

Horst Kessler und Wolfgang Rundel

Nachweis innermolekularer Beweglichkeit durch NMR-Spektroskopie, VI¹⁾

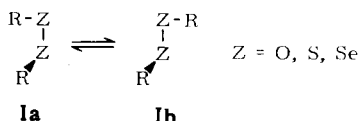
Konformation und gehinderte Rotation in Disulfiden und Diseleniden

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 29. April 1968)

Geegnet substituierte aromatische Disulfide und Diselenide geben temperaturabhängige NMR-Spektren. In bis(-2.6-diäthyl- und -diisopropyl)-substituierten Diphenyldisulfiden läßt sich die Rotationshinderung um die Aryl-Schwefel-Bindung nachweisen. Bei bis-2.6-di-tert.-butylierten Diphenyldisulfiden ist außerdem die Rotation um die S—S-Bindung gehindert. Die Aktivierungsenthalpien für beide Prozesse werden angegeben. — Bei *ortho*-mono-tert.-butyl-substituierten Diphenyldisulfiden kann man auf Grund der chemischen Verschiebungen bevorzugte Konformationen nachweisen.

Peroxide, Disulfide und Diselenide existieren in den beiden nichtebenen, enantiomeren Vorzugskonformationen **Ia** und **Ib**²⁾.



Die Angaben über die Energiebarriere zwischen beiden Antipoden schwanken für Disulfide verschiedener Typen von 2 bis 13 kcal/Mol²⁾. Die Einführung geeigneter CX₂Y-Gruppierungen in solche Moleküle sollte über das Phänomen der magnetischen Nichtäquivalenz (MNE) beider X-Gruppen die NMR-spektrometrische Bestimmung dieser Energiebarriere erlauben³⁾.

I. Aliphatische Disulfide

Die NMR-Messungen von Diisopropyl-, Diäthyl- und Dibenzyl-disulfid als Typen solcher CX₂Y-substituierter Disulfide ergaben jedoch bis -95° keine Temperaturabhängigkeit der Spektren. Nun ist das Ausbleiben der magnetischen Nichtäquivalenz kein hinreichendes Kriterium für das Fehlen eines chiralen Molekülrestes (gesehen

¹⁾ V. Mittel.: H. Kessler, A. Rieker und W. Rundel, Chem. Commun. 1968, 475.

²⁾ L. Pauling, Nature of the Chemical Bond, S. 134/135, Cornell University Press, Ithaka, New York 1960; D. W. Scott et al., J. Amer. chem. Soc. 72, 2424 (1950); 74, 2478 (1952); 80, 3547 (1958); G. Claeson, G. M. Androes und M. Calvin, J. Amer. chem. Soc. 82, 4428 (1960).

³⁾ H. Kessler, Tetrahedron [London] 24, 1857 (1968), und dort zitierte Literatur.

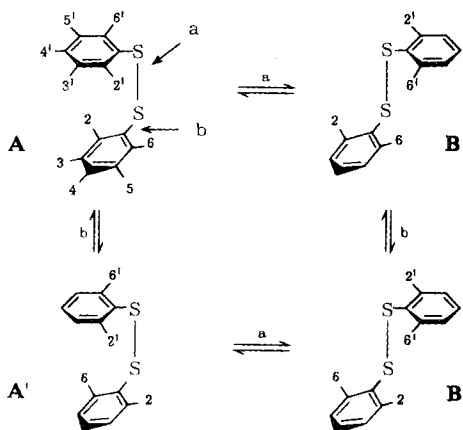
aus der Richtung einer CX_2Y -Gruppe⁴⁾. Angesichts der strukturellen Verschiedenheit der untersuchten Verbindungen ist eine rein zufällige Äquivalenz jedoch unwahrscheinlich. Daher ist die Annahme sinnvoll, daß die Aufspaltungstemperatur bei den bisherigen Experimenten nicht erreicht wurde. Nimmt man eine Tieftemperatur-Aufspaltung von nur einigen Hz an, so würde sich damit eine maximale Energiebarriere von $\Delta G_{95}^{\ddagger} < 9.7$ kcal/Mol für diese aliphatischen Disulfide ergeben, die bei größerer Aufspaltung noch niedriger wäre.

