

KARL FRIEDRICH LANG und MAXIMILIAN ZANDER

Zur Kenntnis des 1.2- und 3.4-Benzpyrens

Aus dem Zentrallaboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

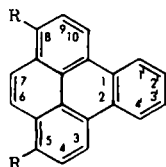
(Eingegangen am 20. September 1963)

1.2-Benzpyren gibt der Bromierung das 5.8-Dibromderivat II und bei der Chlorierung das 3.5.8.10-Tetrachlorderivat V. Aus II wird das 5.8-Dinitril III und daraus die entsprechende Dicarbonsäure IV dargestellt. Die Hydrierung des 1.2-Benzpyrens führt zunächst zu einer Hexahydroverbindung, die ein Anthracen-derivat ist, und dann zu dem Decahydro-1.2-benzpyren VI, das einen Naphthalinkern enthält. Die Oxydation verläuft sehr komplex und liefert neben dunklen Kondensationsprodukten nur geringe Mengen zweier Säuren, die bei der Decarboxylierung Phenanthren und Triphenylen geben. — 3.4-Benzpyren liefert unter milden Bedingungen das 5-Brom-Derivat VII. Weitere Chlorierung von Trichlor-3.4-benzpyren VIII führt zum Trichlor-3.4-benzpyren-tetrachlorid IX.

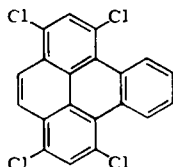
1.2-BENZPYREN

Der Zweck dieser Arbeit war, festzustellen, ob im 1.2-Benzpyren (I) der Pyrencharakter¹⁾ erhalten geblieben ist oder ob es als ein Benzologes des Triphenylens aufzufassen ist. Als Triphenylenbenzologes sollte 1.2-Benzpyren in den Stellungen 6 und 7 besonders reaktiv sein (analog zur 9.10-Reaktivität des Phenanthrens), während es als Pyrenbenzologes Reaktivität bevorzugt in den Stellungen 3, 5, 8 und 10 zeigen sollte.

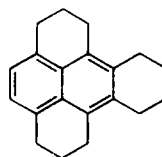
Bei der Bromierung des 1.2-Benzpyrens entsteht ein Dibromderivat II, bei dem die Bromatome in die Stellungen 5 und 8 eingetreten sind, wie sich aus den weiteren Umsetzungen der Verbindung und aus ihrem IR-Spektrum ergibt. II hat γ -CH-Banden



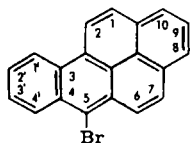
I: R = H III: R = CN
II: R = Br IV: R = CO₂H



