

Rudolf Criegee und Rolf Huber

2.3.5.6-Tetrabrom-1.4-dimethyl-Dewar-Benzol

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe

(Eingegangen am 21. Januar 1970)

■
1.2.3.4-Tetrabrom-3.4-dimethyl-cyclobuten-(1) (**3**), auf zwei Wegen gewonnen, ergab bei der Enthalo-genierung drei isomere Tetrabrom-tetramethyl-tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octadiene. Das Ozonid **9** eines der Isomeren lieferte beim photolytischen *Storr*-Abbau die Titelsubstanz **10**, die sich bei 90° mit ca. zwei Stunden Halbwertszeit zu Tetrabrom-*p*-xylol (**11**) isomerisierte.

2,3,5,6-Tetrabromo-1,4-dimethyl Dewar benzene

1,2,3,4-Tetrabromo-3,4-dimethylcyclobut-1-ene (**3**), prepared in two ways, by elimination of halogen gave three isomeric tetrabromo-tetramethyl-tricyclo[4,2,0,0^{2,5}]octadienes. By photolysis the ozonide **9** of one of the isomers is degraded to the title compound **10**, which rearranges at 90° to tetrabromo-*p*-xylene (**11**) with a half life time of about two hours.

■
Vor kurzem¹⁾ berichteten wir über die Darstellung eines Tetrachlor-dimethyl-Dewar-Benzols. Auf einem ähnlichen Weg bereiteten wir nun eine entsprechende Tetrabromverbindung, allerdings mit anderer Verteilung der Substituenten.

Als Ausgangsverbindung diente das noch unbekannte 1.2.3.4-Tetrabrom-3.4-dimethyl-cyclobuten-(1) (**3**). Zu dessen Darstellung wurde Hexadiin-(1.5) mit Hypobromit in 1.6-Dibrom-hexadiin-(1.5) (**1**) übergeführt und dieses analog zu den Arbeiten von *Huntsman*²⁾ bei 500° pyrolysiert. In nur sehr geringer Ausbeute ließ sich das empfindliche Dibrom-trien **2** isolieren, das leicht zwei Moleküle HBr zu **3** addierte. Die Ausbeute an **3** steigt erheblich, wenn man auf die Reindarstellung von **2** verzichtet.

Bequemer erwies sich die Umsetzung von 3.3.4.4-Tetrafluor-1.2-dimethyl-cyclobuten-(1) (**5**)³⁾ mit AlBr₃ nach dem Vorbild von *Solomon, Dee* und *Schults*⁴⁾. An Stelle des erwarteten Isomeren **6** bildete sich, formal unter zweifacher Allylverschiebung, das erwünschte Tetrabromid **3**.

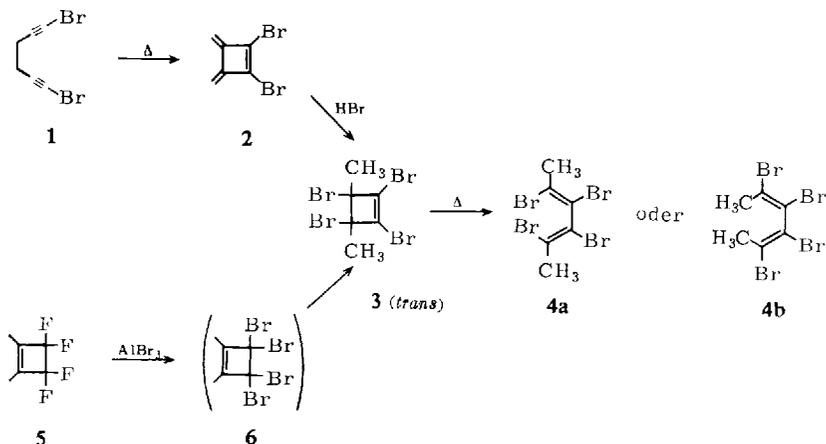
Ob **6** wirklich Zwischenprodukt zu **3** ist, erscheint fraglich. Vielmehr werden schon intermediäre Cyclobutenyl-Carbonium-Ionen die neu eintretenden Brom-Anionen möglichst entfernt von den vorhandenen Bromatomen aufnehmen.

