

References

- BACON, G. E. (1962). *Neutron Diffraction*, 2nd ed. Oxford: Clarendon Press.
- BACON, G. E. (1972). *Acta Cryst.* **A28**, 357–358.
- BECKER, P. J. & COPPENS, P. (1974a). *Acta Cryst.* **A30**, 129–147.
- BECKER, P. J. & COPPENS, P. (1974b). *Acta Cryst.* **A30**, 148–153.
- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 142–146.
- COPPENS, P. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 253–257.
- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 71–83.
- HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502–510.
- HERZBERG, G. (1966). *Spectra of Diatomic Molecules*. Princeton: Van Nostrand.
- HIRSHFELD, F. L. & RABINOVICH, D. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 510–513.
- LAWRENCE, J. L. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 454–455.
- NELMES, R. J. & THORNLEY, F. R. (1973). *First European Congress of Crystallography*, Abstract Group B1. Bordeaux.
- REES, B. & COPPENS, P. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2516–2528.
- SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63–76.
- STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1968). *X-ray Structure Determination*, p. 321. New York: Macmillan.
- WHITAKER, A. & JEFFERY, J. W. (1967a). *Acta Cryst.* **23**, 977–984.
- WHITAKER, A. & JEFFERY, J. W. (1967b). *Acta Cryst.* **23**, 984–989.
- ZACHARIASEN, W. H. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 558–564.

Acta Cryst. (1975). **B31**, 2658

Die Struktur des 4,4'-Dimethoxy- α,β -diäthylstilbens

VON GERHARD RUBAN UND PETER LUGER

Freie Universität Berlin, Institut für Kristallographie, 1 Berlin 33, Takustrasse 6, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 18. September 1974; angenommen am 18. April 1975)

4,4'-Dimethoxy- α,β -diäthylstilbene is monoclinic, $a = 10.753 \pm 0.005$, $b = 24.096 \pm 0.004$, $c = 7.853 \pm 0.006$ Å, $\beta = 123.09 \pm 0.02^\circ$, space group $P2_1/n$ (C_{2h}^5) with four molecules per unit cell. The intensities of 3210 independent reflexions were collected on an automatic diffractometer. The structure was solved by statistical methods. Least-squares refinement of the positional and thermal parameters led to a final R value of 5.1%. This compound is the first stilbene derivative with oestrogenic activity in a non-centrosymmetric molecular configuration. This is caused by the terminal carbon atoms of the ethyl groups being on the same side of the plane formed by the atoms which are linked to the central double bond.

Durch die Arbeiten von Dodds, Golberg, Lawson & Robinson (1939) sind verschiedene, verhältnismässig einfach gebaute synthetische Verbindungen bekannt geworden, die die gleichen physiologischen Wirkungen wie die Follikelhormone zeigen. Sie leiten sich vornehmlich vom Stilben und Dibenzyl ab.

Zahlreiche Untersuchungen wurden mit den verschiedensten Methoden angestellt, um den Zusammenhang zwischen physiologischer Wirksamkeit und stereochemischem Aufbau dieser Verbindungen aufzuklären. Von den Kristallstrukturaufklärungen sind insbesondere die am Diäthylstilböstrol (Weeks, Cooper & Norton, 1970) und am Dienöstrol (Forniés-Marquina, Busetta & Hospital, 1972) zu erwähnen. In beiden Fällen handelt es sich um Moleküle, bei denen ein Symmetriezentrum kristallographisch erzwungen wird. Dies betrifft insbesondere die Substituenten an der mittleren C-C-Brücke, die dadurch nicht mehr verschiedene, voneinander unabhängige Anordnungen besitzen können.

Grundlage dieser Arbeit ist das 4,4'-Dimethoxy- α,β -diäthylstilben, der Dimethyläther des Diäthyl-

stilböstrols, von dem bereits Elementarzelle* und Raumgruppe bekannt waren (Bötticher, 1959). Danach musste das Molekül entweder ohne Eigensymmetrie

* Im Druck hinzugefügt: Die Gitterkonstanten wurden bereits publiziert von Bötticher, Pliech & Repmann (1965).

