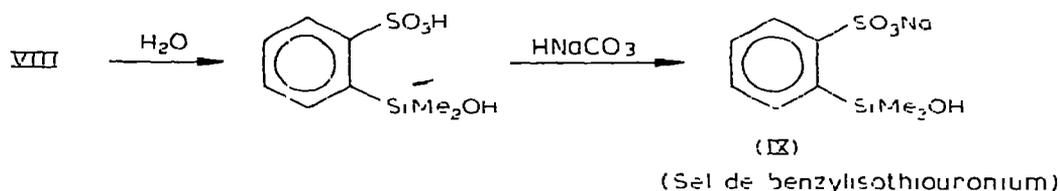


L'anhydride benzènedisulfonique VII peut être isolé en lavant le mélange par de l'eau glacée; dans ces conditions il ne réagit pas sur l'eau alors que le sulfonate cyclique est hydrolysé et passe en solution sous forme d'acide sulfonique.

A notre connaissance, le sulfonate silicié cyclique VIII (sultone) n'était pas décrit. Cependant des sultones à six ou sept chaînons ont été synthétisés, notamment par Lesbres, Mazerolles et al. [14] par action de SO_3 sur divers silacycloalcanes.

Nous avons caractérisé VIII par RMN et spectrographie de masse. Par hydrolyse il conduit de manière prépondérante à un acide sulfonique *ortho* substitué par un groupement diméthylsilanol dont la déshydratation intermoléculaire doit être fortement gênée par l'encombrement du groupe sulfonique.

En traitant l'acide par HNaCO_3 , nous obtenons le sel de sodium correspondant. C'est un nouvel exemple de composé organosilicié soluble dans l'eau.

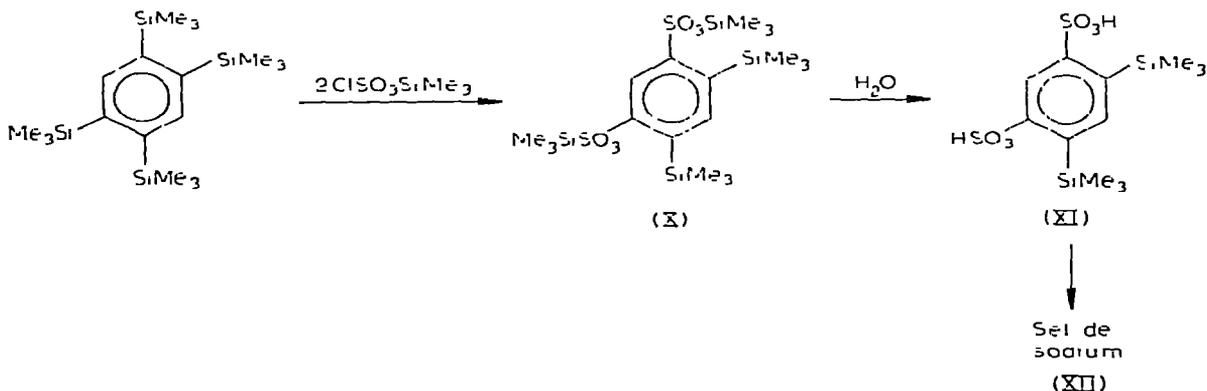


Dérivés polysiliciés

Nous n'avons pas étudié de manière approfondie la sulfonation du tris(triméthylsilyl)-1,2,4-benzène, un essai préliminaire ayant montré que la réaction n'était pas univoque et conduisait à des mélanges d'isomères dont l'identification n'est pas très aisée.

