

## GUIDO W. PEROLD und PIETER F. A. VAN LINGEN

## Bestandteile des Steinkohlenteers

## Die 4- und 6-Hydroxy-thionaphthene

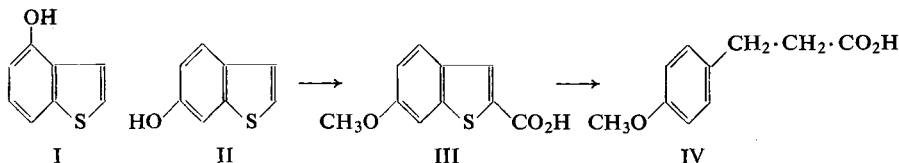
Aus dem Forschungslaboratorium der ISCOR-Werke \*), Pretoria, Südafrika

(Eingegangen am 30. September 1958)

Aus den phenolischen Anteilen des Waschöls aus Steinkohlenteer wurde 4-Hydroxy-thionaphthen isoliert. Das Vorkommen von 6-Hydroxy-thionaphthen wurde durch Methylierung, Metallierung und anschließende Carboxylierung zu der bisher unbekanntenen 6-Methoxy-thionaphthen-carbonsäure-(2) sichergestellt. Diese wurde unabhängig davon durch Synthese erhalten.

Die dreizehn bisher mit Sicherheit nachgewiesenen<sup>1)</sup> schwefelhaltigen Bestandteile des Steinkohlenteers sind Thiophen<sup>2)</sup> mit zwei Methyl-Homologen<sup>3)</sup>, Thionaphthen<sup>4)</sup> mit zwei Methyl-Homologen<sup>5)</sup> und sechs Benzo-thionaphthene<sup>1)</sup> sowie Thiophenol<sup>6)</sup> als einziger saurer schwefelhaltiger Bestandteil. Als die ersten sauren Derivate des Thiophens beschreiben wir hier das Vorkommen von 4- und 6-Hydroxy-thionaphthen im Steinkohlenteer.

Das Waschöl, Siedebereich ca. 200–300°/760 Torr, das bei der Verkokung lokaler Steinkohle in Becker-Typ-Öfen anfällt, lieferte wie gewöhnlich die enthaltenen Teersäuren, die fraktioniert destilliert wurden. Ein maximaler Schwefelgehalt von 2–4% wurde bei Teersäuren des Siedebereichs<sub>0,1</sub> 90–130° im Naphtholgebiet festgestellt. Verteilungschromatographie dieses Materials an Celit, mit Phosphatpuffer von  $p_H$  11.7 getränkt, ergab eine weitere Aufteilung der schwefelhaltigen Bestandteile. Die zuletzt eluierten Anteile mit einem Höchstgehalt von 9.8% Schwefel lieferten nach wiederholter Verteilungschromatographie sowie nach Adsorptionschromatographie an Silicagel schließlich reines 4-Hydroxy-thionaphthen (I). Der direkte Vergleich der isolierten Verbindung und deren Derivate mit den synthetischen Verbindungen bestätigte die Identität.



\*) Postfach 450.

1) O. KRÜBER, A. RAEITHEL und G. GRIGOLEIT, *Erdöl u. Kohle* **8**, 637 [1955].

2) V. MEYER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **16**, 1471 [1883].

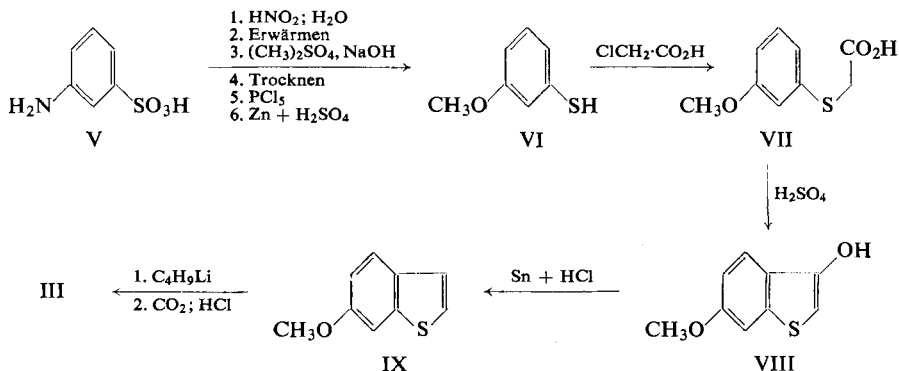
3) V. MEYER und H. KREIS, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **17**, 787 [1884]; K. E. SCHULZE, ebenda **17**, 2852 [1884].