Tabelle 1. *Kristalldaten*

4,4'-Dimethoxy- α,β -diäthylstilben
Summenformel: $C_{20}H_{24}O_2$
Masse der Formeleinheit: 296,4

Gitterkonstanten:
 $a = 10,753 \pm 0,005$ Å
 $b = 24,096 \pm 0,004$
 $c = 7,853 \pm 0,006$
 $\beta = 123,09^\circ \pm 0,02^\circ$
 $V = 1704,7$ Å³

$\rho_{\text{exp}} = 1,15 \pm 0,03$ g cm⁻³ (Schwebemethode)
 $\rho_x = 1,16$
 $Z = 4$

Raumgruppe $P2_1/n$ (C_{2h}^5)
 $\mu = 6,8$ cm⁻¹ für Cu $K\alpha$ -Strahlung

oder – in Analogie zum *trans*-Stilben selbst (Finder, Newton & Allinger, 1974) – in zwei verschiedenen, jeweils zentrosymmetrischen Formen auftreten.

Experimentelles

Quaderförmige Kristalle wurden aus einer Mischung von Cyclohexan und n-Butylalkohol erhalten. Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen führten auf die Raumgruppe $P2_1/n$.

Die genauen Gitterkonstanten wurden durch Vermessung hochindizierter Achsenreflexe mittels eines automatischen Einkristalldiffraktometers (AED) der Fa. Siemens bestimmt. Die wesentlichen kristallographischen Daten sind in Tabelle 1 enthalten.

Von 3210 unabhängigen Reflexen im Bereich zwischen $5 \leq \theta \leq 70^\circ$ wurden die Intensitäten mit Cu $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, Nickel-filter) nach der Fünfwertmethode bestimmt. 131 der Reflexe wurden als unbeobachtet eingestuft, weil ihre Intensitäten jeweils kleiner als die doppelten statistischen Fehler waren. Da die um die [100]-Achse gedrehten Kristalle wegen ihrer Abmessungen ($0,25 \times 0,3 \times 0,9 \text{ mm}$) unterschiedliche Absorptionsfaktoren zwischen 0,50 und 0,84 besaßen, wurde trotz des geringen Absorptionskoeffizienten eine Korrektur nach Burnham (1966) mit einem eigenen Programm vorgenommen.

Strukturbestimmung

Zur Phasenbestimmung wurde die Multisolution-Methode (Woolfson & Germain, 1968) angewandt. Hierzu wurden die Programme *NORMSF*, *SIGMA 2* und *PHASE* des X-RAY-Systems 70 benutzt. Als Startsatz genügten die drei Reflexe zur Definition des

Nullpunktes und ein weiterer Reflex mit variablem Vorzeichen. Eine der beiden resultierenden *E*-maps zeigte bis auf ein Atom, nämlich O(1), das gesamte Molekül ohne Wasserstoffatome. Die anschließenden Verfeinerungen, zunächst nur mit isotropen Temperaturfaktoren, wurden mit dem 'full-Matrix'-Programmteil *ORFLS* des Systems X-RAY 70 durchgeführt.

Nach Einführung anisotroper Temperaturfaktoren und weiteren Verfeinerungszyklen (Programmteil *BLOKLS*) wurden die Lagen der Wasserstoffatome aus Differenzfouriersynthesen bestimmt. Der endgültige *R*-Wert, der nach Abschluss aller Verfeinerungen unter Einschluss der Lagen der Wasserstoffatome mit isotropen Temperaturfaktoren erzielt wurde, betrug 5,1 % für die beobachteten Reflexe. Die auf die Standardabweichungen bezogenen Veränderungen betragen hier nur noch $\Delta/\sigma = 0,18$. Auf eine Bewichtung der Reflexe wurde verzichtet. Sieben der stärksten Reflexe wurden bei den letzten Verfeinerungen ausgeschlossen, da sich bei ihnen die Extinktion ausgewirkt haben dürfte. Die endgültige $F_o - F_c$ -Liste ist hinterlegt.*

Die zur Berechnung benutzten Atomformfaktoren wurden für Sauerstoff und Kohlenstoff den *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) entnommen, die für Wasserstoff der Arbeit von Stewart, Davidson & Simpson (1965). Tabelle 2 enthält die endgültigen Atomparameter.