II. Aromatische Disulfide

Im Gegensatz zu obigen aliphatischen Disulfiden zeigen Bis-[2.6-di-R-phenyl]-disulfide temperaturabhängige NMR-Spektren, wenn die Substituenten $R = C_2H_5$, iso- C_3H_7 und t- C_4H_9 sind. Zum besseren Verständnis des folgenden seien Konformationsbetrachtungen vorangestellt:

a) Konformationsbetrachtungen und Effekte auf die NMR-Spektren

Nach Dreiding- oder Kalotten-Modellen können aromatische Disulfide in den Konformationen **A**, **A'**, **B** und **B'** vorliegen, wenn man einen Interplanarwinkel („Diederwinkel⁶⁾) von ca. 90° an der Disulfidbrücke annimmt⁵⁾.



Es kann nun die Rotation um die S—S-Bindung **a** und/oder um die S-Aryl-Bindung **b** gehindert sein. Die NMR-Spektren werden davon wie folgt beeinflusst:

α) Rotation um die S—S-Bindung **a** gehindert, Rotation um die S-Aryl-Bindung **b** „frei“⁶⁾: Die Seiten 2 und 6 sind äquivalent. Einzelne Protonen, Methylgruppen und tert.-Butylgruppen (sogenannte „einfache“ Gruppen) in 2- und 6- bzw. 3- und 5-Stellung geben jeweils nur *ein* Signal. Stehen in diesen Positionen, beispielsweise in 2

⁴⁾ G. M. Whitesides, J. J. Grocki, D. Holz, H. Steinberg und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **87**, 1058 (1965); K. Kondo und K. Mislow, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 1325; M. van Gorkom und G. E. Hall, Quart. Rev. (chem. Soc., London) **22**, 14 (1968).

⁵⁾ Es wurde nur die Rotation einer S-Aryl-Bindung betrachtet. Berücksichtigt man auch die zweite, so erhält man 8 Konformere; zum Verständnis der NMR-Phänomene reichen jedoch die 4 gezeichneten aus.

⁶⁾ d. h. häufig im Sinne der NMR-Zeit-Skala; vgl. I. c.¹⁰⁾

und 6, CX₂Y-Gruppen (CH₂CH₃, CH(CH₃)₂ usw.), so werden die beiden X innerhalb einer Gruppe „diastereotop“⁷⁾, denn A (A') und B (B') sind optische Antipoden (siehe **1a** und **1b**). Im NMR-Spektrum kann deshalb magnetische Nichtäquivalenz (MNE) für X gefunden werden.

β) Rotation um die S-Aryl-Bindung b gehindert, Rotation um die S—S-Bindung a „frei“: Für „einfache“ Gruppen (H, CH₃, t-C₄H₉) sind die Stellungen 2 und 6 bzw. 3 und 5 äquivalent. Bei CX₂Y-Gruppen in diesen Positionen ist jedoch wie unter α) MNE zu erwarten. Die Verhältnisse entsprechen dann völlig den bei achiralen Amiden und Chinonanilen gefundenen³⁾; die allgemeine Theorie dieser Erscheinung ist bereits ausführlich dargelegt³⁾.

γ) Rotation um a und b gehindert: Die Signale „einfacher“ Gruppen, wie H, CH₃, t-C₄H₉ usw., in 2- und 6- bzw. 3- und 5-Stellung werden verdoppelt; diejenigen von CX₂Y-Gruppen zeigen hohe Multiplizität.