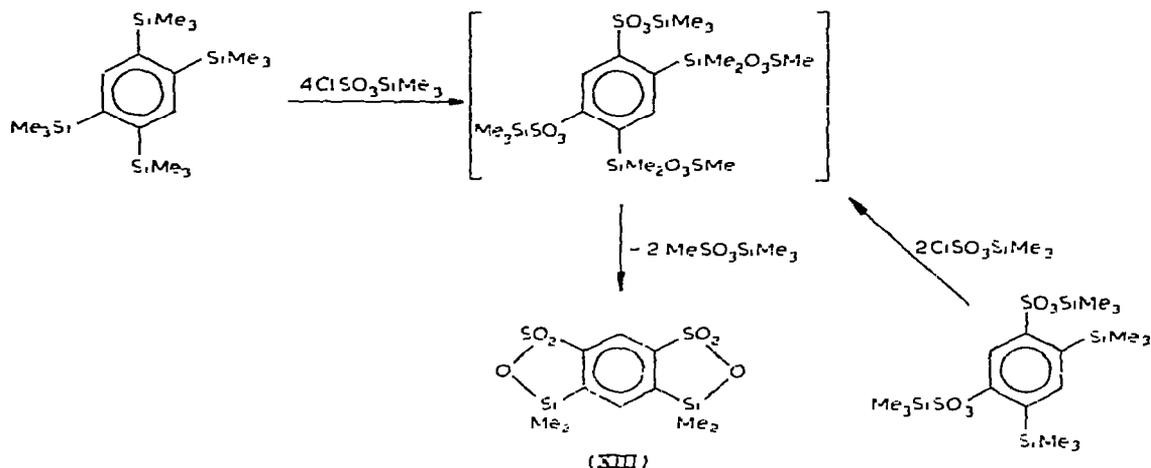
La sulfonation du tétrakis(triméthylsilyl)-1,2,4,5 était plus attrayante: d'une part la symétrie de la molécule restreint le nombre des isomères, d'autre part on pouvait envisager la possibilité de réaliser une tétrasulfonation d'un noyau benzénique.

La mono- et la disulfonation ont lieu très aisément; ainsi:



En traitant le disulfonate X par $\text{ClSO}_3\text{SiMe}_3$ ou en faisant réagir quatre équivalents de ce dernier par rapport au dérivé tétrasilicié de départ nous observons une nouvelle réaction de sulfonation; cependant celle-ci intervient uni-

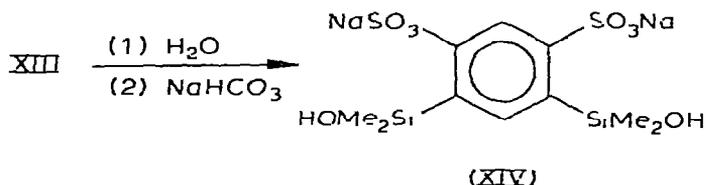
quement au niveau des liaisons Si—Me des deux groupes SiMe₃ liés au noyau aromatique. Nous n'isolons pas le tétrasulfonate attendu mais un disulfonate silicié bicyclique, formé par élimination de méthanesulfonate de triméthylsilyle:



Les composés siliciés X et XIII n'étaient pas décrits. Ils ont été identifiés par spectrographie de masse et résonance magnétique nucléaire. Nous avons vérifié que les deux groupements sulfoniques étaient en position *méta*: en effet, d'une part la RMN montre que les deux hydrogènes du noyau ont des déplacements chimiques différents, d'autre part lorsqu'on chauffe X ou XIII pendant plusieurs heures avec un excès de soude on obtient le benzène disulfonate de sodium 1,3 (élimination des groupes siliciés liés au noyau benzénique).

Par hydrolyse de X nous obtenons le diacide correspondant, XI · 4H₂O, qui a été isolé (F. 160°). Traité par l'équivalent de solution sodique, il conduit au sel de sodium XII (caractérisé sous la forme de sel de benzylisothiuronium).

Le sulfonate cyclique XIII est également hydrolysé; cependant, nous n'avons pas isolé l'acide. Le sel de sodium est un disulfonate silanolique XIV (identifié par son sel de benzylisothiuronium).



Conclusion

S'il n'a pas été possible dans tous les cas de remplacer un groupement SiMe₃ par le groupement SO₃ et d'obtenir les acides benzènepolysulfoniques correspondants, nous avons pu synthétiser les acides benzènedisulfoniques (*méta* et *para*) purs et, bien qu'avec un faible rendement, l'acide *ortho*-benzènedisulfonique.