* Die Liste der Strukturparameter ist bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31083: 15 pp., 1 microfiche) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

Tabelle 2. Atomparameter und Temperaturfaktoren

(a) Schweratome (Standardabweichungen in Klammern). Die Temperaturfaktoren werden ausgedrückt als $f_i = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*) \times 10^{-2}]$.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
O(1)	0,3345 (2)	0,27701 (6)	0,9068 (3)	9,5 (1)	5,26 (9)	10,6 (1)	1,77 (9)	7,5 (1)	3,00 (9)
O(2)	0,2090 (2)	0,73046 (6)	0,1750 (2)	8,8 (1)	3,74 (8)	6,6 (1)	-0,65 (8)	3,19 (9)	0,35 (7)
C(1)	0,3391 (2)	0,32624 (8)	0,8222 (3)	6,1 (1)	4,3 (1)	5,2 (1)	0,18 (9)	3,6 (1)	0,41 (9)
C(2)	0,4473 (2)	0,34055 (8)	0,7883 (3)	5,2 (1)	4,2 (1)	5,5 (1)	0,70 (9)	3,3 (1)	0,27 (9)
C(3)	0,4389 (2)	0,39172 (8)	0,6983 (3)	4,6 (1)	4,1 (1)	4,8 (1)	-0,16 (8)	2,91 (9)	-0,42 (8)
C(4)	0,3243 (2)	0,42874 (7)	0,6448 (3)	3,86 (9)	3,84 (9)	3,26 (9)	-0,23 (7)	1,81 (8)	-0,59 (7)
C(5)	0,2167 (2)	0,41282 (7)	0,6817 (3)	4,3 (1)	4,7 (1)	5,1 (1)	0,51 (8)	2,68 (9)	0,30 (9)
C(6)	0,2232 (2)	0,36232 (9)	0,7691 (3)	5,4 (1)	5,4 (1)	6,2 (1)	-0,03 (10)	4,0 (1)	0,5 (1)
C(7)	0,3144 (2)	0,48260 (7)	0,5440 (3)	3,49 (9)	3,80 (9)	3,37 (9)	-0,26 (7)	1,72 (7)	-0,37 (7)
C(8)	0,3182 (2)	0,47628 (8)	0,3544 (3)	4,8 (1)	3,90 (10)	4,2 (1)	-0,20 (8)	2,70 (9)	-0,49 (8)
C(9)	0,1853 (3)	0,44490 (9)	0,1833 (3)	7,1 (1)	5,5 (1)	4,1 (1)	-1,2 (1)	2,6 (1)	-1,33 (10)
C(10)	0,4395 (4)	0,2356 (1)	0,9411 (6)	12,3 (3)	6,1 (2)	15,9 (3)	3,4 (2)	10,6 (3)	5,1 (2)
C(11)	0,2401 (2)	0,68454 (8)	0,2956 (3)	5,6 (1)	3,60 (10)	5,2 (1)	0,21 (9)	3,1 (1)	-0,31 (9)
C(12)	0,3585 (2)	0,67936 (8)	0,4940 (3)	5,1 (1)	3,7 (1)	5,5 (1)	-0,77 (9)	2,78 (10)	-1,21 (9)
C(13)	0,3788 (2)	0,62998 (8)	0,5977 (3)	4,4 (1)	4,5 (1)	4,0 (1)	-0,31 (8)	1,80 (9)	-1,13 (8)
C(14)	0,2839 (2)	0,58493 (7)	0,5080 (3)	3,94 (9)	3,61 (9)	3,83 (9)	0,08 (7)	2,14 (8)	-0,69 (7)
C(15)	0,1630 (2)	0,59216 (8)	0,3082 (3)	4,2 (1)	3,75 (10)	4,3 (1)	-0,29 (8)	1,69 (9)	-0,65 (8)
C(16)	0,1418 (2)	0,64075 (8)	0,2030 (3)	5,1 (1)	4,2 (1)	4,3 (1)	0,15 (9)	1,73 (9)	-0,18 (8)
C(17)	0,3057 (2)	0,53166 (7)	0,6179 (3)	3,48 (9)	4,08 (10)	3,38 (9)	-0,02 (7)	1,58 (8)	-0,39 (7)
C(18)	0,3210 (2)	0,53844 (8)	0,8206 (3)	5,6 (1)	4,9 (1)	3,54 (10)	0,58 (9)	2,20 (9)	-0,38 (8)
C(19)	0,1820 (3)	0,5603 (1)	0,8034 (4)	9,0 (2)	8,9 (2)	6,3 (1)	3,1 (1)	5,4 (1)	1,0 (1)
C(20)	0,2948 (3)	0,77918 (9)	0,2675 (4)	9,8 (2)	4,1 (1)	8,3 (2)	-1,3 (1)	5,2 (2)	-0,4 (1)

Tabelle 2 (Fort.)

