

ETUDE STRUCTURALE DES CHALCOGENOCHROMONES

NORBERT DEREU, MARCEL RENSON,

Université de Liège, Chimie Organique, B6, Sart-Tilman, 4000 Liège (Belgique)

YVES MOLLIER et GÉRARD LE COUSTOMER

Université de Caen, Département de Chimie, Esplanade de la Paix, 14032 Caen Cedex (France)

(Reçu le 7 avril 1980)

Summary

Preparation of tellurochromone led us to complete a comparative structural study of the four chalcogenochromones, based on various physical methods (IR, UV, dipole moments, ^1H and ^{13}C NMR), and on comparison with the corresponding chromanones.

Résumé

La préparation de la tellurochromone nous a permis de réaliser une étude structurale comparée des quatre chalcogénochromones, basée sur différentes méthodes physiques: IR, UV, moments dipolaires, RMN ^1H et ^{13}C , ainsi que sur la comparaison avec les chromanones correspondantes.

La préparation récente de la tellurochromone dans un de nos laboratoires [1] nous a permis de caractériser cette substance par différents paramètres physico-chimiques, et de réaliser une étude structurale comparée des quatre chalcogénochromones. Cette étude est réalisée au moyen des techniques suivantes: infrarouge, moments dipolaires, ultra-violet, résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone 13, ainsi que par comparaison avec les chalcogénochromanones correspondantes.

1. Etude par IR

Le spectre IR (KBr) de la tellurochromone ne présente aucune bande dans la région $1600\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ et présente 2 bandes intenses à 1619.5 et 1625 cm^{-1} (C_2Cl_4). En raison de l'ambiguïté pour attribuer une bande déterminée à la vibration $\nu(\text{CO})$ nous avons enrichi en ^{18}O la tellurochromone par échange avec H_2^{18}O en milieu acide (taux d'enrichissement environ 15%). Le spectre a été déter-

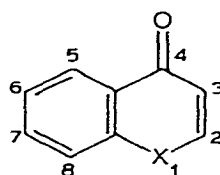
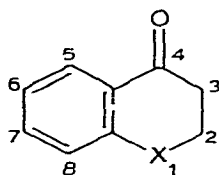
TABLEAU 1

Maxima d'absorption du composé ^{16}O (cm^{-1})		Maxima d'absorption du composé enrichi en ^{18}O (sans compensation)	
1547.5	(2) ^a	1547.5 cm^{-1}	(2)
1586.5	(7)	1586.5	(6.5)
		1598.5	(2.5)
1619.5	(10)	1619	(10)
1625.5	(10)	1625	(9)
1640	(3)	1640	(2.5)

^a Intensités relatives entre parenthèses.

miné dans C_2Cl_4 dans la région 1550 à 1650 cm^{-1} (Tableau 1).

Le doublet à 1619.5 – 1625.5 cm^{-1} serait dû à une résonance de Fermi entre un harmonique et la vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$. Il est en effet remplacé, après compensation approximative des bandes de la cétone ^{16}O , par une bande située à 1598.5 cm^{-1} . Si l'on prend pour $\nu(\text{C}=\text{O})$ la valeur moyenne soit 1622.5 cm^{-1} , l'abaissement observé $\nu(\text{C}=\text{O})-\nu(\text{C}=\text{O})$ est égal à 24.5 cm^{-1} ; le rapport du déplacement isotopique observé au déplacement isotopique calculé est alors de 0.63. Comme dans une cétone normale il se situe entre 0.75 et 0.80, on peut attribuer ce doublet en majeure partie à la vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$. A l'état solide, dans KBr, les bandes sont considérablement abaissées. Malheureusement, l'enrichissement trop faible n'a pas permis d'effectuer une attribution vraisemblable. Cette grande différence dans les positions des bandes, en solution dans un solvant non polaire, (C_2Cl_4) et à l'état solide, suggère soit un composé fortement polaire, soit une interaction $\text{O}\cdots\text{Te}$ intermoléculaire à l'état solide. Les nombres d'onde des



- (1a: X = O,
 1b: X = S,
 1c: X = Se,
 1d: X = Te)

(2)

bandes $\nu(\text{C}=\text{O})$ des chromanones et chromones correspondantes sont indiqués dans le Tableau 2. On constate:

1. Un abaissement progressif de la vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ de X = O à X = Te.
2. Un abaissement d'environ 50 cm^{-1} en passant des chromanones (S, Se, Te) aux chromones correspondantes. Cet abaissement n'est que de 32 cm^{-1} dans le cas des composés oxygénés.
3. Un abaissement de la vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ en passant des déterminations en solution (CCl_4) à celles en phase solide (KBr); cet abaissement est beaucoup plus marqué pour la tellurochromone, et augmente de O à Te.

TABLEAU 2

	$\nu(\text{C}=\text{O})$ (cm^{-1} , dans CCl_4)	$\nu(\text{C}=\text{O})$ (cm^{-1} , dans KBr)	$\Delta\nu$		$\nu(\text{C}=\text{O})$ (cm^{-1} dans CCl_4)	$\nu(\text{C}=\text{O})$ (cm^{-1} dans KBr)	$\Delta\nu$
1a	1701	1691	10	2a	1669	~1669	~0
1b	1688	1681	7	2b	1636	1625	11
1c	1685	1679	6	2c	1629	1612	17
1d	1679	1668	11	2d	1625.5 (1619.5)	1575 (1590)	51 (30)

2. Moments électriques

Les moments électriques ont été déterminés en solution benzénique à 27°C par la méthode de Halverstadt et Kumler (2). Les valeurs sont reprises dans les Tableaux 3 et 4.