Par ailleurs, les réactions de sulfonation au niveau des liaisons Si—Me qui interviennent dans le cas des dérivés *ortho* siliciés nous ont permis de préparer des sultones siliciées d'un type nouveau. Ces dernières conduisent à des acides benzène mono- ou disulfoniques comportant respectivement un ou deux groupes diméthylsilanols.

Partie expérimentale

Les chlorobenzènes, le magnésium et l'HMPT sont des produits commerciaux; avant utilisation ils ont été généralement purifiés. Le triméthylchlorosilane est fourni par la Société des Usines chimiques Rhône-Poulenc, Saint-Fons.

Les diverses déterminations physicochimiques ont été réalisées à partir des appareils suivants: CPV : F et M 810 R 12; IR : Perkin—Elmer, modèle 137; RMN : Varian A 60; spectrométrie de masse: AEI MS 12.

Synthèse des poly(triméthylsilyl)benzènes

Dérivé ortho disilicié (I). A 24 g de Mg (1 at.g), 108 g de Me_3SiCl (1 mole) et 300 ml de HMPT, nous ajoutons par petites portions 59 g (0.4 mole) d'*ortho*-dichlorobenzène dissous dans 100 ml de HMPT. L'addition terminée nous chauffons 50 h à 80-100°. Le mélange est alors refroidi et versé dans 500 ml d'eau glacée et extrait à l'éther; après évaporation du solvant nous obtenons par distillation : 23 g d'un liquide (Eb. 70-110°/25 mm Hg) constitué en majeure partie de phényltriméthylsilane, puis 77 g d'une fraction (Eb. 125-130°/25 mm Hg). Une nouvelle distillation permet d'isoler l'*ortho*-bis(triméthylsilyl)benzène : 75 g, rdt. 70 %, Eb. 132°/20 mm Hg, n_D^{20} 1.507 [4, 6].

Pour les autres poly(triméthylsilyl)benzènes nous avons utilisé la même technique.

Dérivé méta disilicié (II). *m*-Dichlorobenzène, 30 g; Mg, 12 g; Me_3SiCl , 64 g; HMPT, 250 ml. On récupère 35 g de II; rdt. 80 %; Eb. 120°/25 mm Hg; n_D^{20} 1.482 [4].

Dérivé para disilicié (III). *p*-Dichlorobenzène, 30 g; Mg, 12 g; Me_3SiCl , 64 g; HMPT, 250 ml. On obtient 35 g de III, rdt. 80 %; F. 94° [4, 15].

Dérivé trisilicié (IV). Trichloro-1,2,4-benzène, 36.2 g; Mg, 16.8 g; Me_3SiCl , 87 g; HMPT, 300 ml. On obtient 29 g de IV, rdt. 50 %, Eb. 135°/3 mm Hg. Selon la technique de Huebel [7] nous l'avons obtenu cristallisé, F. 45°.

Dérivé tétrasilicié (V). Tétrachloro-1,2,4,5 benzène, 21.6 g; Mg, 12 g; Me_3SiCl , 65 g; HMPT, 300 ml. On recueille 21 g de V, rdt. 56 %, F. 173° [9].

Réactions de sulfonation des polysilylbenzènes

Monosulfonation

Nous décrivons la technique utilisée dans le cas de l'*ortho*-bis(triméthylsilyl)benzène; avec les autres dérivés nous avons opéré dans les mêmes conditions.

A 8 g de I en solution dans 50 ml de CCl_4 sec, nous ajoutons 6.8 g de $\text{ClSO}_3\text{SiMe}_3$ [16] puis nous agitons 2 h à température ambiante. Par distillation nous recueillons 9 g de triméthylsilyl-2 benzènesulfonate de triméthylsilyle, rdt. 84 %, Eb. 125-128°/2 mm Hg. Par hydrolyse on obtient l'acide sulfonique sous forme de trihydrate, F. 72°. Le sel de sodium obtenu par neutralisation (NaOH,

I N) a été caractérisé sous forme de sel de benzylisothiuronium, F. 170-171° (éthanol-eau). (Les caractéristiques sont les mêmes que celles décrites par Eaborn et al. pour ces composés [6].)