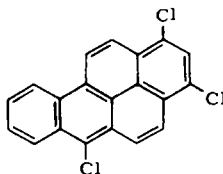
V



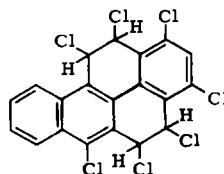
VI



VII



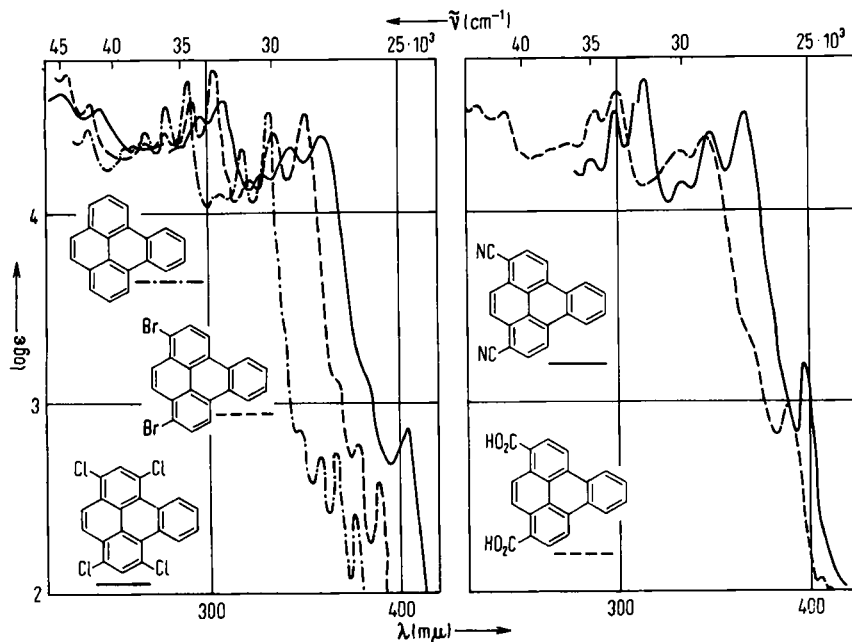
VIII



IX

¹⁾ Zur Chemie des Pyrens siehe H. VOLLMANN, H. BECKER, M. CORELL und H. STREEK, Liebigs Ann. Chem. 531, 1 [1937]; E. CLAR, Aromatische Kohlenwasserstoffe, S. 318, Springer-Verlag, Heidelberg 1952.

bei 818 und 750/cm, die aufgrund des bekannten Zusammenhangs zwischen Lage der γ -CH-Banden und Konstitution²⁾ der „duo“-Gruppierung²⁾ (Ringe mit 2 benachbarten CH-Gruppen) und der „quartett“-Gruppierung²⁾ (Ringe mit 4 benachbarten CH-Gruppen) entsprechen. — Eine weitere Bromierung — wie beim Pyren — findet nicht statt, vermutlich wegen der sterischen Behinderung der Stellungen 3 und 10. — Das Dibrombenzpyren II reagiert leicht mit Kupfer(I)-cyanid zu einem Dinitril III, das bei der Verseifung die Dicarbonsäure IV liefert. Diese Dicarbonsäure anhydriert weder beim Erhitzen noch beim Behandeln mit Acetanhydrid. Die Bromatome in dem



Abbild. 1. Absorptionsspektren.

- 3.5.8.10-Tetrachlor-1.2-benzopyren (V) in Benzol (—): (Maxima der Banden in $m\mu$ mit $\log \epsilon$ in Klammern). α : 404 (2.88); p : 360 (4.41), 343 (4.35), 329 (4.22); β : 308 (4.59), 296 (4.52); β' : 243 (4.56), 223 (4.64) (ab 280 $m\mu$ in Äthanol).
- 5.8-Dibrom-1.2-benzopyren (II) in Benzol (---): α : 389 (2.59), 378 (2.79); p : 352 (4.54), 335 (4.42), 322 (4.18); β : 304 (4.76), 292 (4.60), 278 (4.44), 268 (4.38); β' : 238 (4.58), 226 (4.74) (ab 280 $m\mu$ in Äthanol).
- 1.2-Benzopyren (I) in Dioxan (- · - · -): α : 376 (2.42), 366 (2.74), 358 (2.72), 348 (2.87); p : 332 (4.52), 318 (4.34), 306 (4.10); β : 290 (4.70), 278 (4.56), 268 (4.43), 258 (4.35); β' : 238 (4.44)

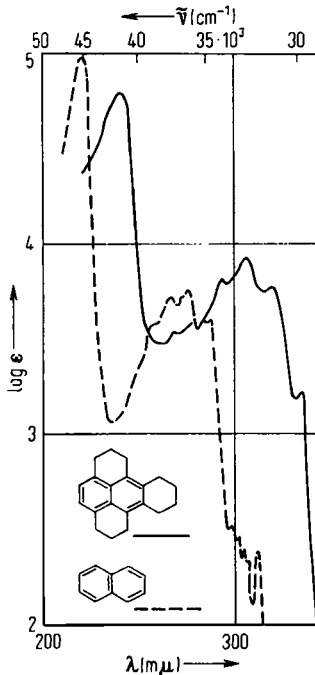
Abbild. 2. Absorptionsspektren.

- 5.8-Dicyan-1.2-benzopyren (III) in Trichlorbenzol (—): (Maxima der Banden in $m\mu$ mit $\log \epsilon$ in Klammern). α : 397 (3.20); p : 367 (4.52), 348 (4.40), 333 (4.14); β : 314 (4.68), 298 (4.52), 286 (4.28) (ab 310 $m\mu$ in Benzol).
- 1.2-Benzopyren-dicarbonsäure-(5.8) (IV) in 50-proz. Äthanol (als Kaliumsalz) (---): α : 388 (2.98); p : 346 (4.38), 332 (4.32); β : 299 (4.63), 288 (4.54); β' : 240 (4.54), 226 (4.56)

²⁾ S. L. J. BELLAMY, „Ultrarotspektrum und chemische Konstitution“, S. 60ff., Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1955; M. P. GROENEWEGE, Colloquium Spectroscopicum Internationale VI (Amsterdam 1956), S. 579, Pergamon Press Ltd., London 1956.