(a) Cas des chromanones (O, S, Se, Te)

Les moments électriques des chromanones peuvent être calculés par additivité à partir des moments de l'acétophénone et des anisoles (O, S, Se, Te). Les chromanones ont été supposées planes, ce qui est certainement incorrect, mais l'écart à la planéité doit être faible et porter davantage sur la liaison $\text{CH}_2\text{-X}$.

On estime que la rotation de la liaison $\text{CH}_2\text{-X}$ ne peut dépasser 20–30°C et influencerait peu de ce fait sur le calcul.

Les moments électriques des substances de référence sont:

$\mu(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3) = 2.92 \text{ D}$ [3], incliné à 49° sur l'axe PhCO

$\mu(\text{C}_6\text{H}_5\text{-O-CH}_3) = 1.28 \text{ D}$ [4] faisant un angle de 107° avec l'axe $\text{C}_6\text{H}_5\text{-O}$

$\mu(\text{C}_6\text{H}_5\text{-S-CH}_3) = 1.34 \text{ D}$ [5] incliné à 77.5° sur l'axe $\text{C}_6\text{H}_5\text{-S}$

$\mu(\text{C}_6\text{H}_5\text{-Se-CH}_3) = 1.31 \text{ D}$ [6] incliné à 69.5° sur l'axe $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Se}$

$\mu(\text{C}_6\text{H}_5\text{-Te-CH}_3) = 1.14 \text{ D}$ [7] incliné à 69.5° sur l'axe $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Te}$

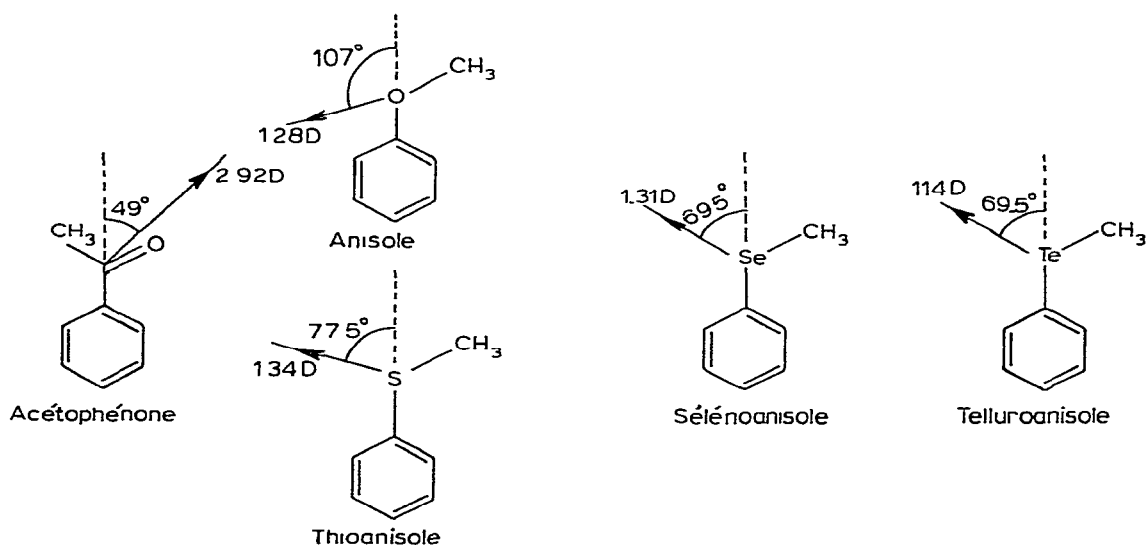


TABLEAU 3

	$\vec{\mu}(\text{exp})$	$\vec{\Delta\mu}_{\text{int.}}$
1a (O)	2.26 D	0.24 D
1b (S)	2.00 D	0.41 D
1c (Se)	2.07 D	0.47 D
1d (Te)	2.24 D	0.48 D

La différence vectorielle, suivant l'axe $X \cdots C=O$, entre le moment expérimental des chromanones (O, S, Se et Te, Tableau 3), et le moment calculé selon $\vec{M} = \vec{\mu}(C_6H_5COCH_3) + \vec{\mu}(C_6H_5XCH_3)$ mesure le moment d'interaction $\Delta\mu_{\text{int.}}$ entre le chalcogène X et le groupe carbonyle. En supposant $\Delta\mu_{\text{int.}}$ dirigé suivant l'axe $X \cdots CO$, on trouve les valeurs montrés sur le Tableau 3.

Les valeurs de $\Delta\mu_{\text{int.}}$ suggèrent que l'interaction de l'hétéroatome avec le carbonyle croît dans la série des chromanones, quand on passe de $X = O$ à $X = Te$. Ceci est en accord avec les données de spectroscopie IR, puisqu'une augmentation de la conjugaison du résidu avec $C=O$ a pour effet d'abaisser la fréquence du carbonyle (voir Tableau 2 et Fig. 1). Cependant, les résultats sont inversés par rapport à ceux obtenus pour la série des anisoles [1,4,6], pour laquelle l'effet mésomère décroît dans l'ordre: anisole > thioanisole > sélénianisole > telluroanisole [7].