De la même manière nous avons obtenu le triméthylsilyl-3 benzènesulfonate de triméthylsilyle, Eb. 130°/1 mm Hg; acide, F. 63-64° et le triméthylsilyl-4 benzènesulfonate de triméthylsilyle, Eb. 140°/1 mm Hg; sulfonamide correspondant à l'acide, F. 115-116°.

Disulfonation

Le mode opératoire est le même que celui décrit ci-dessus.

Dérivé méta. 11.1 g de II et 19 g de $\text{ClSO}_3\text{SiMe}_3$ donnent 14 g de benzène-disulfonate de triméthylsilyle-1,3 (rdt. 83 %), Eb. 182°/1 mm Hg. L'hydrolyse conduit à l'acide benzène disulfonique-1,3 : sel de benzylisothiuronium, F. 222°; sulfonamide, F. 229° (en accord avec la littérature).

Dérivé para. 11.1 g de III et 19 g de $\text{ClSO}_3\text{SiMe}_3$ conduisent à 13 g de benzènedisulfonate de triméthylsilyle-1,4; rdt. 82 %; Eb. 200°/1 mm Hg; F. 120°. Acide caractérisé par son sulfonamide F. 288° (en accord avec la littérature).

Dérivé ortho. 11.1 g de I et 19 g de $\text{ClSO}_3\text{SiMe}_3$, 3 h à 40-50°. Après évaporation du triméthylchlorosilane (sous pression réduite), le résidu est dissous dans l'éther et versé dans 5 ml d'eau glacée puis le mélange est neutralisé par HNaCO_3 (1 N). Après évaporation de la solution aqueuse nous obtenons 16 g de solide qui est repris par le méthanol à chaud. Une partie est soluble (11 g) qui correspond au sulfonate IX: sel de benzylisothiuronium, F. 192° (éthanol-eau). Analyse: trouvé; C, 48.69; H, 5.49; Si, 7.09; S, 16.10. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{SiS}_2\text{N}_2$: calc. C, 48.24; H, 5.52; Si, 7.03; S, 16.08 %. Il reste 4 g de solide insoluble dans le méthanol constitué par du benzène disulfonate de sodium 1,2 (sel de benzylisothiuronium, F. 206°) (en accord avec la littérature).

22.2 g de I et 38 g de $\text{ClSO}_3\text{SiMe}_3$, 8 h à 50°. Par distillation nous avons isolé 19 g de Me_3SiCl puis 17 g d'un mélange de $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{O}$ et de $\text{MeSO}_3\text{SiMe}_3$ (caractérisé par son sulfonamide). En queue de distillation il reste un solide (20 g) qui a été recristallisé dans le benzène, F. 150°. Le spectre de masse indique que c'est un mélange d'anhydride benzènedisulfonique et du disulfonate cyclique. 8.5 g du solide (F. 150°) sont traités par 5 ml d'eau glacée; une partie insoluble 0.8 g (F. 181°) correspond à l'anhydride benzènedisulfonique (litt. F. 180°). Le composé VIII reste en solution dans l'eau et est caractérisé comme ci-dessus.

Dérivé tétrasilicié. 9 g de V et 9 g de $\text{ClSO}_3\text{SiMe}_3$ dans 50 ml de CCl_4 maintenus à température ambiante pendant 18 h. Après élimination du solvant et de Me_3SiCl nous recueillons 12 g d'un solide, F. 80°, très hygroscopique, qui est le sulfonate X (rdt. quasi quantitatif).

Après hydrolyse, nous isolons un solide, F. 160° (acétate de méthyle) qui est l'acide XI sous forme d'un tétrahydrate. Analyse: trouvé: C, 32.11; H, 6.36; Si, 12.30; S, 14.12. $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_{10}\text{S}_2\text{Si}_2$ calc.: C, 31.72; H, 6.60; Si, 12.33; S, 14.09 %.