(b) Wasserstoffatome (Standardabweichungen in Klammern).

$$\text{Ausdruck } f_i = \exp[-2\pi^2 U(2 \sin \lambda/\theta)^2].$$

	x	y	z	U ($\times 10^3$)
H(1)	0,427 (3)	0,228 (1)	0,804 (5)	12 (1)
H(21)	0,421 (3)	0,205 (1)	1,008 (4)	11 (1)
H(41)	0,547 (3)	0,253 (1)	1,042 (5)	12 (1)
H(2)	0,531 (2)	0,3179 (9)	0,833 (3)	6,3 (6)
H(3)	0,521 (2)	0,4023 (8)	0,673 (3)	5,0 (5)
H(5)	0,135 (2)	0,4367 (8)	0,644 (3)	5,1 (6)
H(6)	0,144 (2)	0,3524 (8)	0,792 (3)	5,6 (6)
H(8)	0,413 (2)	0,4568 (8)	0,398 (3)	5,0 (5)
H(28)	0,323 (2)	0,5150 (8)	0,298 (3)	5,6 (6)
H(9)	0,188 (3)	0,4421 (10)	0,060 (4)	8,3 (8)
H(29)	0,182 (3)	0,4094 (10)	0,236 (4)	8,4 (8)
H(49)	0,082 (3)	0,465 (1)	0,121 (4)	9,1 (8)
H(12)	0,427 (2)	0,7089 (8)	0,558 (3)	5,9 (6)
H(13)	0,459 (2)	0,6271 (8)	0,739 (3)	5,5 (6)
H(15)	0,882 (2)	0,5631 (8)	0,239 (3)	5,5 (6)
H(16)	0,059 (2)	0,6441 (9)	0,061 (3)	6,5 (6)
H(18)	0,348 (2)	0,5032 (8)	0,898 (3)	4,7 (5)
H(38)	0,406 (2)	0,5654 (8)	0,906 (3)	5,8 (6)
H(19)	0,153 (3)	0,594 (1)	0,724 (4)	11,0 (9)
H(39)	0,203 (3)	0,565 (1)	0,955 (4)	10,8 (9)
H(59)	0,090 (3)	0,533 (1)	0,718 (5)	12 (1)
H(11)	0,287 (3)	0,792 (1)	0,395 (4)	10,4 (9)
H(31)	0,401 (3)	0,772 (1)	0,334 (4)	10,3 (9)
H(51)	0,256 (3)	0,807 (1)	0,142 (5)	13 (1)

Diskussion

Fig. 1 zeigt das stereoskopische Bild (Johnson, 1965) des Moleküls. Die endgültigen Bindungslängen und Valenzwinkel mit ihren Standardabweichungen sind in Fig. 2(a) und (b) wiedergegeben. Zugunsten einer anschaulichen Darstellung wurde auf die Angabe der Winkel, bei denen Wasserstoffatome beteiligt sind, verzichtet. Sie betragen im Mittel $120(1)^\circ$ an sp^2 -konfigurierten und $109(4)^\circ$ an sp^3 -konfigurierten Kohlenstoffatomen.

In der vorliegenden Struktur wird die asymmetrische Einheit von einem kompletten Molekül gebildet, das damit die Freiheit hat, eine unsymmetrische Form anzunehmen, was auch tatsächlich realisiert ist. In Bezug auf die durch die Doppelbindung C(7)=C(17) gegebene zentrale Ebene durch die Kohlenstoffatome 4, 7, 8, 14, 17, 18 sind die Benzolringe noch um etwa gleiche Beträge, nämlich $57,5$ und $56,3^\circ$, und gegenseitig verdreht. Die beiden endständigen Kohlenstoffatome der Äthylgruppen nehmen dagegen eine unsymmetrische Stellung ein. Beide liegen auf derselben Seite der oben genannten zentralen Ebene und weichen von ihr um etwa $1,16 \text{ \AA}$ ab. Die beiden Torsionswinkel sind: C(7)–C(17)–C(18)–C(19) = $-116,5^\circ$ und C(17)–C(7)–C(8)–C(9) = $-116,7^\circ$. Die Wasserstoffatome in den Äthylgruppen nehmen eine gestaffelte Konstellation ein.