δ) „Schnelle“⁸⁾ Inversion am Schwefel, Rotation a und b gehindert: Die Inversion (Umklappen) eines Phenylringes entspricht einer gleichzeitigen Rotation um a und b⁹⁾. Für „einfache“ Substituenten sind bei schneller Inversion die Stellungen 2 und 6 bzw. 3 und 5 wieder äquivalent. Für CX₂Y-Gruppen in diesen Stellungen müßte man MNE erwarten. Bereits eine freie Rotation (a oder b) würde bei schneller Inversion MNE ausschließen.

b) Ergebnisse an 2.6-di-tert.-butylierten Disulfiden

Alle untersuchten 2.6-di-tert.-butylierten Disulfide weisen im NMR-Spektrum bei tiefer Temperatur eine Verdoppelung der Banden für die *o*-ständigen Substituenten auf (Abbild. 1). Ebenso erscheinen die Signale der zum Schwefel *m*-ständigen Protonen als AB-Spektraltyp; die Größe von $J_{AB} = 2$ Hz ist typisch für eine *meta*-Kopplung. Als Beispiel zeigt Abbild. 1 das Spektrum von Bis-[2.4.6-tri-tert.-butylphenyl]-disulfid (**4**).

Die nach bekannten Methoden¹⁰⁾ aus den Spektren ermittelten freien Aktivierungsenthalpien ΔG_c^\ddagger sind in Tab. 1 aufgeführt. Es zeigt sich, daß der *p*-ständige Substituent nur einen geringen Einfluß auf ΔG_c^\ddagger hat. Im Falle der Verbindung **1** wurde aus den Kurvenformen bei verschiedenen Temperaturen unter Berücksichtigung der Eigenbreite¹¹⁾ auch die Aktivierungsenergie E_a zu 13.1 ± 1.0 kcal/Mol bestimmt.

Die beobachteten Temperatureffekte lassen sich nur durch die Annahme gehinderter Rotation um a und b (s. S. 3351) erklären; im Tieftemperaturbereich liegt somit der oben besprochene Fall γ) vor. Ob die Koaleszenz auf die auftauende Rotation a oder b

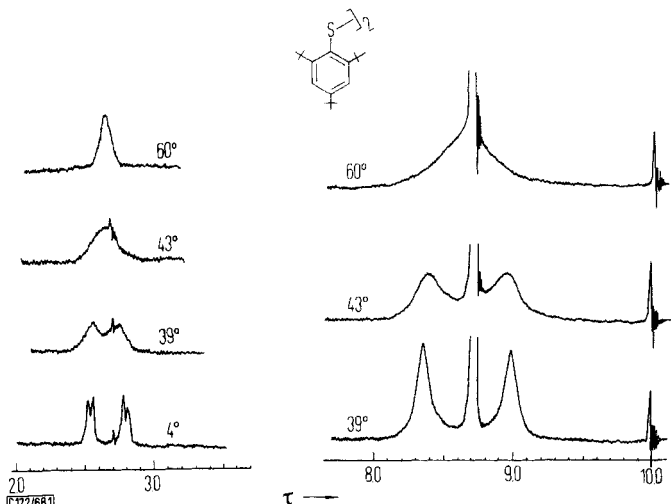
⁷⁾ J. Shvo, E. C. Taylor, K. Mislow und M. Raban, J. Amer. chem. Soc. **89**, 4910 (1967).

⁸⁾ Im Sinne der NMR-Zeit-Skala. Bei α)–γ) wird eine „eingefrorene“ Inversion vorausgesetzt.

⁹⁾ Würde also beispielsweise beim Umklappen des unteren Ringes von A zu B' führen (vgl. Schema).

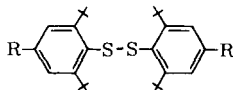
¹⁰⁾ J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Bd. 1, S. 481ff, Pergamon Press 1965.

¹¹⁾ H. G. Schmid, H. Friebolin, S. Kabuss und R. Mecke, Spectrochim. Acta [London] **22**, 623 (1966).