¹⁾ R. Criegee und R. Huber, *Angew. Chem.* **81**, 749 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 759 (1969).

²⁾ W. D. Huntsman und H. J. Wristers, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 3308 (1963); W. D. Huntsman, A. De Boer und M. H. Woosley, ebenda **88**, 5846 (1966); vgl. R. Criegee, W. Eberius und H. A. Brune, *Chem. Ber.* **101**, 94 (1968).

³⁾ A. T. Blomquist und P. P. Nicholas, *J. org. Chemistry* **32**, 863 (1967).

⁴⁾ W. C. Solomon, L. A. Dee und D. W. Schults, *J. org. Chemistry* **31**, 1551 (1966).



Die Formulierung des Tetrabromids entsprechend **3** gründet sich vor allem auf die Lage der $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ -Bande im IR-Spektrum. Ein größeres Versuchsmaterial^{1,5)} zeigt, daß Cyclobutene mit zwei an der Doppelbindung befindlichen Halogenatomen bei etwa 1590–1630/cm, solche mit einer Methylgruppe und einem Halogenatom bei etwa 1650/cm und solche mit zwei Methylgruppen bei 1675–1690/cm absorbieren. Im NMR-Spektrum von **3** bilden die beiden Methylgruppen ein scharfes Singulett bei $\tau = 7.88$ ppm, dessen tiefe Lage auf den Einfluß der vier Bromatome zurückzuführen ist.

Wahrscheinlich handelt es sich bei **3** um die *trans*-Verbindung. Die bei 150° vorgenommene Valenzisomerisierung führt nämlich zu einem 2.3.4.5-Tetrabrom-hexadien-(2.4), das wegen des scharfen Methylgruppen-Singulett (bei $\tau = 7.68$ ppm) eine symmetrische Struktur **4a** mit *trans.trans*- oder **4b** mit *cis.cis*-Doppelbindungen besitzen sollte. Durch Konrotation können **4a** oder **4b** aber nur aus *trans*-**3** entstehen^{5a)}.

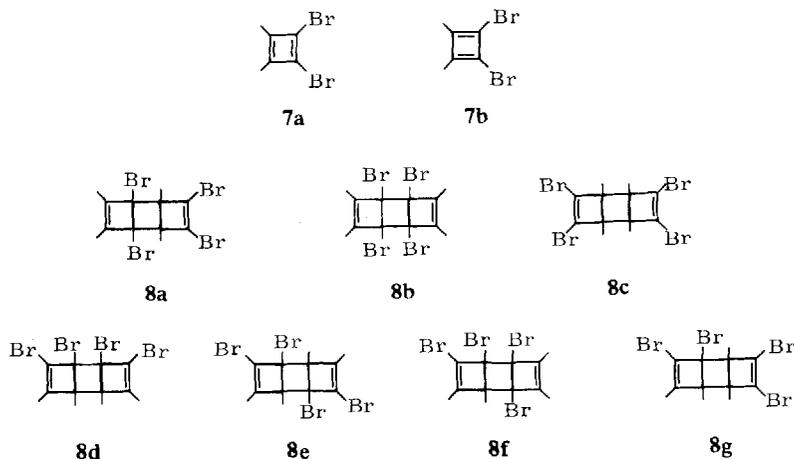
Das Tetrabromid **3** verliert bei der Behandlung mit Lithiumamalgam zwei Bromatome und liefert in 95proz. Ausbeute ein Gemisch etwa gleicher Teile von drei $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Br}_4$ -Isomeren. Unter der wahrscheinlichen Annahme, daß sich ähnlich der Reaktion bei Dichlor-tetramethyl-⁶⁾ und Dichlor-dimethyl-cyclobutenen²⁾ zunächst ein Dibrom-cyclobutadien (**7a** und/oder **7b**) und daraus durch Diels-Alder-Reaktionen Derivate des *syn*-Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octadiens-(3.7) bilden, hat man mit insgesamt sieben möglichen isomeren Tetrabrom-tetramethyl-Verbindungen (**8a**–**8g**) zu rechnen.