Damit ist dieses Molekül das erste Stilbenderivat mit östrogenen Wirksamkeit, das, bezogen auf die Doppelbindung C(7)=C(17) nicht mehr zentrosymmetrisch ist.

Trotz der fehlenden Eigensymmetrie ist bei den einander entsprechenden Bindungslängen in verschiedenen 'Hälften' des Moleküls eine deutliche Übereinstimmung festzustellen. Die Doppelbindung C(7)=C(17) ist mit $1,343(3) \text{ \AA}$ etwas länger als der von Weeks *et al.* (1970) an Diäthylstilböstrol (DES) gefundene Wert von $1,317 \text{ \AA}$. Entsprechend sind die der Doppelbindung C(7)=C(17) benachbarten Einfachbindungen verkürzt, und zwar geringfügig zu den Äthylgruppen, stärker dagegen zu den Benzolringen. Dieser Befund wird durch die beobachteten Bindungswinkel am C(7) und C(17) bestätigt. Nach Pauling (1968) sollten die Winkel, bei denen ein Schenkel die Doppelbindung ist, im Idealfall $125,3^\circ$ betragen, wohingegen hier etwas kleinere Werte gefunden

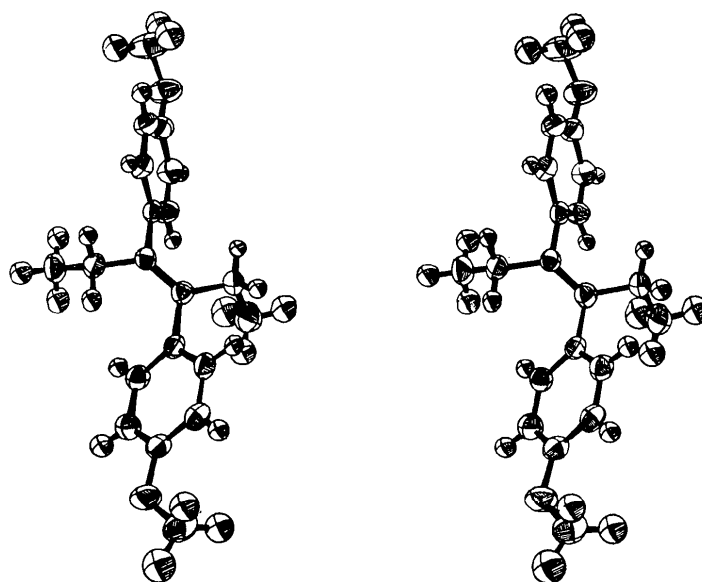


Fig. 1. Stereoskopische Darstellung des Moleküls (Johnson, 1965).

werden. Andererseits sind die der Doppelbindung gegenüber liegenden Winkel hier etwas grösser als der theoretische Wert $109,5^\circ$.

Bei den Benzolringen weisen die Bindungslängen

die üblichen Werte auf, im Mittel C-C 1,386 (9) und C-H 0,98 (3) Å. Bei den Winkeln ist die auch beim DES und Dienöstrol gefundene Besonderheit festzustellen: Die Innenwinkel am C(4) und C(14) sind