4) R. WEISSGERBER und O. KRÜBER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **53**, 1551 [1920].

5) R. WEISSGERBER, *Brennstoff-Chem.* **2**, 1 [1921].

6) O. PREISS, *Brennstoff-Chem.* **21**, 285 [1940].

Die gemischten Teersäuren, Siedebereich<sub>0,1</sub> 90–130°, wurden in die Methyläther übergeführt, diese mit *n*-Butyl-lithium metalliert und anschließend carboxyliert<sup>7)</sup>. Als am schwersten lösliches Produkt wurde hierbei die bisher unbekannte 6-Methoxythionaphthen-carbonsäure-(2) (III) rein isoliert. Diese ist demnach aus 6-Hydroxythionaphthen (II) als Bestandteil dieser Teersäuren entstanden. Die Identität wurde durch die Entschwefelung mit Raney-Nickel zu *p*-Methoxy-hydrozimtsäure (IV) erwiesen, sowie auch durch den direkten Vergleich mit synthetischer Säure III, die nach dem folgenden Reaktionsschema bereitet wurde:



Hrn. Dr. T.J. WILKEN JORDEN, dem Direktor des hiesigen Instituts, danken wir verbindlichst für seine freundliche Förderung der Arbeit sowie auch für die Genehmigung der Veröffentlichung. Hrn. A. L. M. STRAUSS danken wir gerne für seine praktische Hilfe, Frau J. M. SNYMAN und Hrn. F.W.G. SCHÖNING für die Ausführung der Mikroanalysen und Hrn. Dr. A. P. STEYN für die Aufnahme der Infrarot-Spektren.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE\*)

*Isolierung und Charakterisierung des 4-Hydroxy-thionaphthens:* Aus 216 kg Waschöl wurden durch Extrahieren mit Lauge 4,7 kg rohe Teersäuren gewonnen, die nach fraktionierter Destillation durch eine Säule (360 × 22 mm, Dixon-Ringe) 926 g der Fraktion Sdp<sub>0,1</sub> 90–130° lieferten (Gef. S 4,1%).

Die Verteilungschromatographie dieser Teersäurefraktion wurde in Anlehnung an TURRIZIANI und SCHIPPA<sup>8)</sup> ausgeführt, wobei aber 470 ccm einer Pufferlösung von *p*<sub>H</sub> 11,7<sup>9)</sup>, enthaltend 22,3 g Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O und 21,0 g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O, mit 390 g Celit (Johns Manville Sales Corp.) vermischt, in Benzol zu einer Säule von 4,7 × 75 cm gefüllt wurden. Portionen von je 5 g der Teersäuren wurden wiederholt auf die gleiche Säule aufgetragen und mit Benzol eluiert (Tab. 1).

Das gelöste Material in den gesammelten und vereinigten Endfraktionen (1042 mg, 9,8% S) wurde wie zuvor auf einer ähnlichen Säule (4,7 × 95 cm) wieder verteilt, wobei Teersäuren mit geringerem Schwefelgehalt abgetrennt wurden. Die Endeluete lieferten 367 mg Material, über ein schwach ausgeprägtes Elutionsmaximum verteilt, dessen Spitzenfraktion einen Schwefelgehalt von 13,85% aufwies. Von diesem Produkt wurden (aus mehreren Ansätzen gesammelt)

7) Vgl. D. A. SHIRLEY und M. D. CAMERON, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2788 [1950].

\*) Die Schmelzpunkte sind korrigiert.

8) R. TURRIZIANI und G. SCHIPPA, Ricerca sci. **24**, 2099 [1954]; C. A. **50**, 12755 h [1956].

9) C. GOLUBIC, J. Amer. chem. Soc. **71**, 2627 [1949].