Das erhaltene Gemisch zeigt auf der Dünnschichtplatte drei Komponenten, A, B und C an, die sich aber präparativ nicht wirksam trennen ließen. Das NMR-Spektrum enthält sieben Singulett (mit 1–7 bezeichnet: Abbild.), davon fünf im Bereich

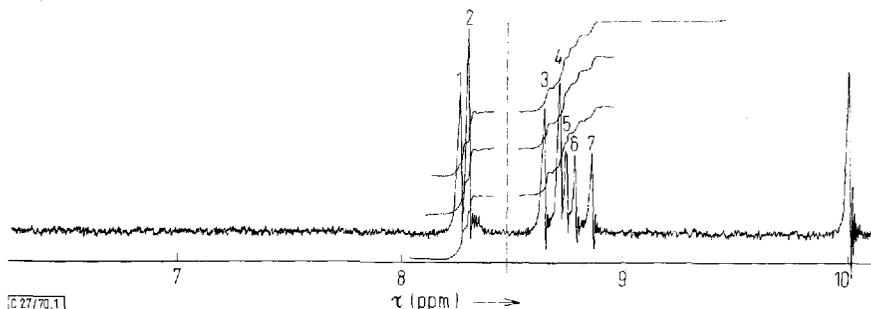
⁵⁾ R. Criegee und R. Huber, Chem. Ber. **103**, 1862 (1970), nachstehend; K. V. Scherer und T. J. Meyers, J. Amer. chem. Soc. **90**, 6253 (1968).

^{5a)} **4** ist auf Grund seines Schmp. (62–63°) und seiner Spektren verschieden von dem aus Hexadiin-(2.4) durch Bromaddition erhaltenen Tetrabromid vom Schmp. 45–46°; G. Griner, Ann. Chimie (6) **26**, 358 (1892); Yu. J. Porfir'eva, E. S. Turbanova und A. A. Petrov, J. gen. Chemistry USSR **34**, 4026 (1964), C. A. **62**, 8994 (1964).

⁶⁾ R. Criegee und G. Louis, Chem. Ber. **90**, 417 (1957).



oberhalb $\tau = 8.6$ ppm und somit Methylgruppen an gesättigten C-Atomen zukommend, zwei zwischen $\tau = 8.2$ und 8.3 ppm, demnach herrührend von Methylgruppen an Doppelbindungen.



NMR-Spektrum des Gemisches aus A, B und C in CCl_4 , TMS als innerer Standard

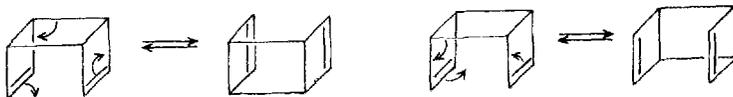
Bei der Behandlung mit Ozon ergibt das Gemisch ein einheitliches Ozonid, das sich — wie unten zu zeigen — von dem Isomeren **8a** ableitet. Offenbar ist **8a** das einzige der drei Isomeren, in dem eine nur durch Methylgruppen substituierte und daher durch Ozon leicht angreifbare Doppelbindung vorliegt.

Das auf diesem Wege von A \equiv **8a** befreite Gemisch von B und C enthält im NMR-Spektrum nur noch die unveränderten Signale 1, 3, 5, 6 und 7 sowie ein stark verkleinertes Signal 2. **8a** hat also das Signal 4 und einen Teil des Signals 2 verursacht. Die Signale 1 und 3 müssen wegen gleicher Intensität *einem* Isomeren (B) zukommen. In Frage kommen dafür nur die Formeln **8e** und — wegen der Häufung benachbarter Bromatome weniger wahrscheinlich — **8d**. Für C bleiben die etwa gleich starken Singulets 2, 5, 6 und 7 übrig. Die einzige Formel mit vier verschiedenen Methylgruppen, darunter eine an einer Doppelbindung, ist aber **8g**.

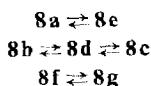
Beim Erhitzen des Gemisches von A, B und C auf 135° vereinfacht sich das NMR-Spektrum zusehends. Man isoliert aus einem solchen Ansatz in 60–70proz. Aus-

beute das reine Isomere B. Dessen Menge ist mindestens die doppelte der ursprünglich vorhanden gewesenen. Es muß sich also A oder/und C thermisch in B umgelagert haben.