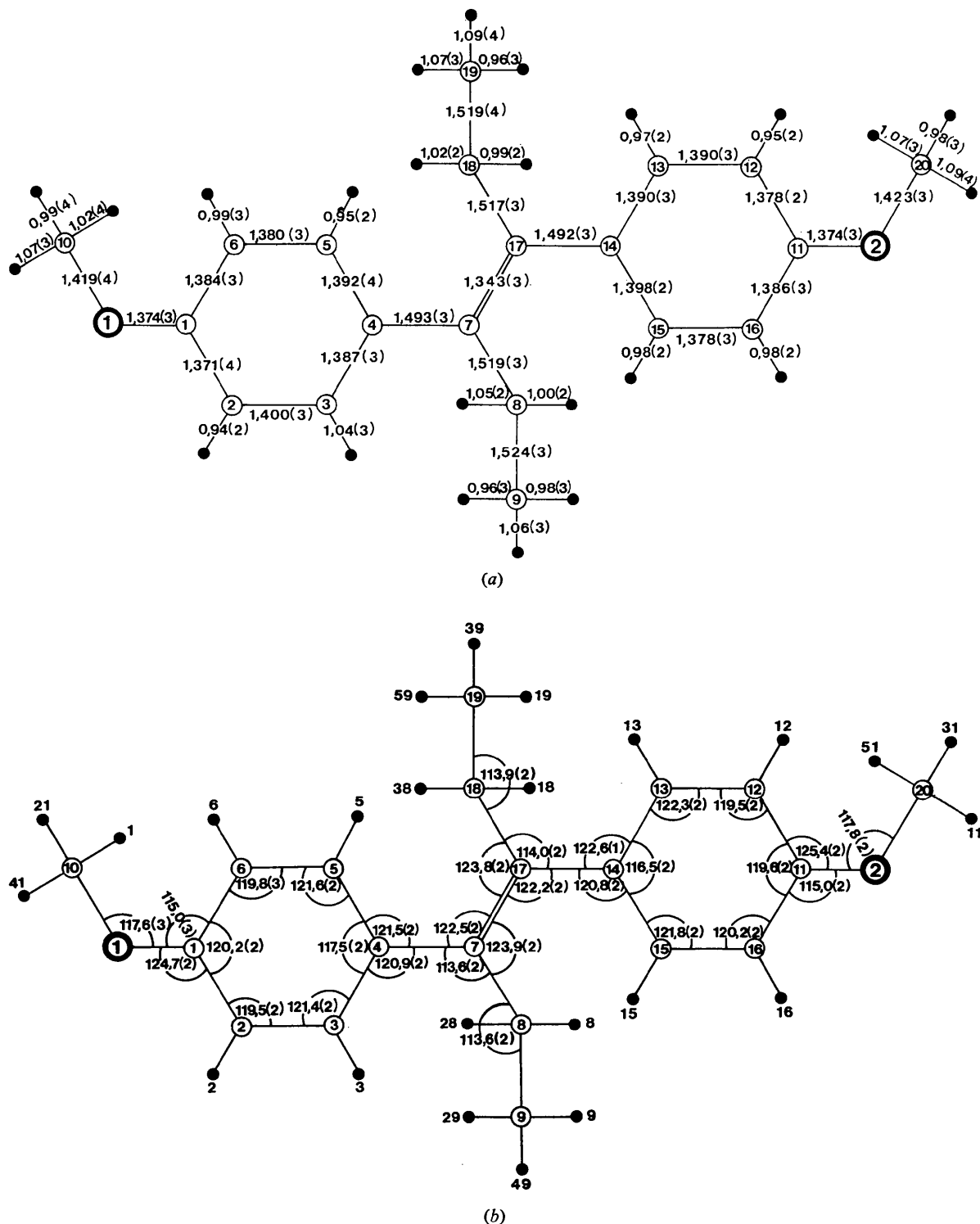


Fig. 2. Bindungslängen (a) und -winkel (b) mit Standardabweichungen in Klammern.

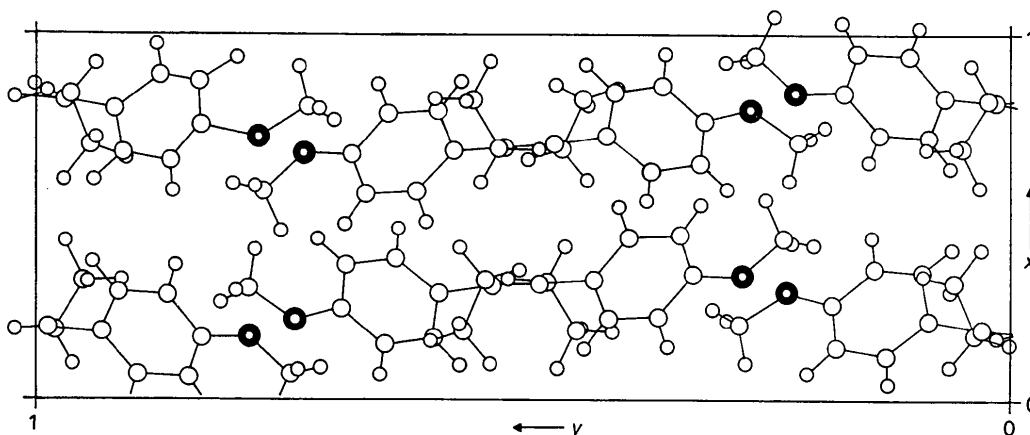


Fig. 3. Projektion des Gitters in c-Richtung.