Traité par un équivalent d'une solution de soude N on obtient le sel de sodium XII, sel de benzylisothiuronium, F. 285°. Analyse: trouvé: C, 47.06; H, 5.73; Si, 7.56; S, 17.95. $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_6\text{S}_4\text{N}_4\text{Si}_2$ calc.: C, 47.05; H, 5.73; Si, 7.84; S, 17.92 %.

Scission des groupes siliciés dans XI: 4 g d'acide en solution dans 20 ml H_2O en présence de 2 g de soude est chauffé au reflux durant 24 h. La solution est

neutralisée par HCl et traitée par une solution de chlorhydrate de benzylisothiouronium, il se forme un solide qui a été identifié au sel de benzylisothiouronium correspondant à l'acide benzène disulfonique-1,3, F. 224°.

Polysulfonation

9.1 g de V et 21 g de $\text{ClSO}_3\text{SiMe}_3$ sont chauffés pendant 12 h à 90-100° puis distillé. On récupère 10.5 g de Me_3SiCl puis 13 g d'un liquide, Eb. 80-120° / 25 mm Hg, constitué par $\text{ClSO}_3\text{SiMe}_3$ en excès et $\text{MeSO}_3\text{SiMe}_3$. Au fond du ballon il reste 7.5 g d'un solide hygroscopique se décomposant au point de fusion (F. 280°), insoluble dans la plupart des solvants organiques. Le spectre de masse (pic moléculaire: 350) et la RMN: deux singulets à 8.8 et 8.7 ppm, 2 H_{Ar} et à 0.7 ppm 12 H(SiMe_3) sont en accord avec la formule XIII. 5 g du sulfonate XIII et 10 ml d' H_2O donnent une solution homogène. Une partie de cette solution, après évaporation de l'eau, laisse un solide de F. 270° (décomposition) qui n'a pu être purifié, il s'agit très vraisemblablement du diacide. Une autre partie est neutralisée par Na_2CO_3 et conduit à un solide infusible qui est le sulfonate silanolique XIV: sel de benzylisothiouronium, F. 340° (MeOH). Analyse: trouvé: C, 43.70; S, 17.86; Si, 7.72. $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_8\text{N}_4\text{S}_4\text{Si}_2$ calc.: C, 43.45; S, 17.82; Si, 7.72%.

Bibliographie

- 1 C. Eaborn, *Organosilicon compounds*, Butterworths, Londres, 1960.
- 2 V. Bažant, *Organosilicon compounds*, Academic Press, New York, 1965, Vol. 1, p. 187.
- 3 I.T. Millar et H. Heaney, *Quart. Rev.*, 11 (1957) 109; R. Huisgen et J. Sauer, *Angew. Chem.*, 72 (1960) 91.
- 4 H.A. Clark, A.F. Gordon, C.W. Young et M.J. Hunter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73 (1951) 3798.
- 5 C. Eaborn, K.L. Jaura et D.R.M. Walton, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1198.
- 6 C. Eaborn, D.R.M. Walton et D.J. Young, *J. Chem. Soc. B*, (1969) 15.
- 7 U. Krueerke, K.W. Huebel et G. Vanhee, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 2821; J. Dale, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 2821.
- 8 K.W. Huebel, Brevet allemand, No. 1142867 (31-1-1963); *Chem. Abstract.*, 59 (1969) 6318d.
- 9 T. Brennan et H. Gilman, *Chem. Ind.*, 35 (1967) 1489.
- 10 V. Chvalovsky, dans E. Becker et M. Tsutsumi (Eds.), *Organometallic reactions*, Wiley-Interscience, New York, 1972, Vol. 3, p. 191.
- 11 R.W. Bott, C. Eaborn et T. Hashimoto, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 442.
- 12 R. Calas, P. Bourgeois et N. Duffaut, *C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, 263 (1966) 243.
- 13 C. Eaborn et D.E. Webster, *J. Chem. Soc.*, (1960) 179.
- 14 J. Dubac, P. Mazerolles, M. Lesbret et M. Joly, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 367.
- 15 J. Dunoguès, R. Calas et N. Ardoin, *J. Organometal. Chem.*, 43 (1972) 127.
- 16 N. Duffaut, R. Calas et J. Dunoguès, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1963) 512.