La différence de comportement pourrait traduire une déviation par rapport à la planéité du système, moindre dans le cas du dérivé telluré que dans le cas du dérivé oxygéné [7], ce qui pourrait également être en rapport avec le $\Delta\mu_{\text{int.}}$ qui sort de la corrélation linéaire (Fig. 1).

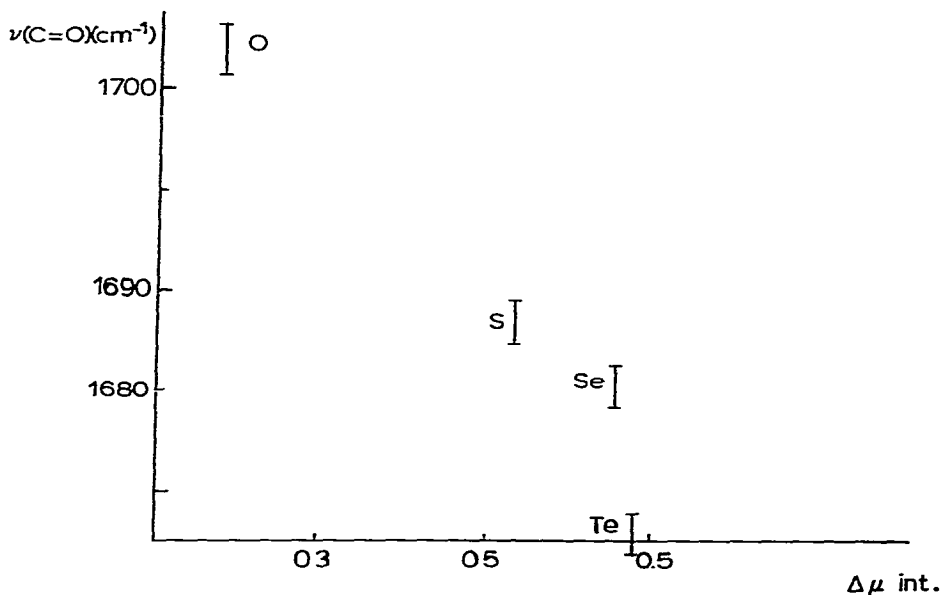


Fig. 1. Evolution de la $\nu(C=O)$ chromanones en fonction de $\Delta\mu_{\text{int.}}$.

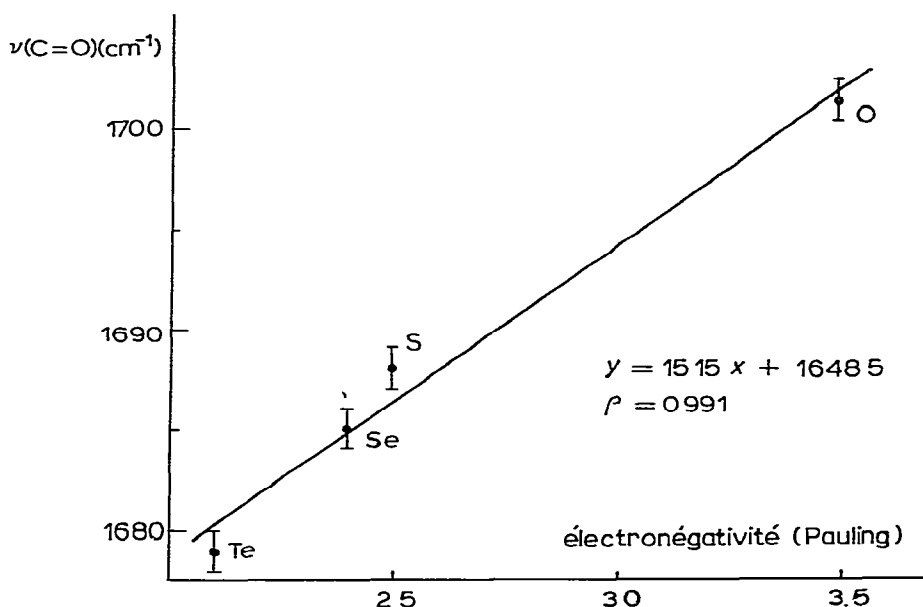


Fig. 2. Evolution de la $\nu(\text{C}=\text{O})$ (chromanones) en fonction de l'électronégativité.

(b) Cas des chromones

Les moments électriques des chromones sont repris dans le Tableau 4. Ces moments sont très voisins. Comparés aux moments des chromanones, les moments électriques des chromones sont sensiblement plus grands. L'écart serait dû au moment mésomère propre de la chaîne *s-trans*-C=C-CO (ce moment mésomère vaut 0.8 D dans le cas de l'acroléine *s-trans*), et à l'accroissement du moment d'interaction entre X et le carbonyle quand on passe des chromanones aux chromones correspondantes.

Le moment mésomère propre de la chaîne *s-trans*-C=C-CO peut être supposé constant dans la série des chromones; les $\Delta\mu$ indiquent donc que l'interaction entre X et CO due à la nouvelle conjugaison croît dans l'ordre O < Se, Te < S.

Dans les chromones, il n'y a pas de corrélation satisfaisante entre $\nu(\text{C}=\text{O})$ et $\Delta\mu_{\text{int}}$.