Tab. 1. Säulenchromatographische Trennung der Fraktion vom Sdp.<sub>0,1</sub> 90—130°

Fraktion	ccm Benzoleluat	mg Produkt	% Schwefel
1—14	700	0	—
15	50	11	—
16	50	92	1.47
17	50	503	0.92
18	50	1025 *)	0.84
19	50	692	—
20	50	418	0.99
21—36	800	1372	2.75
37—87	2600	206	9.76

\*) Als Hauptkomponente dieser Fraktion wurde durch Umlösen aus heißem Wasser in 11-proz. Ausbeute  $\alpha$ -Naphthol (Schmp. und Misch-Schmp. 95,3—95,6°) erhalten. Die Identität wurde durch Analyse und Vergleich der IR-Spektren bestätigt. Auch aus dieser Fraktion wurde durch Methylierung, Metallierung und Carboxylierung (wie unten) die 6-Methoxythionaphthen-carbonsäure-(2) (III) in 1-proz. Ausbeute isoliert; nach Analyse, Schmp. und Misch-Schmp. 247,5° sowie IR-Absorption identisch mit der synthet. Vergleichssubstanz.

850 mg über 56 g Silikagel<sup>10)</sup> in Benzol chromatographiert (Tab. 2), und die Eluate in 10-ccm-Fractionen aufgefangan.

Tab. 2. Säulenchromatographische Trennung der vereinigten Endfraktionen.  
a) ccm Benzoleluat, b) mg Produkt

	A		B		C					
a)	320	10	10	10	10	60	10	90	40	300
b)	0	9	36	54	50	220	20	78	42 *)	178

A: Schmp. 75.5—77°, S 21.6%; C: Schmp. 75.5—76°; \*) S 4.49%

Die Fraktionen A—C (290 mg) wurden bei 80—100°/0.1 Torr sublimiert und abwechselnd aus Chloroform/Petroläther und aus Benzol/Petroläther bis zum konstanten Schmp. und Misch-Schmp. mit synthet. 4-Hydroxythionaphthen von 79.5—80° umkristallisiert. Die IR-Spektren (in KBr) waren auch identisch.

$C_8H_6OS$  (150.2) Ber. C 63.97 H 4.03 S 21.34 Gef. C 64.03 H 4.19 S 21.52

Das Carboxymethoxy-Derivat wurde nach bekannter Vorschrift<sup>11)</sup> hergestellt (Ausb. 54% d. Th., Schmp. 151.9—152.4°). Nach Mischprobe sowie durch Vergleich der IR-Spektren war es mit der Vergleichssubstanz (s. unten) identisch.

$C_{10}H_8O_3S$  (208.2) Ber. C 57.68 H 3.87 Gef. C 57.63 H 4.12

*Synthet. 4-Hydroxythionaphthen:* Die Vergleichssubstanz, nach L. F. FIESER und R. G. KENNELLY<sup>12)</sup> hergestellt, wurde wie oben bis zum konstanten Schmp. 79.5—80° (Lit.<sup>12)</sup>: 80—81°) umkristallisiert.

Das Carboxymethoxy-Derivat<sup>11)</sup> schmolz bei 153.5° (Lit.<sup>12)</sup>: 152—153°).

$C_{10}H_8O_3S$  (208.2) Ber. C 57.68 H 3.87 S 15.40 Gef. C 57.78 H 3.96 S 15.20

<sup>10)</sup> Nach F. A. ISHERWOOD, Biochem. J. 40, 688 [1946]; für 2 Stdn./300° aktiviert.

<sup>11)</sup> C. F. KOELSCH, J. Amer. chem. Soc. 53, 304 [1931].

<sup>12)</sup> J. Amer. chem. Soc. 57, 1615 [1935].

Das *N*- $\alpha$ -Naphthyl-urethan<sup>13)</sup> schmolz bei 172.5°.

C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>S (319.4) Ber. C 71.45 H 4.10 S 10.04 Gef. C 71.49 H 4.26 S 10.27

*Isolierung von Derivaten des 6-Hydroxy-thionaphthens*: Die erstgenannte Teersäurefraktion (Sdp.<sub>0.1</sub> 90–130°, 88 g) wurde mit überschüss. Dimethylsulfat und Natronlauge methyliert und die neutralen Methyläther (64 g) fraktioniert destilliert (150 × 13 mm Säule, Dixon-Ringe). Von der Fraktion vom Sdp.<sub>20</sub> 147–158° (39 g, S 2.0%) wurden 10 g in 20ccm Äther zu einer *n*-Butyl-lithium-Lösung (aus 0.34 g Lithium und 3.42 g *n*-Butylbromid bei –10° hergestellt) bei –45° zugegeben. Nach 1 Stde., als die Temperatur der Lösung 20° erreicht hatte, wurde die Lösung auf viel zerstoßenes festes Kohlendioxyd in Äther gegossen. Die sauren Produkte, durch Natriumhydrogencarbonat-Extraktion erhalten, wurden i. Vak. getrocknet, um gebildete Valeriansäure zu entfernen, und das feste Produkt (1.4 g, S 8.3%) aus Aceton/Benzol kristallisiert (281 mg, Schmp. 235°, S 13.0%). Im Hochvak. sublimiert und aus Aceton/Toluol umgelöst, wurde reine 6-Methoxy-thionaphthen-carbonsäure-(2) (III), Schmp. und Mischprobe mit dem Vergleichsmuster (s. unten) 248°, erhalten. Die IR-Spektren der beiden Proben (in KBr) waren identisch.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>S (208.2) Ber. C 57.68 H 3.87 S 15.40 Äquiv.-Gew. 208  
Gef. C 57.90 H 3.79 S 15.32 Äquiv.-Gew. 211