Für eine thermische Umlagerung von Tricyclo[4.2.0.0²⁻⁵]octadienen unter relativ milden Bedingungen kommt in erster Linie eine *Cope*-Umlagerung in Frage. Eine solche wäre beim Stammkörper oder beim Vorhandensein acht gleicher Substituenten „degeneriert“, weil Ausgangs- und Endprodukte gleich wären.



Sind aber verschiedene Substituenten (wie bei **8**) vorhanden, so müssen diese im Ausgangs- und Endprodukt verschiedene Positionen einnehmen. Für den Fall der Tetrabrom-tetramethyl-Derivate ergeben sich folgende Korrelationen:



Auf Grund des NMR-Spektrums kamen für B die Formeln **8e** und **8d** in Frage. Nur die erstere davon kann thermisch aus **8a** \equiv A entstanden sein und muß daher zutreffen.

C scheint sich beim Erhitzen nicht umzulagern, sondern zu zersetzen. Daß das Gleichgewicht A \rightleftharpoons B ganz auf Seiten von B liegt, könnte an der ungünstigen Wechselwirkung der beiden Brückenkopf-Bromatome in A \equiv **8a** liegen.

Die Tabelle zeigt die Zuteilungen und die wichtigsten spektralen Daten der drei Isomeren:

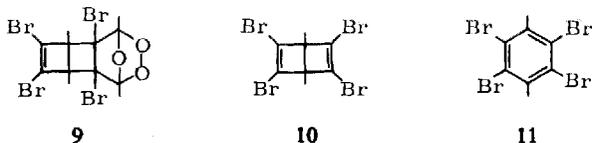
Spektren der drei isomeren Tetrabrom-tetramethyl-tricyclo[4.2.0.0²⁻⁵]octadiene-(3.7)

	NMR in CCl ₄ , durchweg Singulett	IR (CCl ₄) $\nu_{C=C}$	UV (Äther)
A \equiv 8a	τ 8.70 ppm 8.29	1676/cm 1590/cm	Endabsorption
B \equiv 8e	8.64 8.25	1646/cm	Schulter bei 240 nm ($\epsilon = 4800$)
C \equiv 8g	8.85 8.77 8.72 8.29	1646/cm 1590/cm	Endabsorption

Das aus dem Isomerengemisch erhaltene einheitliche Ozonid zeigt zwei gleichstarke NMR-Singulett bei $\tau = 8.70$ und 8.37 ppm sowie im IR-Spektrum die für die dibromsubstituierte Cyclobutendoppelbindung charakteristische Absorption bei $1602/\text{cm}$, was mit der Formulierung **9** im Einklang steht. Während bei der Belichtung von **9** nach *Story*⁷⁾ in Äther oder Pentan außer Acetanhydrid nur Tetrabrom-*p*-xylof

⁷⁾ P. R. Story, W. H. Morrison, T. K. Hall, J. C. Farine und C. E. Bishop, Tetrahedron Letters [London] 1968, 3291.

(11) entstand, führte die Photolyse in CCl_4 glatt zu 2.3.5.6-Tetrabrom-1.4-dimethyl-Dewar-Benzol (10). Die schön kristallisierte Substanz gibt ein NMR-Singulett bei $\tau = 8.67$ ppm, zeigt im IR-Spektrum eine Doppelbindungsbande bei $1592/\text{cm}$ und bemerkenswerterweise im UV-Spektrum ein Maximum bei 240 nm ($\epsilon = 5200$), das wohl durch Homokonjugation der halogenhaltigen Doppelbindung mit einer zweiten nahegelegenen (hier ebenfalls halogenhaltigen) Doppelbindung verursacht wird. Weitere Beispiele für solche UV-Maxima finden sich in l. c.¹⁾ und 5).



Die Valenzisomerisierung $10 \rightarrow 11$ läßt sich NMR-spektroskopisch leicht messen, da sich dabei das Methylgruppensignal von $\tau = 8.67$ nach $\tau = 7.22$ ppm verschiebt. Man findet eine Halbwertszeit von 2.3 Stdn. bei 90° . Die Substanz gleicht also in ihrer Beständigkeit etwa dem Tetramethyl-phthalsäure-dimethylester⁸⁾, steht aber erheblich unter dem Hexamethyl-Dewar-Benzol⁹⁾.