Dibromderivat II können sich daher nicht in den Stellungen 6 und 7 befinden haben. — Die Einwirkung von Chlor auf 1.2-Benzpyren gibt wie beim Pyren ein Tetrachlor-Derivat V, bei dem die Chloratome in die Stellungen 3, 5, 8 und 10 eingetreten sein müssen. Das IR-Spektrum des Tetrachlorderivats hat entsprechend der Formel V γ -CH-Banden bei 863 (solo-Gruppierung = Ringe mit isolierter CH-Gruppe²⁾, 812 (duo-Gruppierung) und 758/cm (quartett-Gruppierung). — Die sterische Behinderung in den Stellungen 3 und 10 spielt für die räumlich kleineren Chloratome keine Rolle. — Die Absorptionsspektren des Dibrom- und des Tetrachlor-1.2-benzpyrens sind in Abbild. 1 neben dem Absorptionsspektrum des 1.2-Benzpyrens dargestellt. Die Verwandtschaft ist unverkennbar. Die *para*-Banden sind entsprechend der Substitution in den Stellungen 3, 5, 8 und 10 stärker nach Rot verschoben als die α -Banden. Ähnlich große Bandenverschiebungen beobachtet man in den Absorptionsspektren des Dinitrils III und der Dicarbonsäure IV (Abbild. 2).

Die Hydrierung des 1.2-Benzpyrens mit Natrium und Amylalkohol verläuft ebenfalls ähnlich wie beim Pyren und gibt zunächst das 3.4.5.8.9.10-Hexahydro-1.2-benzpyren, das nach seinem Absorptionsspektrum (*para*-Banden bei 411, 387, 364 $m\mu$, β 264 $m\mu$)



Abbild. 3. Absorptionsspektren.

1'.2'.3'.4'.3.4.5.8.9.10-Decahydro-1.2-benzpyren (VI) in Benzol (—): (Maxima der Banden in $m\mu$ mit $\log \epsilon$ in Klammern). α : 335 (3.22); *p*: 320 (3.77), 306 (3.93), 283 (3.82); β : 240 (4.80) (ab 280 $m\mu$ in Äthanol). Naphthalin in Äthanol (---): α : 311 (2.38), 306 (2.34), 304 (2.39), 301 (2.46), 298 (2.52); *p*: 288 (3.60), 283 (3.59), 375 (3.75), 367 (3.72), 356 (3.57); β : 220 (5.00)

(entnommen R. A. FRIEDEL und M. ORCHIN, „UV-Spectra of Aromatic Compounds“, John Wiley & Sons, Inc., New York)

ein Anthracenderivat ist. Dieser Kohlenwasserstoff konnte jedoch nicht in reinem Zustand erhalten werden, da er sehr leicht zu dem Decahydro-1.2-benzpyren (VI) weiterhydriert wird. Das Absorptionsspektrum von VI ist in Abbild. 3 neben dem des Naphthalins wiedergegeben. Von den vier möglichen Isomeren ist nur die Struktur VI mit dem IR-Spektrum vereinbar, das nur eine γ -CH-Bande bei 812/cm (duo-Gruppierung) aufweist.

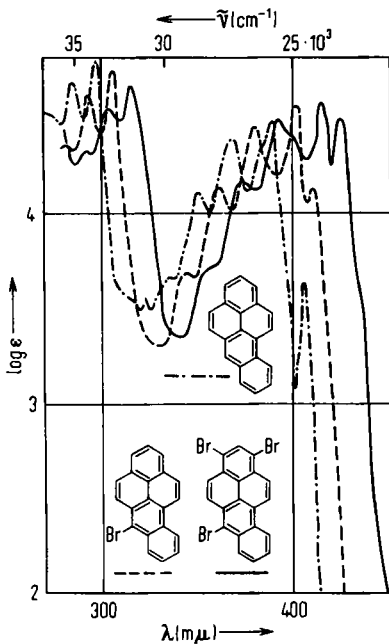
Weniger durchsichtig verläuft die Oxydation des 1.2-Benzpyrens. Mit Chromsäure in Eisessig erhält man in der Hauptsache eine schwarze unlösliche Verbindung, deren Konstitutionsaufklärung nicht gelang. Die aus dem alkalilöslichen Anteil des komplizierten Reaktionsproduktes isolierten Säuren geben bei der Decarboxylierung mit Natronkalk Triphenylen und Phenanthren. Folglich hat der oxydative Abbau an den C-Atomen 6 und 7 resp. 3, 4, 5, 6 und 7 eingesetzt.