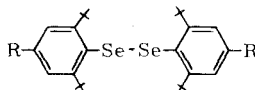


Abbild. 1. NMR-Spektrum von Bis-[2.4.6-tri-tert.-butyl-phenyl]-disulfid (4)

Tab. 1. Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren von Bis-[2.6-di-tert.-butyl-4-R-phenyl]-disulfiden (1-4) und dem -diselenid 5a)



1-4



5

Nr.	R	Aromat. Protonen			tert.-Butylgruppen		
		$\Delta\nu$ [Hz]	T_c [°C]	ΔG_c^\ddagger b,c) [kcal/Mol]	$\Delta\nu$ [Hz]	T_c [°C]	ΔG_c^\ddagger b) [kcal/Mol]
1	H	d)	d)	d)	39.0	39	15.5
2	CH ₃	14.0	31	15.7	37.8	39	15.5
3	N(CH ₃) ₂	8.0	18	15.2	35.0	37	15.5
4	C(CH ₃) ₃	14.8	40	16.2	39.0	54	16.3
5	C(CH ₃) ₃	12.3	-31	12.5	36.2	-19	12.6

a) 0.3 molar in CDCl₃; $\Delta\nu$ = Tieftemperaturaufspaltung; T_c = Koaleszenztemperatur.

b) ΔG_c^\ddagger wurde nach der Eyring-Gleichung berechnet¹⁰⁾. Dabei wurde $k = \frac{1}{\tau} = \frac{\pi\Delta\nu}{V_2} = \frac{\pi\Delta\nu}{V_2}$ bei der Koaleszenztemperatur gesetzt, was für ein „Auftauen“ der Rotation um die S-S-Bindung a gilt. Ein „Auftauen“ von b führt nur zum Austausch der Hälfte der im Molekül vorhandenen Gruppen; es gilt dann $k = \frac{1}{2\tau} = \frac{\pi\Delta\nu}{2V_2}$

c) Die Kopplung der *m*-Protonen wurde durch die Gleichung $k = \frac{\pi}{V_2} (\Delta\nu^2 + 6J^2)^{1/2}$ berücksichtigt¹²⁾.

d) Die Änderung des Spektraltyps ABC in A₂B wurde nicht ausgewertet.

zurückzuführen ist, läßt sich an Hand der tert.-butylierten Verbindungen allein nicht entscheiden. Modellbetrachtungen zufolge sollte jedoch, auch bei Berücksichtigung der durch Elektronenpaarabstoßung verursachten und am Modell nicht direkt sicht-

12) R. J. Kurland, M. B. Rubin und W. B. Wise, J. chem. Physics **40**, 2426 (1964).

baren Rotationsbehinderung um die S—S-Bindung, die Rotation um diese Bindung bevorzugt eintreten. Die ΔG_c^\ddagger -Werte gelten dann für die sterisch gehinderte Racemisierung an der Disulfidbindung.

Eine Inversion am Schwefel (Fall δ) halten wir für weniger wahrscheinlich. Gegen einen solchen Mechanismus spricht nämlich der Vergleich mit den Beobachtungen bei Diarylsulfiden¹³⁾, bei denen die Inversion „langsam“ zu sein scheint. In den Disulfiden sollte durch den zweiten Schwefel die pyramidale Anordnung gegenüber der bei der Inversion zu durchlaufenden ebenen Anordnung stabilisiert sein. Für die stabilisierende Wirkung elektronegativer Substituenten auf die pyramidale Struktur eines Stickstoffatoms gibt es zahlreiche Beispiele¹³⁾. Auch die Inversion am doppelt gebundenen Stickstoffatom wird durch elektronegative Substituenten erschwert¹⁴⁾. Die optische Stabilität von Sulfoniumsalzen steht ebenfalls damit im Einklang¹⁵⁾.

Die Spektren von Bis-[2.6-dimethyl-phenyl]-disulfid (6) und Diphenyldisulfid sind bis zu den erreichbaren Temperaturen (-100° bei 60 MHz) temperaturunabhängig. Die sperrigen tert.-Butylgruppen sind also zur Rotationshinderung notwendig. Jüngst wurde ein ähnlicher Effekt beim hexa-tert.-butylierten Benzil gefunden¹⁶⁾. Wahrscheinlich liegen bei dieser Verbindung ähnliche Konformationen wie bei den Disulfiden vor. Für Diaryldiselenide dürfte Ähnliches gelten wie für die Disulfide. Bei der einzigen gemessenen Verbindung, dem Bis-[2.4.6-tri-tert.-butyl-phenyl]-diselenid (5) ist die Rotationshinderung um a und b nicht so stark wie bei der entsprechenden Schwefelverbindung 4 (Tab. 1). Dieser Effekt ist auch zu erwarten, da sich bei der Selenverbindung infolge der größeren Bindungsabstände der sterische Effekt der o-tert.-Butylgruppen weniger stark bemerkbar machen kann.