Der *p*-Brom-phenacyl-ester schmolz bei 158–159° und war nach Mischprobe und IR-Absorption mit der synthet. Vergleichssubstanz identisch.

C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>BrO<sub>4</sub>S (405.3) Ber. C 53.34 H 3.23 Gef. C 53.16 H 3.13

*Entschwefelung* der Säure III (191 mg) mit 4 g Raney-Nickel nach F. F. BLICKE und D. G. SHEETS<sup>14)</sup> lieferte in fast quantitativer Ausbeute 161 mg rohe *p*-Methoxy-hydrozimtsäure (IV) vom Schmp. 94–98°, welche aus Benzol/Petroläther rein erhalten wurde; Schmp. und Mischschmp. 103°<sup>15)</sup> (Lit.<sup>15)</sup>: 101–102°).

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (180.2) Ber. C 66.65 H 6.71 Äquiv.-Gew. 180  
Gef. C 66.52 H 6.71 Äquiv.-Gew. 183

Die Vergleichssubstanz wurde hergestellt nach der Reaktionsfolge: *p*-Hydroxy-benzaldehyd → *p*-Acetoxy-zimtsäure → *p*-Acetoxy-hydrozimtsäure → *p*-Methoxy-hydrozimtsäure. Schmp. 103°.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (180.2) Ber. C 66.65 H 6.71 Äquiv.-Gew. 180  
Gef. C 66.62 H 6.72 Äquiv.-Gew. 183

*Synthese von 6-Methoxy-thionaphthen-carbonsäure-(2) (III)*: Metanisäure (V) wurde in Portionen von 57 g bei 0–5° diazotiert und die Lösung 1 Stde. auf 75° erwärmt; anschließend wurde mit 133 g Dimethylsulfat und Natronlauge direkt methyliert. Nach dem Neutralisieren mit Schwefelsäure wurde i. Vak. getrocknet und das gesamte Salzmischung mit 0.36 g PCl<sub>5</sub> pro g Salz während 1 Stde. auf 110° unter Rückfluß erhitzt. Das Säurechlorid wurde mit Benzol extrahiert, der Extrakt mit Wasser und Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und das Produkt destilliert (33 g, Sdp. (Bad)<sub>0.3</sub> 125–130°). Das Sulfonamid, hieraus in 75-proz. Ausbeute hergestellt, schmolz bei 130° (Lit.<sup>16)</sup>: 128°).

C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub>S (187.2) Ber. C 44.91 H 4.85 N 7.48 S 17.13  
Gef. C 44.93 H 4.96 N 7.37 S 17.28

<sup>13)</sup> A. VOGEL, A Textbook of Practical Org. Chemistry, 3<sup>rd</sup> Ed., Longmans, Green & Co., Ltd., London 1956, S. 683.

<sup>14)</sup> J. Amer. chem. Soc. **70**, 3768 [1948].

<sup>15)</sup> E. SCHWENK und D. PAPA, J. org. Chemistry **11**, 798 [1946].

<sup>16)</sup> W. B. SHOBER und H. E. KIEFER, Amer. chem. J. **17**, 456 [1895].

Die Reduktion von 500 mg rohem Säurechlorid nach bekannter Vorschrift<sup>17)</sup>, aber mit dem doppelten der vorgeschriebenen Mengen Zink, Schwefelsäure und Wasser ausgeführt, lieferte 281 mg *m*-Methoxy-thiophenol (VI) (Sdp. (Bad)<sub>5</sub> 80°,  $n_D^{25}$  1.589) als farblose Flüssigkeit. Die gleiche Ausbeute (83 %) wurde auch bei größeren Ansätzen erzielt.