3. Basicité de l'oxygène du carbonyle

Nous avons utilisé la méthode de mesure en IR de la basicité décrite par Bellamy et Pace [9], avec le pyrrole comme donneur, en enregistrant la $\nu(\text{NH})$

TABLEAU 4

	$\vec{\mu}$		$\vec{\mu}$	$\Delta\vec{\mu}$
2a	3.46	1a	2.26	1.20
2b	3.48	1b	2.00	1.48
2c	3.47	1c	2.07	1.40
2d	3.65	1d	2.24	1.41

TABLEAU 5

 $\nu(\text{NH})$ ASSOCIÉES DU PYRROLE (en cm^{-1})

1a	3410	2a	3369
1b	3407	2b	3370
1c	3410	2c	3380
1d	3410	2d	3387

associée du pyrrole en solution concentrée dans le tétrachlorure de carbone. Nous avons également déterminé dans les mêmes conditions la $\nu(\text{NH})$ associée pour l'acétophénone (3410 cm^{-1}), la phényl vinyl cétone (3410 cm^{-1}) et la β -diméthylaminovinyl phényl cétone (3407 cm^{-1}). Les résultats des mesures pour les chromannones et les chromones sont rassemblés dans le Tableau 5. On constate que les chromannones (O, S, Se, Te) ont une basicité identique à l'acétophénone, et les chromones ont une basicité nettement supérieure. L'évolution de cette basicité suit la séquence: $\text{O} \geq \text{S} > \text{Se} > \text{Te}$. La basicité des chromones pourrait être la manifestation d'une intervention croissante de la forme polaire IV dans le sens $\text{Te} < \text{Se} < \text{S} < \text{O}$.

4. Spectroscopie UV

L'introduction d'une conjugaison en 2, 3 se marque différemment selon l'hétéroatome. En passant d'une chromannone à une chromone, le maximum d'absorption de plus grande longueur d'onde voit un effet hypochrome pour O (-18 nm), S (-12 nm) et Se (-7 nm), mais bathochrome pour Te ($+7 \text{ nm}$). Cette évolution pourrait s'expliquer par une plus grande disponibilité de la paire libre de l'hétéroatome dans les chromones en allant de O à Te, parallèlement à une diminution de l'importance de la forme polaire IV précédente. Enfin, on ob-

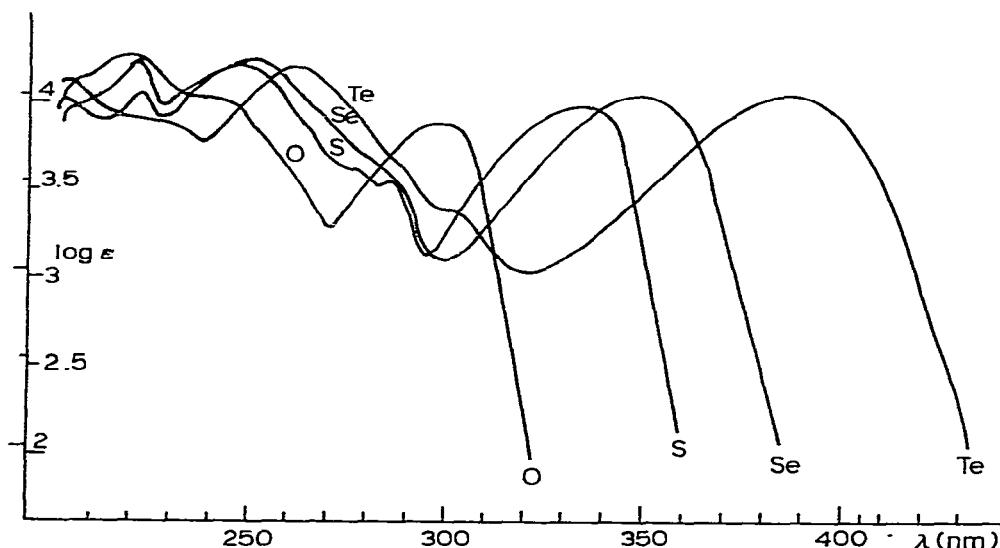


Fig. 3. Spectres UV des chromones (O, S, Se, Te).

TABLEAU 6
SPECTRES UV DES CHROMONES (O, S, Se, Te)

	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	(ϵ_{\max})
O	217.5 (16 900); 237.5 (10 000); 220 (15 640); 245 (15 000);	295.5 (7 030); 301 (6 950) 285.5 (3 325); 334 (9 410)
S	220 (9 675); 222 (10 700);	252 (16 500); 348 (10 475)
Se	201 (12 320);	261 (14 600); 388 (10 700)

serve l'effet bathochrome classique de O à Te, principalement de la bande de plus grande longueur d'onde, dans les deux classes de composés [10] (Fig. 3).

5. Spectroscopie RMN du proton

Les spectres de RMN des chromones (O, S, Se, Te) ont été relevés sur un appareil HA 100 à 100 MHz dans le deutériochloroforme (référence interne