c) Magnetische Nichtäquivalenz bei aromatischen Disulfiden

Die Methylsignale der o-ständigen Isopropylgruppen im NMR-Spektrum von Bis-[2.4.6-triisopropyl-phenyl]-disulfid (7) spalten unterhalb von -27° auf. Dies könnte wie bei den tert.-butylierten Verbindungen auf einem Einfrieren der Rotationen a und b beruhen (Fall γ). Es könnte sich aber auch um einen Fall von magnetischer Nichtäquivalenz der diastereotopen Methylgruppen (Fall α) oder β) handeln, um so mehr, als bis zu Temperaturen von -100° bei den Signalen der aromatischen m-Protonen und den Methingruppen der Isopropylreste keine Veränderung auftritt. Um hier eine Entscheidung treffen zu können, wurde auch das Spektrum des Bis-[2.6-diäthyl-phenyl]-disulfids (8) untersucht (Abbild. 2). Die Veränderung im CH_2 -Teil des Spektrums¹⁷⁾ von 8 beim Abkühlen unter -55° kann durch den Übergang des A_2X_3 -Spektrrentyps in einen ABX_3 -Typ gedeutet werden. Das nach erster Ordnung inter-

¹³⁾ S. J. Brois, J. Amer. chem. Soc. **90**, 508 (1968); F. A. L. Anet, R. D. Trepha und D. J. Cram, J. Amer. chem. Soc. **89**, 357 (1967); F. Lehn, Vortrag auf dem Symposium über magnetische Kern- und Elektronenresonanz vom 22.—23. Februar 1968 in Freiburg.

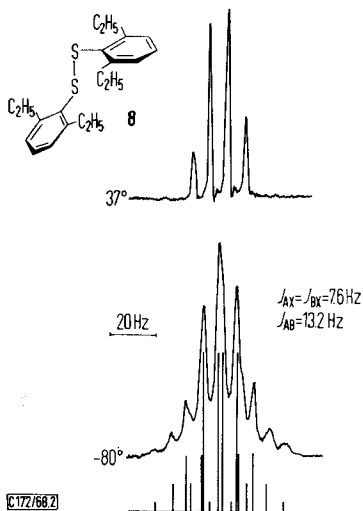
¹⁴⁾ D. Y. Curtin, E. J. Grubbs und C. G. McCarty, J. Amer. chem. Soc. **88**, 2775 (1966); A. Rieker und H. Kessler, Tetrahedron [London] **23**, 3723 (1967); D. Wurmb-Gerlich, D. Vögtle, A. Mannschreck und H. A. Staab, Liebigs Ann. Chem. **708**, 36 (1967); F. Vögtle, A. Mannschreck und H. A. Staab, ebenda **708**, 51 (1967).

¹⁵⁾ K. Kondo und K. Mislou, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 1325.

¹⁶⁾ D. Lauer und H. A. Staab, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 177.

¹⁷⁾ Die übrigen Banden im Spektrum sind temperaturunabhängig.

pretierte Spektrum¹⁸⁾ zeigt eine geminale AB-Kopplung von $(-)$ 13 Hz, deren Auftreten beweisend für die Nichtäquivalenz der „diastereotopen“ Protonen⁷⁾ der CH₂-Gruppe ist. Entsprechend sollte es sich auch in **7** um MNE handeln.