$C_7H_8OS$  (140.2) Ber. C 59.97 H 5.75 S 22.87 Gef. C 59.98 H 5.98 S 22.78

*S*-[*m*-Methoxy-phenyl]-thioglykolsäure (VII): 5.39 g VI wurden in bekannter Weise unter Stickstoff bei Raumtemperatur mit *Chloressigsäure* umgesetzt. Ausb. 7.34 g. Schmp. 62.5° (aus Benzol/Petroläther) (Lit.<sup>18)</sup>: 64°).

*3-Hydroxy-6-methoxy-thionaphthen* (VIII) wurde nach patentierter Vorschrift<sup>19)</sup> aus VII hergestellt; das Produkt wurde aber nicht durch Dampfdestillation, sondern durch Extrahieren mit Benzol abgetrennt. Ausb. 60–90 % d. Th.; Schmp. 117° (aus Wasser) (Lit.<sup>20</sup>: 119°).

*Benzyliden-Derivat*: Nach K. AUWERS und F. ARNDT<sup>21)</sup> hergestellt. Ausb. 72 % d. Th., Schmp. 167.5°.

$C_{16}H_{12}O_2S$  (268.3) Ber. C 71.62 H 4.51 S 11.95 Gef. C 71.79 H 4.70 S 12.11

*6-Methoxy-thionaphthen* (IX): 546 mg VIII wurden in 7.5 ccm Toluol mit 8.8 ccm konz. Salzsäure, 3.8 ccm Wasser und 2.5 g amalgamiertem Zinn 9 Stdn. unter Rückfluß gekocht und das neutrale Produkt destilliert. Ausb. 245 mg, Sdp. (Bad)<sub>0,1</sub> 80°,  $n_D^{25}$  1.625.

$C_9H_8OS$  (164.2) Ber. C 65.81 H 4.92 S 19.52 Gef. C 65.68 H 5.06 S 19.33

*Pikrat*: Schmp. 104.5–105° (Lit.<sup>22)</sup>: 105–106°.

$C_9H_8OS \cdot C_6H_3N_3O_7$  (393.3) Ber. C 45.80 H 2.82 S 8.15 Gef. C 45.99 H 2.94 S 8.11

Das *1.3.5-Trinitro-benzol-Addukt* wurde aus Äthanol erhalten. Ausb. 60 % d. Th., Schmp. 90°.

$C_9H_8OS \cdot C_6H_3N_3O_6$  (377.3) Ber. C 47.74 H 2.94 N 11.14 S 8.50  
Gef. C 48.27 H 3.00 N 11.13 S 8.46

Das *2.4.7-Trinitro-fluorenon-Addukt* wurde nach bekannter Vorschrift<sup>23)</sup> in 66-proz. Ausbeute bereitet; Schmp. 134.5–135° (aus Eisessig).

$C_9H_8OS \cdot C_{13}H_5N_3O_7$  (479.4) Ber. C 55.58 H 2.76 N 8.84 S 6.74  
Gef. C 55.62 H 2.84 N 9.00 S 6.68

Zur Bestätigung der Identität wurde das *6-Methoxy-thionaphthen* mit Pyridin-hydrochlorid entmethyliert<sup>22)</sup>. Ausführung der Reaktion im evakuiert verschlossenen Rohr bei 150–160° erhöhte die Ausbeute auf 73 % d. Th. an *6-Hydroxy-thionaphthen*; Schmp. 102.5° (aus Chloroform/Petroläther) (Lit.<sup>24)</sup>: 102–102.5°).

$C_8H_6OS$  (150.2) Ber. C 63.97 H 4.03 S 21.34 Gef. C 63.76 H 4.14 S 21.19

Das *6-Carboxymethyloxy-thionaphthen* wurde wie zuvor<sup>11)</sup> in 82-proz. Ausbeute hergestellt, Schmp. 159° (aus Aceton/Benzol).

$C_{10}H_8O_3S$  (208.2) Ber. C 57.68 H 3.87 S 15.40 Äquiv.-Gew. 208  
Gef. C 57.89 H 3.75 S 15.26 Äquiv.-Gew. 206

<sup>17)</sup> R. ADAMS und C. S. MARVEL, Org. Syntheses **1**, 71 [1921].