Der eine von uns (R. H.) dankt der *Volkswagenstiftung* für ein einjähriges Stipendium.

Beschreibung der Versuche¹⁰⁾

Die IR-Spektren wurden mit dem Beckman IR-8-Gitterspektrometer, die UV-Spektren mit einem Beckman DK-2-Gerät und die NMR-Spektren mit einem Varian A-60-Spektrometer (innerer Standard TMS) aufgenommen.

1.6-Dibrom-hexadiin-(1.5) (1): Zu einer aus 180 g *Kaliumhydroxid*, 800 g Eis und 26 ccm *Brom* bereiteten *Hypobromit*-Lösung läßt man unter starkem Rühren langsam 10.0 g *Hexadiin-(1.5)*¹¹⁾ tropfen. Nach einer weiteren halben Stde. bringt man auf Raumtemp. und extrahiert dreimal mit je 250 ccm Äther. Man filtriert die getrocknete Ätherlösung über eine kurze Al_2O_3 -Säule und erhält nach Abziehen des Äthers eine bald erstarrende Masse. Aus Methanol oder Aceton schöne Balken vom Schmp. $59--60^\circ$. Ausb. 98 %.

$\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ (235.9) Ber. C 30.54 H 1.71 Br 67.75 Gef. C 30.45 H 1.83 Br 67.86

IR (CCl_4): $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 2223/ cm .

NMR (CCl_4): $\tau = 7.56$ ppm (s).

Beim Umgang mit 1 ist *Vorsicht* notwendig: Über 80° erfolgt explosionsartige Zersetzung; Einatmen der Dämpfe verursacht Kopfschmerzen und Müdigkeit.

1.2-Dibrom-3.4-dimethylen-cyclobuten-(1) (2): Man läßt 20 g 1 in 50 ccm Toluol im Stickstoffstrom sehr langsam über ein auf 250° erwärmtes 15 cm langes Vorwärmrohr in ein senkrechtes auf 500° geheiztes und mit Raschig-Ringen gefülltes Pyrexrohr von 50 cm Länge und 1.5 cm Durchmesser tropfen, das mit drei hintereinander geschalteten Kühlfallen von -78° verbunden ist. Das Pyrolyserohr muß wegen Verstopfens mit Ruß evtl. einmal ausge-

⁸⁾ R. Criegee und F. Zanker, Chem. Ber. **98**, 3838 (1965).

⁹⁾ J. F. M. Oth, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **87**, 1185 (1968).

¹⁰⁾ Nähere Einzelheiten: Dissertat. R. Huber, Univ. Karlsruhe 1970.

¹¹⁾ R. A. Raphael und F. Sondheimer, J. chem. Soc. [London] **1950**, 120.

wechselt werden. Der Inhalt der Kühlfallen wird durch 250 g Al_2O_3 filtriert und der Filterinhalt mit 200 ccm Toluol nachgewaschen. Nach Abziehen des Lösungsmittels erfolgt eine Kurzwegdestillation. $\text{Sdp}_{0.6}$ 44–48°, n_D^{20} 1.5895. Ausb. ca. 1 g (5%). Wegen extremer Sauerstoffempfindlichkeit war keine Elementaranalyse möglich.

IR (CCl_4): $\nu_{\text{C}=\text{C}-\text{H}}$ 3100, $\nu_{\text{BrC}-\text{C}-\text{Br}}$ 1510, $\delta_{\text{C}}^{\text{H}}$ 870/cm.

NMR (CCl_4): $\tau = 5.20$ ppm (Quasiquartett), in Benzol: $\tau = 5.35$ ppm (s).

1.2.3.4-Tetrabrom-3.4-dimethyl-cyclobuten-(1) (3)

a) *Über 2*: Ohne **2** zu isolieren, wird in die im vorigen Versuch erhaltene filtrierte Pyrolyse-lösung bei -78° das Doppelte der theoretisch notwendigen Menge *HBr* eingeleitet. Man bringt auf Raumtemp., zieht das Toluol i. Vak. ab und destilliert das zurückbleibende braune Öl im Säbelkolben. $\text{Sdp}_{0.1}$ 70–72°, Schmp. (aus Methanol oder Aceton) 82–83°. Ausb. 4–8 g (12–24%, bezogen auf **1**).