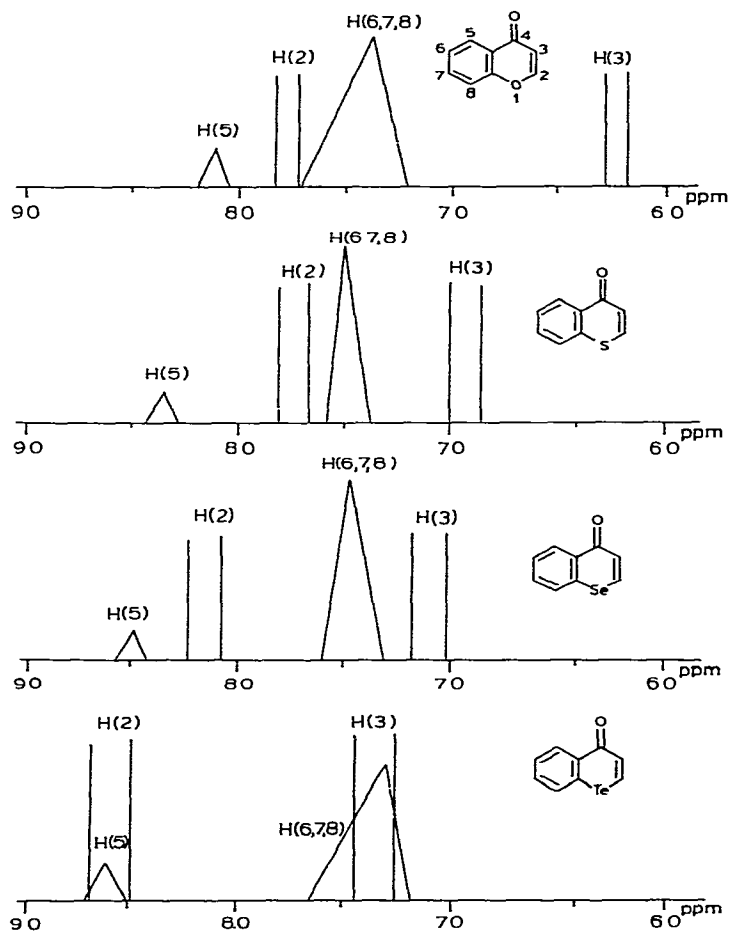


Fig. 4. Evolution des déplacements chimiques en fonction de la nature de l'hétéroatome.

TABLEAU 7

DÉPLACEMENTS CHIMIQUES δ (en ppm) ET CONSTANTES DE COUPLAGES (Hz) DES PROTONS DE L'HÉTÉROCYCLE

	$\delta(H(2))$	$\delta(H(3))$	$J(H(2)-H(3))$
X = O	7.78	6.24	6.1
X = S	7.74	6.91	10.5
X = Se	8.14	7.10	10.7
X = Te	8.61	7.38	11.8

HMDS). La Fig. 4 montre de façon schématique l'évolution des déplacements chimiques en fonction de la nature de l'hétéroatome. Les triangles représentent le domaine d'absorption d'un ou de plusieurs protons (limité par la base); le pic du triangle représente soit le centre du massif, soit la position d'un pic dominant. Les protons 2 et 3 apparaissent sous forme d'un simple système AB. Les déplacements chimiques de ces protons ainsi que le couplage $J(H(2)-H(3))$ sont repris dans le Tableau 7. Alors que $\delta(H(3))$ accuse une variation linéaire en fonction de l'électronégativité de l'hétéroatome (coefficient de linearité: 0.990), $\delta(H(2))$ présente un minimum pour la thiochromone (Fig. 5).

Le couplage $J(H(2)-H(3))$ présente également une excellente corrélation linéaire avec l'électronégativité ($\rho = 0.998$) (Fig. 6). Il faut signaler que ces phénomènes avaient déjà été observés par Faller et Weber [11] dans la série furanne-tellurophène et benzo[*b*]furanne-benzo[*b*]tellurophène. On observe en outre que comme le proton H(3), le proton H(5) subit un déblindage croissant quoique moins marqué dans le sens O < S < Se < Te. La différence de déplacement chimi-

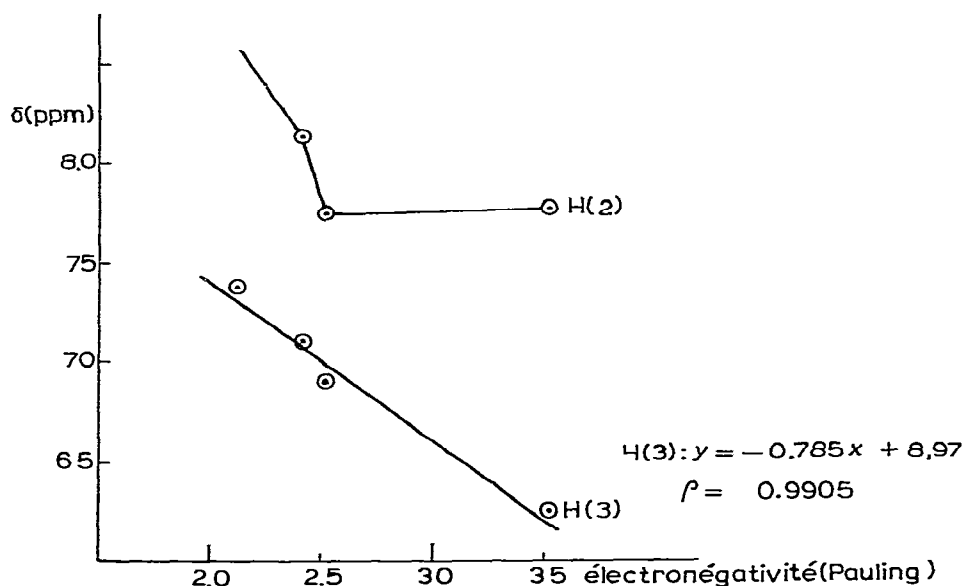


Fig. 5. δ en fonction de l'électronégativité.