Zusammengefaßt ergibt sich, daß 1.2-Benzpyren im wesentlichen Pyrencharakter hat. Die Oxydation, die u. a. an den Stellungen 6 und 7 einsetzt, liefert nur ein schwaches Argument, daß daneben auch etwas Triphenylencharakter vorliegen könnte.

3.4-BENZPYREN

Während die Reaktivität des Pyrenkerns bei Anellierung in 1.2-Stellung erniedrigt wird³⁾, wird sie bei Anellierung in 3.4-Stellung erhöht⁴⁾. So ist 3.4-Benzpyren schon reaktiver als Pyren. — Wir haben im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit Halogenierungsstudien am 3.4-Benzpyren durchgeführt.

3.4-Benzpyren kann in Pyridinlösung leicht in das 5-Bromderivat VII übergeführt werden. Die Stellung des Bromatoms ergibt sich u. a. aus der großen Ähnlichkeit von IR-Spektrum (siehe Versuchsteil) und UV-Spektrum der Monobromverbindung mit



Abbild. 4. Absorptionsspektren.

5.8.10-Tribrom-3.4-benzpyren in Benzol (—): (Maxima der Banden in $m\mu$ mit $\log \epsilon$ in Klammern). α : 424 (4.49); p : 415 (4.58), 400 (4.40), 392 (4.50), 375 (4.16), 356 (3.70); β : 316 (4.67), 304 (4.56), 292 (4.32).

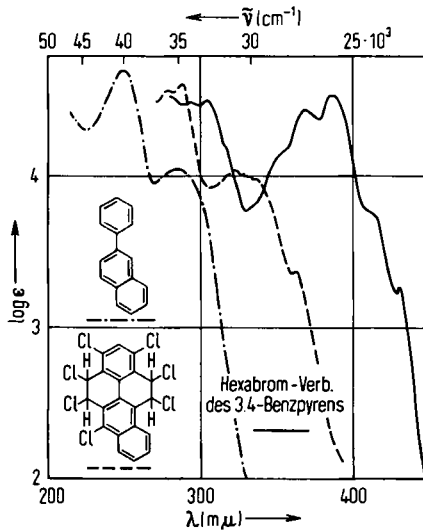
5-Brom-3.4-benzpyren (VII) in Benzol (---): α : 410 (4.14); p : 402 (4.56), 380 (4.45), 361 (4.14), 345 (3.70); β : 306 (4.75), 294 (4.62).

3.4-Benzpyren in Benzol (· - · -): α : 405 (3.64); p : 389 (4.48), 368 (4.39), 350 (4.12), 336 (3.67); β : 296 (4.81), 284 (4.70)

- 3) E. CLAR, J. chem. Soc. [London] 1949, 2168; S. SAKO, Bull. chem. Soc. Japan 9, 55 [1934]; E. CLAR, Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 609 [1943]; A. LÜTRINGHAUS und K. SCHÜBERT, Naturwissenschaften 42, 17 [1955]; G. WITTIG und G. LEHMANN, Chem. Ber. 90, 875 [1957].
4) E. CLAR, J. chem. Soc. [London] 1949, 2013; E. CLAR und B. BOGGIANO, ebenda 1957, 2681.

den Spektren des authentischen 5-Chlor-3.4-benzpyrens⁵⁾. — Die weitere Bromierung liefert das 5.8.10-Tribromderivat⁶⁾. Die Spektren der Halogenderivate sind in Abbild. 4 wiedergegeben. Auch hier werden die *para*-Banden stärker nach Rot verschoben als die α -Banden. Letztere haben ungewöhnlich hohe Intensitäten, wahrscheinlich weil sie den stärker rot-verschobenen *para*-Banden überlagert sind.