Abbild. 2. CH₂-Gruppe im Spektrum von Bis-[2.6-diäthyl-phenyl]-disulfid (**8**) bei 37° und -80° in CS₂

Nichtäquivalenz kann nach dem oben Gesagten (s. S. 3351ff) bei Rotationshinderung um a oder b auftreten. Modellbetrachtungen zufolge sollte auch hier die Rotation um die Benzol-Schwefel-Bindung b eine höhere Aktivierungsbarriere besitzen, so daß bei tiefer Temperatur wahrscheinlich der Fall β) vorliegt. Diese Erscheinung ist dem Effekt bei anderen 2.6-di-CX₂Y-substituierten Phenyl-Verbindungen^{1,3)} vergleichbar.

Aus den ungefähren Koaleszenztemperaturen ($T_c = -27^\circ$ für **7** und $T_c = -55^\circ$ für **8**) und den Tieftemperaturaufspaltungen ($\Delta\nu = 9.0$ Hz für **7** und $\Delta\nu = 3.5$ Hz für **8**) kann man die freien Aktivierungsenthalpien der Rotation um die Benzol-Schwefel-Bindung zu $\Delta G_{-27^\circ}^\ddagger = 12.8$ kcal/Mol für **7** und $\Delta G_{-55^\circ}^\ddagger = 11.7$ kcal/Mol für **8** abschätzen.

Die Rotation a ist in den Verbindungen **6**–**13** schnell im Sinne der NMR-Zeit-Skala.

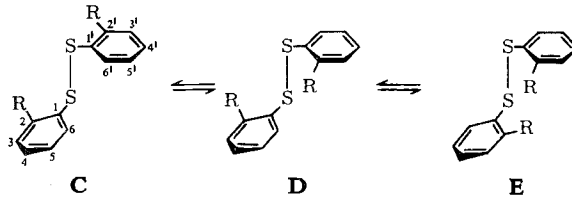
d) Konformationen substituierter Diphenyldisulfide

Die NMR-Spektren der *ortho*-mono-tert.-butyl-substituierten Diphenyldisulfide **9**–**11** und der Diphenyldisulfide **6**, **12** und **13** sind temperaturunabhängig. Aus dem Vergleich der chemischen Verschiebungen lassen sich jedoch bevorzugte Konformationen ableiten.

Steht nur eine tert.-Butylgruppe in *o*-Stellung zum Schwefel, so sind bei gehinderten Rotationen mehrere Konformationen C–E möglich, die sich energetisch unterscheiden.

¹⁸⁾ Eine detaillierte Spektrenanalyse war wegen der bei tiefer Temperatur geringen Auflösung nicht sinnvoll.

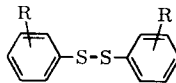
den. Am thermischen Gleichgewicht, das sich bei normalen Temperaturen sehr schnell einstellt, ist die energieärmere Konformation dann am stärksten beteiligt.



Die chemischen Verschiebungen der Reste R sind in C, D und E verschieden. So sollten die Signale von tert.-Butylgruppen in E beträchtlich nach hohem Feld gegenüber solchen in C verschoben sein; letztere sollte der Tieffeldbande im Spektrum *o*-di-tert.-butylierter Verbindungen (1–4) bei tiefer Temperatur entsprechen und umgekehrt.

Die Gegenüberstellung der Spektren von 9–11 und derjenigen von 1–4 (s. Tab. 2) ergibt eine bevorzugte Konformation C, die auch aus sterischen Gründen zu erwarten ist.