mit 117,5 (2) und 116,5 (2)° deutlich verkleinert, die Aussenwinkel am C(1) und C(11) weisen eine Asymmetrie von 5° auf, so dass die entsprechenden Winkel zu den Sauerstoffatomen 115 und 125° betragen. Die leichte Deformation der Benzolringe zeigt sich auch bei den Paraabständen: Die Längsdurchmesser C(1)–C(4) und C(11)–C(14) sind im Mittel 2,805, die vier anderen Durchmesser dagegen nur 2,755 Å. Beide Benzolringe sind eben; Ausgleichsebenen haben Standardabweichungen von 0,003 bzw. 0,008 Å. Miteinander bilden die Ebenen einen Winkel von 66,3°.

Die C–O-Bindungen der endständigen Methoxygruppen liegen nahezu in den Ebenen ihrer benachbarten Benzolringe; die zugehörigen Torsionswinkel sind: C(10)–O(1)–C(1)–C(6) = 172,4° und C(20)–O(2)–C(11)–C(16) = 172,6°. Beide Methylgruppen zeigen gestaffelte Konformation bezüglich der Bindung vom Sauerstoff zum Benzolring.

Die Packung der Moleküle wird durch Fig. 3 als Projektion in c-Richtung veranschaulicht. Die kürzesten intermolekularen Abstände werden über kristallographischen Symmetriezentren nahe den Molekülzentren und in der Nähe der Methoxygruppen erzeugt. Hervorzuheben ist $H(49)–H(49') = 2,41$ (3) Å, ein Wert, welcher der Summe der van der Waals'schen Radien entspricht. Die nächsten intermolekularen Abstände in der Umgebung der Methoxygruppen sind in Tabelle 3 angegeben. Die bei den anderen zitierten

Tabelle 3. Kürzeste intermolekulare Abstände in der Umgebung der Methoxygruppen

	Abstand in Å	Symmetrieoperation für das zweite Atom
O(1)–H(41)	2,94 (2)	$-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$
O(1)–H(11)	2,55 (4)	$\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$
O(2)–H(1)	3,21 (3)	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$
O(2)–H(31)	2,91 (2)	$-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$

Stilboestrolen an diesen Sauerstoffatomen beobachteten Wasserstoffbrückenbindungen sind hier wegen der Methylgruppen natürlich nicht zu erwarten.

Unser besonderer Dank gilt posthum Herrn Professor Dr K. Plieth, der am 6. Oktober 1973 verstarb, für seine Anregung zu dieser Arbeit, sein Interesse und die mit uns geführten Diskussionen.

Wir möchten der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, und dem Senator für Wirtschaft, Berlin, für die Bereitstellung von Mitteln zur Beschaffung des Automatischen Einkristalldiffraktometers und zur Ausstattung des Rechners danken.

Allen Mitarbeitern des Instituts für Kristallographie sei für ihre Unterstützung gedankt.

Literatur

- BÖTTICHER, H. (1959). Dissertation FU Berlin.
 BÖTTICHER, H., PLIETH, K., & REPMANN, H. (1965). *Naturwissenschaften*, **52**, H. 13, 390–391.
 BURNHAM, C. W. (1966). *Amer. Min.* **51**, 159–165.
 DODDS, E. C., GOLBERG, L., LAWSON, W. & ROBINSON, R. (1939). *Proc. Roy. Soc.* **B127**, 140–146.
 FINDER, C. J., NEWTON, M. G. & ALLINGER, N. L. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 411–415.
 FORNIÉS-MARQUINA, J. M., COURSEILLE, C., Busetta, B. & HOSPITAL, M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 655–656.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.
 PAULING, L. (1968). *Die Natur der Chemischen Bindung*. Weinheim: Verlag Chemie.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
 WEEKS, C. M., COOPER, A. & NORTON, D. A. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 429–433.
 WOOLFSON, M. & GERMAIN, G. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 91–96.