Die weitere Chlorierung des Trichlorbenzpyrens VIII gibt in Analogie zur Chlorierung des Pyrens das Tetrachlorid IX. Sein Absorptionsspektrum (Abbild. 5) zeigt in Übereinstimmung mit der Formel IX Verwandtschaft zum Spektrum des 2-Phenyl-naphthalins. Bei der Behandlung mit Piperidin in Trichlorbenzol geht IX überraschenderweise wieder in VIII über.



Abbild. 5. Absorptionsspektren.

Hexabrom-Verb. des 3.4-Benzpyrens in Benzol (—): (Maxima der Banden in $m\mu$ mit $\log \epsilon$ in Klammern). 431 (3.26), 415 (3.75), 386 (4.54), 369 (4.44), 304 (4.50).

5.8.10-Trichlor-3.4-benzpyren-1.2.6.7-tetrachlorid (IX) in Dioxan (---): α : 363 (3.38); p : 338 (3.98), 332 (4.00), 322 (4.04); β : 288 (4.60).

2-Phenyl-naphthalin in Cyclohexan (- · - · -): p : 286 (4.05); β : 250 (4.70) (entnommen R. A. FRIEDEL und M. ORCHIN, „UV-Spectra of Aromatic Compounds“, John Wiley & Sons, Inc., New York)

Trägt man 3.4-Benzpyren in Umkehrung der üblichen Reihenfolge in eine Bromlösung ein, so erhält man ein Bromierungsprodukt $C_{20}H_8Br_6$, dessen Absorptionsspektrum in Abbild. 5 wiedergegeben ist. Eine Konstitutionsformel hat sich dafür noch nicht aufstellen lassen. Die Verbindung spaltet in hochsiedenden Lösungsmitteln Brom ab und gibt 5.8.10-Tribrom-3.4-benzpyren neben anderen Produkten.

Herrn W. H. FRANKE danken wir für seine Mitarbeit bei der Durchführung der Versuche.

⁵⁾ A. WINDAUS und K. RAICHEL, Liebigs Ann. Chem. **537**, 157 [1939].

⁶⁾ A. WINDAUS und S. RENNHAK, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **249**, 256 [1937].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE*)

1.2-Benzpyren

5.8-Dibrom-1.2-benzpyren (II): Zu einer Lösung von 1.00 g 1.2-Benzpyren in 10 ccm Chlorbenzol werden bei Raumtemperatur 3.14 g Brom gegeben. Das auskristallisierende Produkt wird abgesaugt und mit Benzol gewaschen, 1.3 g (80% d. Th.). Mehrfaches abwechselndes Umkristallisieren aus Chlorbenzol und Benzol liefert II in farblosen Nadeln vom Schmp. 264 bis 265°. — Charakteristische IR-Banden (KBr): 818, 750/cm (γ -CH).

$C_{20}H_{10}Br_2$ (410.1) Ber. C 58.57 H 2.46 Br 38.97 Gef. C 58.64 H 2.56 Br 39.05

Die Bromierung von 1.2-Benzpyren in Trichlorbenzol bei 110° gab das gleiche Produkt (Schmp., Elementaranalyse).

5.8-Dicyan-1.2-benzpyren (III): Eine Mischung von 24 g II, 10.5 g Kupfer(I)-cyanid und etwas Chinolin wird 1.5 Stdn. auf 340° erhitzt. Das Reaktionsprodukt sublimiert man zunächst bei ca. 420°/0.2 Torr und extrahiert das erhaltene Sublimat (27 g) dreimal mit je 250 ccm siedendem Chlorbenzol. Der Rückstand (22 g) wird mehrmals mit konz. Ammoniak in der Hitze ausgezogen, bis keine Blaufärbung mehr auftritt. Man erhält 11 g (62% d. Th.) III; aus Nitrobenzol blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 361—362°.