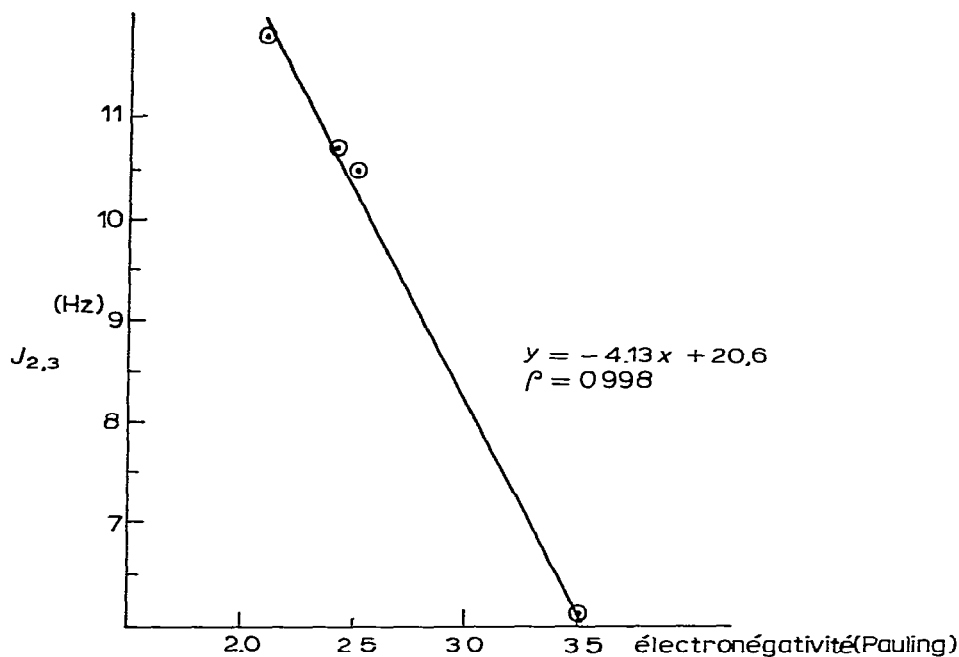


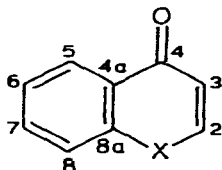
Fig. 6. $J_{2,3}$ en fonction de l'électronégativité.

que entre les protons 2 et 3 (X = O: 1.54 ppm; X = S: 0.83 ppm; X = Se: 1.04 ppm; X = Te: 1.23 ppm) varie dans le même sens (S > Se > Te > O) que pour les protons 2 et 3 des hétérocycles pentagonaux. Cette grandeur a été utilisée comme un des critères "d'aromaticité de ces hétérocycles [12].

6. Spectroscopie RMN du ^{13}C

Les déplacements chimiques des chromones déterminés en RMN du ^{13}C sont rassemblés dans le Tableau 8. Les déplacements chimiques sont donnés par rapport au TMS. Les attributions ont été effectuées d'après Laitem [14] par

TABLEAU 8



X	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(8)	C(4a)	C(8a)
O	155.8	113.3	177.9	126.1	125.6	134.1	118.5	155.6	125.3
S	138.2	127.1	180.0	129.1	128.2	131.8	126.3	137.9	132.8
Se	137.6	128.4	181.2	128.7	127.8	131.3	130.1	133.3	136.5
Te	134.6	134.3	185.5	128.9	126.4	131.5	132.3	124.2	136.0