<sup>18)</sup> K. FRIES, H. HEERING, E. HEMMECKE und G. SIEBERT, Liebigs Ann. Chem. **527**, 114 [1936].

<sup>19)</sup> Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Dtsch. Reichs-Pat. 228 914 vom 13. Juni 1906; C. **1911**, 103.

<sup>20)</sup> P. FRIEDLÄNDER, Ber. dtsh. chem. Ges. **49**, 961 [1916].

<sup>21)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 543 [1909].

<sup>22)</sup> A. SUNTHANKAR und B. TILAK, Proc. Indian Acad. Sci., Ser. A **33**, 35 [1951].

<sup>23)</sup> M. ORCHIN, L. REGGEL und E. O. WOOLFOLK, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1225 [1947].

<sup>24)</sup> C. HANSCH und B. SCHMIDHALTER, J. org. Chemistry **20**, 1056 [1955].

Das *Benzoat des 6-Hydroxy-thionaphthens*, nach SCHOTTEN-BAUMANN hergestellt, wurde aus Äthanol und aus Benzol/Petroläther umkristallisiert und zur Analyse i. Hochvak. sublimiert. Schmp. 90°.

$C_{15}H_{10}O_2S$  (254.3) Ber. C 70.84 H 3.96 S 12.61 Gef. C 70.40 H 4.14 S 13.04

*6-Methoxy-thionaphthen-carbonsäure-(2) (III)*: 1.40 g IX wurden wie zuvor mit *n-Butyllithium* metalliert und anschließend carboxyliert. Ausb. 594 mg III<sup>25)</sup>, Schmp. (aus Aceton/Benzol) 248.5—249°.

$C_{10}H_8O_3S$  (208.2) Ber. C 57.68 H 3.87 S 15.40 Äquiv.-Gew. 208  
Gef. C 57.79 H 3.94 S 15.58 Äquiv.-Gew. 207

*p-Brom-phenacyl-ester*: Schmp. 160°.

$C_{18}H_{13}BrO_4S$  (405.3) Ber. C 53.34 H 3.23 Br 19.72 S 7.91  
Gef. C 53.58 H 3.32 Br 19.83 S 8.11

<sup>25)</sup> Wiederholte Versuche ergaben schwankende Ausbeuten.

## FRITZ MICHEEL und HARRO PETERSEN

Über die Reaktionen des D-Glucosamins, XI<sup>1)</sup>

### Darstellung und Reaktionsweise einer echten Acetobromverbindung

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.)

(Eingegangen am 29. September 1958)

Die Darstellung der echten Acetobromverbindung des D-Glucosamins (1- $\alpha$ -Brom-*N*-acetyl-3.4.6-triacetyl-D-glucosamin) (I) wird beschrieben. Diese lagert sich in Gegenwart von Wasser in das bekannte 1.3.4.6-Tetraacetyl- $\alpha$ -D-glucosamin-hydrobromid (VIII) um. Während als Zwischenprodukt bei der Umwandlung des 1- $\alpha$ -Brom-*N*-benzoyl-Derivates des D-Glucosamins das Salz eines Oxazolinderivates<sup>2)</sup> isoliert werden konnte, wurde beim *N*-Acetyl-Produkt mit einem Überschuß von Bromwasserstoff/Eisessig als kristallines Zwischenprodukt das Salz eines Oxazolidinderivates (III) erhalten. Für letzteres ist auch die Formel eines *N*-Hydrobromids der Acetobromverbindung (VI) in Betracht zu ziehen. Aus diesem Salz des Oxazolidinderivates entstehen mit Alkoholen Glykoside und mit Pyridin das Pyridiniumsalz VII. Letzteres kann auch aus I mit Pyridin erhalten werden.

Die von R. C. MOGGRIDGE und A. NEUBERGER<sup>3)</sup> beschriebene Acetobromverbindung des D-Glucosamins wurde von F. MICHEEL, F. P. VAN DE KAMP und H. WULFF<sup>4)</sup> als

<sup>1)</sup> X. Mittel.: F. MICHEEL und H. KÖCHLING, Chem. Ber. **91**, 673 [1958].

<sup>2)</sup> F. MICHEEL, F. P. VAN DE KAMP und H. PETERSEN, Chem. Ber. **90**, 521 [1957].

<sup>3)</sup> J. chem. Soc. [London] **1938**, 745. <sup>4)</sup> Chem. Ber. **88**, 2011 [1955].