$C_{22}H_{10}N_2$ (480.5) Ber. N 9.27 Gef. N 9.00

1.2-Benzpyren-dicarbonsäure-(5.8) (IV): 4.0 g III, 100 ccm 10-proz. Natronlauge und 5 ccm Äthanol werden im Autoklav 10 Stdn. auf 180° erhitzt. Nach Filtrieren fällt man IV (4.6 g) mit Salzsäure in der Hitze. Zur Reinigung wird die rohe Säure zunächst mit 250 ccm siedendem Xylol extrahiert und der Rückstand aus Ammoniak/Salzsäure umgefällt; Ausb. 2.9 g (65% d. Th.), Zers.-P. ca. 390°.

$C_{22}H_{12}O_4$ (340.3) Ber. C 77.64 H 3.55 Gef. C 77.88 H 3.88

Um zu prüfen, ob die Säure ein Anhydrid bildet, wurden 0.5 g Substanz mit 50 ccm Acetanhydrid 1 Stde. rückfließend zum Sieden erhitzt. 0.43 g Produkt wurden zurückgewonnen, das nach Schmp. und IR-Spektrum mit dem Ausgangsmaterial identisch ist.

3.5.8.10-Tetrachlor-1.2-benzpyren (V): In eine Lösung von 2.5 g 1.2-Benzpyren in 25 ccm Trichlorbenzol wird bei Raumtemperatur 20 Min. lang Chlor eingeleitet, wobei sich die Lösung erwärmt. Das auskristallisierte Produkt wird abgesaugt und mit Benzol gewaschen, 1.6 g (41% d. Th.). Mehrfaches abwechselndes Umkristallisieren aus Chlorbenzol und Benzol liefert V in farblosen Nadeln vom Schmp. 251—252°. — Charakteristische IR-Banden (KBr): 863, 812, 758/cm (γ -CH).

$C_{20}H_8Cl_4$ (390.1) Ber. C 61.57 H 2.07 Cl 36.36 Gef. C 61.51 H 2.03 Cl 36.51

1'.2'.3'.4'.3.4.5.8.9.10-Decahydro-1.2-benzpyren (VI)**): In eine siedende Lösung von 20.0 g 1.2-Benzpyren in 600 ccm Amylalkohol werden während 5 Stdn. Natriumstücke eingetragen. Anschließend verdünnt man die Reaktionslösung mit 400 ccm Methanol und 100 ccm verd. Salzsäure. Das ausgefallene Produkt (1.7 g) wird einige Male aus Benzin (100—125°) umkristal-

*) Die Analysen wurden von ALFRED BERNHARDT, Mikroanalytisches Laboratorium im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr, ausgeführt. Alle Schmp. sind unkorrigiert und in evakuierten Kapillaren genommen.

***) *Anm. b. d. Korr. (eingegangen am 18. 11. 63)*: Unser Hydrierungsprodukt VI ist identisch (Schmp., UV-Spektrum) mit dem Decahydro-1.2-benzpyren, das man durch CLEMMENSEN-Reduktion von 1'-Keto-3.4.5.8.9.10.1'.2'.3'.4'-decahydro-1.2-benzpyren erhält (A. MCCALLUM, Thesis Glasgow 1963; E. CLAR, J. F. GUYE-VUILLEME, A. MCCALLUM und I. A. MCPHERSON, Tetrahedron [London], im Druck, eingegangen am 6. 5. 1963).

lisiert. *VI* bildet farblose Nadeln vom Schmp. 192–193°. Charakteristische IR-Banden (KBr): 2907, 2825 (ν CH₂), 812/cm (γ -CH).

C₂₀H₂₂ (262.4) Ber. C 91.55 H 8.45 Gef. C 91.34 H 8.49

Oxydation von 1.2-Benzpyren mit Chrom(III)-oxyd in Eisessig: Zu einer siedenden Lösung von 50 g 1.2-Benzpyren in 2000 ccm Eisessig wurden innerhalb von 30 Min. portionsweise 200 g Chrom(III)-oxyd gegeben. Anschließend wurde noch 3 Stdn. rückgekocht. Die heiße Lösung verdünnte man mit 2000 ccm Wasser und saugte das Reaktionsprodukt (Prod. A, 16 g) ab. Die Mutterlösung wurde mit weiteren 5000 ccm Wasser und 400 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und das dann ausgeschiedene Produkt (Prod. B, 3,8 g) abgesaugt. Produkt A extrahierte man erschöpfend mit 5-proz. Kallilauge; die nach Ansäuern der alkalischen Extraktionslösung erhaltene Säure (4 g) gab bei der Decarboxylierung mit Natronkalk bei 400° etwas *Phenanthren*, das durch Schmp., Misch-Schmp. (keine Depression), UV- und IR-Spektrum identifiziert wurde. Aus dem Rückstand der Alkaliextraktion wurden mit siedendem Eisessig 2.4 g eines uneinheitlichen Produkts isoliert, bei dem es sich offenbar um ein Gemisch von Chinonen handelt. — Produkt B wurde wie oben decarboxyliert und lieferte neben etwas *Phenanthren* vor allem *Triphenylen*, das durch sein UV-Spektrum und das besonders charakteristische Phosphoreszenzspektrum⁷⁾ identifiziert wurde.