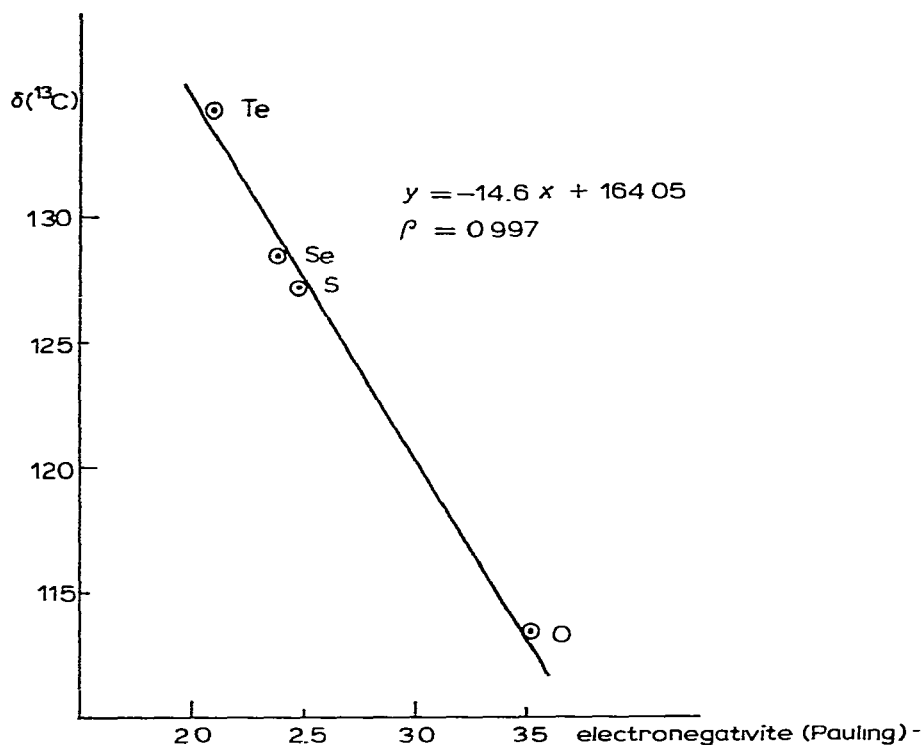
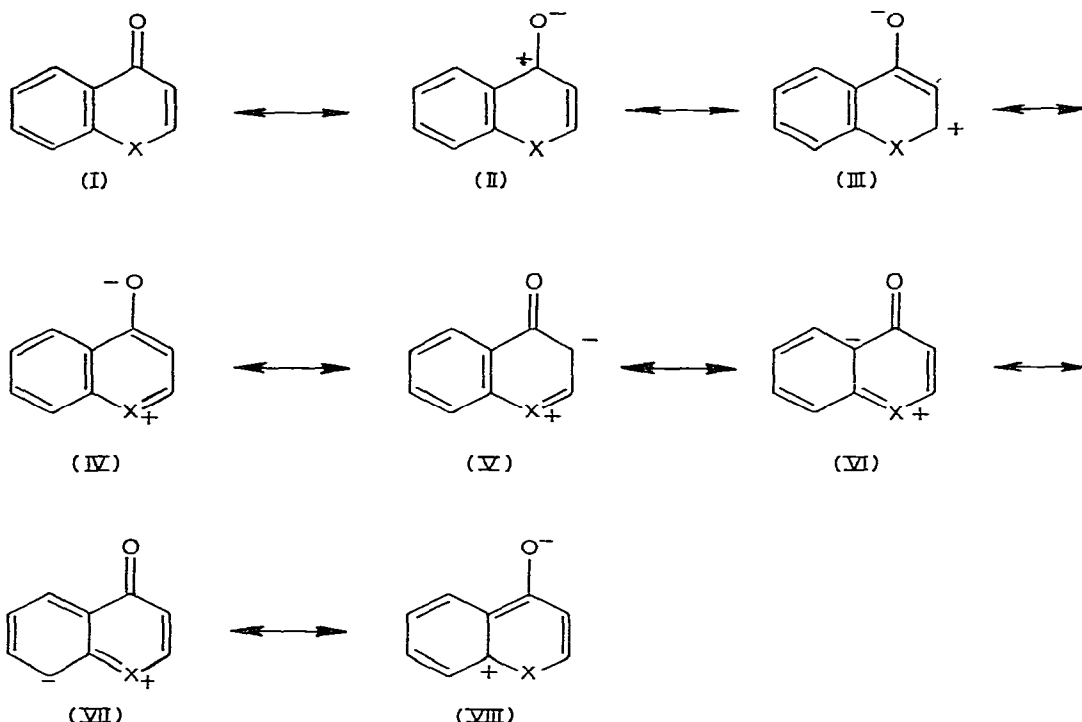


Fig. 7. Corrélation entre $\delta(^{13}\text{C}(3))$ et l'électronégativité.

application de règles d'additivité et par l'examen des spectres des méthyl-2 chromones. Les spectres de la chromone et de la thiochromone ont déjà été décrits dans la littérature [14] et sont en accord avec nos propres valeurs.

On constate que le $\delta(^{13}\text{C})$ du carbone 3 évolue linéairement en fonction de l'électronégativité de l'hétéroatome (Fig. 7) ($\rho = 0.997$). Le carbone 2 par contre subit le blindage anormal caractéristique des éléments lourds de la famille des chalcogènes [15]. La variation du ^{13}C du carbonyle est relativement faible. Le blindage augmente régulièrement de Te à O, ce qui pourrait également signifier une meilleure compensation de la charge positive du carbonyle par l'effet donneur de l'hétéroatome.

Enfin, nous avons analysé l'effet de solvant entre CDCl_3 et l'acide trifluoroacétique (ATA), mis en évidence dans le cas de thiochromones méthylées [16]. La protonation peut être favorisée par l'augmentation du poids de la forme polaire IV. Le fait marquant est un effet de déblindage très important sur le carbone 2 (O: +3.4 ppm; S: +13.0; Se: +21.1; Te: +29.5). Cet effet augmente de O à Te, ce qui pourrait traduire une forme III plus importante que la forme IV quand on descend dans le tableau. Cette évolution traduirait également une capacité moins grande de X à engager sa paire libre lorsque sa taille augmente. Un effet blindant moins important est visible également entre ces deux solvants en RMN du proton (O: +0.38 ppm; S: +1.13; Se: +1.58; Te: +2.41). Il existe d'ailleurs une excellente corrélation linéaire entre les deux effets $\Delta\text{C}(2)$ et $\Delta\text{H}(2)$ ($\rho = 0.995$).



Le déplacement chimique de ^{13}C dépend de la densité de charge: cependant, il n'existe pas de relation linéaire entre ces deux termes, si ce n'est dans les cas de molécules relativement simples [17,18,19], comportant en particulier le même type de fonction. Aussi, nous avons comparé les déplacements chimiques ^{13}C des sites 2 de la chromone et des chalcogénochromones avec ceux des sites analogues (en α de l'hétéroatome) dans des chalcogénoéthers de phényle et de vinyle [20]. Ainsi que le site 3 avec le correspondant (site 8) dans la chalcone [21]. D'autre part, le même type de comparaison a été effectué pour les sites 4a avec l'acétophénone, 8 avec le benzène et 8a avec l'anisole et les méthyl-chalcogénobenzènes correspondants [22], de façon que l'environnement immé-