Tab. 2. NMR-Spektren substituierter Diphenyldisulfide^{a)} 1–4, 6–13



Nr.	Bis-[R-phenyl]-disulfid R =	chemische Verschiebung [τ]					$J_{3,5}$ [Hz]	Meßtemperatur [°C]
		2	3	4	5	6		
1	-2.6-di-tert.-butyl-	8.33	{ 2.4 bis 2.9 ^{b)} }			8.99	b)	0
2	-4-methyl-2.6-di-tert.-butyl-	8.35	2.77	7.72	3.01	8.99	c)	-35
3	-4-dimethylamino-2.6-di-tert.-butyl-	8.34	3.17	6.97	3.37	8.92	2.4	-35
4	-2.4.6-tri-tert.-butyl-	8.33	2.55	8.70	2.80	8.99	2.1	0
6	-2.6-dimethyl-	7.74	{ um 2.9 ^{b)} }			7.74	b)	37
7	-2.4.6-triisopropyl-	8.99 6.46	3.04	8.80 7.20	3.04	8.99 6.46	—	37
8	-2.6-diäthyl-	8.99 7.40	3.01	2.84	3.01	8.99 7.40	—	37
9	-2-tert.-butyl-	8.48	{ 2.1 bis 2.9 ^{b)} }				b)	37
10	-2.4-di-tert.-butyl-	8.48	2.54 ^{d)}	8.69	2.80 ^{d)}	2.31 ^{d)}	2.2	37
11	-2.5-di-tert.-butyl-	8.55	2.83 ^{e)}	2.98 ^{e)}	8.88	2.42 ^{e)}	2.0	37
12	-4-tert.-butyl-	2.5 bis 2.6 ^{b)}		8.70	2.5	bis 2.6 ^{b)}		37
13	-3-tert.-butyl-	b)	8.72	{ 2.3 bis 2.7 ^{b)} }			b)	37

a) ca. 0.3 molar in CDCl_3 , chemische Verschiebung in τ (± 0.03 ppm); Kopplungskonstanten J (± 0.3 Hz).

b) Nicht analysiert.

c) Wegen Kopplung mit Methylgruppe stark verbreitert.

d) $J_{ortho} = 8.4$; $J_{para} \leq 0.4$ Hz.

e) $J_{ortho} = 8.2$; J_{para} ca. 0.4 Hz.

Bei 11 beeinflusst die zweite tert.-Butylgruppe in 5-Stellung die Lage des Gleichgewichtes zuungunsten von C, so daß das Signal der *o*-ständigen tert.-Butylgruppe in 11 gegenüber 9 und 10 nach hohem Feld verschoben ist. Das Fehlen einer *o*-tert.-

Butylgruppe in **13** führt zu einer bevorzugten „*exo*“-Stellung der zum Schwefel m-ständigen tert.-Butylgruppe (5 in C) und damit zu einer Tieffeldverschiebung gegenüber **11**.

Herrn Professor Dr. *Eugen Müller* danken wir für großzügige Unterstützung dieser Versuche, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für Sachbeihilfen.

Beschreibung der Versuche

Die Darstellung der substituierten Diphenyldisulfide folgte entweder bekannten Vorschriften (Verbindungen **6**, **7**, **12**) oder ist a. a. O.¹⁹⁾ beschrieben.

Bis-[2.6-diäthyl-phenyl]-disulfid (**8**) wurde in Analogie zur entsprechenden Methylverbindung **6** über das 2.6-Diäthyl-thiophenol gewonnen. **8** stellt im Gegensatz zum kristallinen **6** ein gelbliches Öl vom Sdp._{0.05} 138° dar.

2.6-Diäthyl-thiophenol: Farbloses Öl vom Sdp.₁₂ 108–109.5°; *2.4-Dinitro-phenylthioäther*: Gelbe Nadeln vom Schmp. 80–80.5° (aus Äthanol).

C₁₆H₁₆N₂O₄S (332.3) Ber. C 57.83 H 4.85 S 9.65 Gef. C 57.70 H 4.95 S 9.39

Die *NMR-Messungen* wurden mit einem Varian A 60-Gerät vorgenommen. Die Temperaturregelung erfolgte durch das V 6040 Zusatzgerät. Die Kontrolle der jeweiligen Temperatureinstellung mit dem Methanol-Thermometer vor und nach jeder Messung ergab einen maximalen Fehler von ±2°. Letzterer bestimmt weitgehend den Fehler der $\Delta G_{\ddagger}^{\ddagger}$ -Berechnung (± 0.2 bis ± 0.3 kcal/Mol). Als Lösungsmittel diente im allgemeinen CDCl₃ (TMS als innerer Standard). Die Tieftemperaturmessungen von **7** und **8** erfolgten in CS₂; ebenfalls diejenigen der aliphatischen Disulfide.

¹⁹⁾ *W. Rundel*, Chem. Ber. **101**, 2956 (1968).