3.4-Benzpyren

5-Brom-3.4-benzpyren (VII): Zu einer Lösung von 5.0 g 3.4-Benzpyren in 40 ccm Pyridin wird eine Lösung von 3.8 g *Brom* in 40 ccm Pyridin gegeben und das Ganze 2 Min. auf 80–90° erhitzt. Anschließend kühlt man rasch ab. Das auskristallisierende *VII* (5.1 g, 75% d. Th.) erhält man aus Xylol in gelben Kristallen, die bei 213–214° schmelzen und sich mit rotvioletter Farbe in konz. Schwefelsäure lösen. Charakteristische IR-Banden (KBr): 1309, 1250, 1183, 952, 903, 837, 822, 806, 784, 750, 685/cm. 5-Chlor-3.4-benzpyren⁵⁾ (Schmp. 207°; Lit.-Schmp. 210°) hat Banden mit *VII* vergleichbarer rel. Intensität bei 1316, 1244, 1183, 1000, 913, 837, 821, 806, 793, 758, 685/cm.

C₂₀H₁₁Br (331.2) Ber. C 72.52 H 3.35 Br 24.13 Gef. C 72.58 H 3.41 Br 24.43

Hexabrom-Verbindung des 3.4-Benzpyrens: Zu einer Lösung von 9.40 g *Brom* in 6 ccm Chlorbenzol wird unter Eiskühlung eine Lösung von 0.50 g 3.4-Benzpyren in 16 ccm Chlorbenzol schnell zugetropt. Anschließend läßt man unter Rühren noch 10 Min. reagieren, saugt das auskristallisierte Produkt ab und wäscht mit Chlorbenzol, Benzol und Äther; 0.56 g (40% d. Th.) gelbes kristallines Pulver, Schmp. 316–318° (Zers.).

C₂₀H₈Br₆ (727.7) Ber. C 33.00 H 1.11 Br 65.89 Gef. C 32.55 H 1.28 Br 65.86

Kurzes Erhitzen der Verbindung in Trichlorbenzol liefert ein unscharf schmelzendes Produkt, das nach dem UV-Spektrum vor allem 5.8.10-Trichlor-3.4-benzpyren (*VIII*) enthält.

5.8.10-Trichlor-3.4-benzpyren-1.2.6.7-tetrachlorid (IX): In eine Lösung von 1.0 g 3.4-Benzpyren in 20 ccm Trichlorbenzol wird bei Raumtemperatur mehrere Stunden lang *Chlor* eingeleitet. Das zunächst gebildete 5.8.10-Trichlor-benzpyren geht dabei allmählich wieder in Lösung. Nach einiger Zeit beginnt *IX* auszukristallisieren; 0.5 g (26% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 258–259°.

C₂₀H₉Cl₇ (497.5) Ber. Cl 48.89 Gef. Cl 49.12

1.00 g *IX* wurde in 20 ccm Trichlorbenzol und 5 ccm Piperidin 1 Stde. rückfließend zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen kristallisierten 0.31 g (45% d. Th.) Produkt, das nach Schmp., UV-Spektrum und Chlor-Bestimmung (Cl gef. 31.40%) ca. 90-proz. 5.8.10-Trichlor-3.4-benzpyren⁸⁾ ist.

⁷⁾ E. CLAR und M. ZANDER, Chem. Ber. 89, 749 [1956].

⁸⁾ J. W. COOK, R. S. LUDWICZAK und R. SCHOENTAL, J. chem. Soc. [London] 1950, 1112.