TABLEAU 9

VARIATION DE DENSITÉ DE CHARGE SUR LA CHROMONE ET LES CHALCOGÉNOCHROMONES

Site	X = O		X = S		X = Se		X = Te	
	$\Delta\delta(^{13}\text{C})^a$	Δq	$\Delta\delta(^{13}\text{C})$	Δq	$\Delta\delta(^{13}\text{C})$	Δq	$\Delta\delta(^{13}\text{C})$	Δq
2	7.8	0.033	6	0.025	9.6	0.04		
3	-9.7	-0.04	4.1	0.017	5.4	0.022	11.3	0.05
4 ^a	-13	-0.059	-10.9	-0.049	-9.7	-0.044	-5.4	-0.024
4a	-11.8	-0.049	-4.3	-0.018	-0.6	-0.0025	-1.1	-0.0046
8	-10.2	-0.046	-2.4	-0.01	1.4	0.006	3.6	0.015
8a	-4.6	-0.019	-0.5	-0.002	1.3	0.005	12.05	0.05

^a $\delta(^{13}\text{C})$ (site 4) par rapport à $\delta(^{13}\text{C})$ du carbonyle de la chalcone avec $\Delta q = \Delta\delta(^{13}\text{C})/220$ [23].

diat du carbone considéré ne soit pas modifié. En utilisant une relation du type $\Delta q = \Delta\delta/240$ [18], on peut calculer au moins approximativement la variation de densité de charge sur le site considéré. Les résultats obtenus sont indiqués dans le Tableau 9. En raison des approximations utilisées, les résultats du Tableau 9 ne peuvent être utilisés que d'une manière qualitative. Néanmoins, on constate les faits suivants lorsqu'on compare les chromones de $X = O$ à $X = Te$: la densité d'électrons diminue sur les sites 3, 4a, 8 et 8a, et le caractère positif du carbone du carbonyle s'accroît un peu. Ces faits suggèrent que la contribution à la résonance des formes limites V, VI, VII diminue de $X = O$ à $X = Te$ et par contre, que celles du type I, III et VIII augmentent. Cette hypothèse en accord avec les variations $\delta(^{13}C)$ permettrait d'interpréter l'abaissement $\nu(C=O)$ de $X = Te$ (par allongement de la liaison C—O), sans accroissement notable du moment d'interaction entre l'hétéroatome et le carbonyle.

Remerciements

Les auteurs remercient le Dr. H. Lumbroso, pour l'intérêt qu'il a marqué pour ce travail et pour ses intéressantes suggestions.

Bibliographie

- 1 N. Dereu et M. Renson, *J. Organometal. Chem.*, **208** (1981) 11.
- 2 I. Halverstadt et W. Kumler, *J. Amer. Chem. Soc.*, **64** (1942) 2988.
- 3 H. Lumbroso, D. Bertin, M. Robba et B. Roques, *C. R. Acad. Sci. (Paris)*, Sér. C, **262** (1966) 36.
- 4 H. Lumbroso et G. Palamidessi, *Bull. Soc. Chim. France*, (1965) 3150.
- 5 C. Pigenet, A. Arcoria et H. Lumbroso, *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, Sér. C, **266** (1968) 664.
- 6 L. Chierici, H. Lumbroso et R. Passerni, *Bull. Soc. Chim. France*, (1955) 686; G. Chmutova et L. Sorokina, *Russ. J. Phys. Chem.*, **48** (1974) 466.
- 7 H. Lumbroso, Ch. Liegeois, N. Dereu, L. Christiaens et A. Luxen, *J. Mol. Struct.*, **67** (1980) 251.
- 8 C. Andrieux, P. Metzner, D. Debruyne, D. Bertin et H. Lumbroso, *J. Mol. Struct.*, **39** (1977) 263.
- 9 L. Bellamy et R. Pace, *Spectrochim. Acta*, **19** (1963) 1831.
- 10 N. Dereu, J.-L. Piette, J. van Coppenolle et M. Renson, *J. Heterocyclic Chem.*, **12** (1975) 423.
- 11 P. Faller et J. Weber, *Bull. Soc. Chim. France*, (1972) 3193.
- 12 (a) I. Magdesieva, *Advan. Heterocyclic Chem.*, **12** (1970) 1; (b) F. Fringuelli, G. Marino, A. Taticchi et G. Grandolini, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, (1974) 332.
- 13 L. Laitem, thèse de doctorat, Université de Liège.
- 14 M. Chauhan et I. Still, *Canad. J. Chem.*, **53** (1975) 2880; Y. Senda, A. Kasahara, T. Izumi et T. Takeda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **50** (1977) 2789.
- 15 L. Laitem, L. Christiaens et M. Renson, *Organic Magnetic Resonance*, **13** (1980) 319.
- 16 E. Campagne et S. Schneller, *J. Heterocyclic Chem.*, **9** (1972) 115.
- 17 G.J. Martin et M.L. Martin, *Org. Magn. Reson.*, **7** (1975) 2.
- 18 M.J. Loots, L.R. Weingarten et R.H. Levin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98** (1976) 4571.
- 19 H. Henry et S. Fliszar, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100** (1978) 3312.
- 20 W.F. Reynolds et R.A. McClelland, *Can. J. Chem.*, **55** (1977) 536.
- 21 F. Membrey et J.P. Doucet, *J. Chim. Phys.*, **73** (1976) 1024.
- 22 L. Laitem, thèse annexe de doctorat, Université de Liège, 1975.
- 23 Z.W. Wolkowski, E. Vauthier, B. Gunbeau, H. Sauvatre et J.A. Musso, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 565.