$\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_4$ (397.8) Ber. C 18.12 H 1.52 Br 80.36 Gef. C 17.87 H 1.49 Br 79.30
Mol.-Gew. 395.2 (osmometr. in Chloroform)

UV (Äther): Endabsorption.

IR (CCl_4): $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1608/cm.

NMR (CCl_4): $\tau = 7.88$ ppm (s).

b) *Aus 3.3.4.4-Tetrafluor-1.2-dimethyl-cyclobuten-(1)¹²* (**5**): 4.8 g **5** werden unter Rühren zu einer -78° kalten Lösung von 9.0 g AlBr_3 in 30 ccm absol. Pentan getropft. Man beläßt noch 12 Stdn. bei 0° und zersetzt dann die violette Lösung mit Eis und Wasser. Nach Neutralwaschen und Trocknen wird die Pentanschicht eingedampft und der Rückstand wie bei a) destilliert. Ausb. 2.5 g (23%). Nach Schmp. und Spektren identisch mit dem nach a) dargestellten **3**.

2.3.4.5-Tetrabrom-hexadien-(2.4) (**4**): 401 mg **3** geben nach 1stdg. Erhitzen in 2 ccm *o*-Dichlorbenzol auf 150° , Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. und Versetzen des Rückstandes mit 2 ccm Methanol (Kühlschrank) 300 mg (75%) **4** vom Schmp. 62–63°.

$\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_4$ (397.8) Ber. C 18.12 H 1.52 Br 80.36 Gef. C 18.17 H 1.52 Br 80.51

UV (Äther): λ_{max} 234 nm ($\epsilon = 14500$).

IR (CCl_4): $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1583/cm.

NMR (CCl_4): $\tau = 7.68$ ppm (s).

Tetrabrom-tetramethyl-tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octadien-(3.7) (**8**): 5.5 g **3** in 50 ccm absol. Äther werden mit 30 g 0.64proz. *Lithiumamalgam* 1 Stde. unter Rückfluß gerührt. Der Quecksilberschlamm wird dreimal mit je 50 ccm warmem Methylenchlorid extrahiert. Ätherlösung und Extrakte werden mit Wasser vom Lithiumbromid befreit, getrocknet und eingedampft. Der gelbbraune Rückstand wird zur Entfernung von unverbrauchtem **3** dreimal mit je 50 ccm Pentan digeriert und ergibt nach Umkristallisieren aus Aceton oder CCl_4 unter Verwendung von Aktivkohle 3.0–3.3 g (etwa 95%) kristallisiertes, aber nicht einheitliches **8** (Schmp. (Zers.) ab 170°).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Br}_4$ (475.9) Ber. C 30.29 H 2.54 Br 67.17
Gef. C 30.31 H 2.57 Br 67.46

IR (CCl_4): $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1676, 1646 und 1590/cm.

NMR (CCl_4): Singulets bei $\tau = 8.85, 8.77, 8.72, 8.70, 8.64, 8.29$ und 8.25 ppm.

¹²⁾ A. T. Blomquist und P. P. Nicholas, J. org. Chemistry **32**, 863 (1967).

1.4.5.8-Tetrabrom-2.3.6.7-tetramethyl-tricyclo[4.2.0.0^{2.5}]octadien-(3.7) (**8e**): 100 mg des Isomerengemisches **8** werden in Substanz oder in 1 ccm Tetrachloräthylen oder Toluol in einer Ampulle 25 Min. auf 135° erhitzt. Aus CCl₄-Lösung über 10 g Al₂O₃ filtriert, erhält man im Kühltisch 70 mg (70%) Kristalle vom Zers.-P. 180°.

C₁₂H₁₂Br₄ (475.9) Ber. C 30.29 H 2.54 Br 67.17 Gef. C 30.20 H 2.48 Br 67.74
UV (Äther): Schulter bei 240 nm ($\epsilon = 4800$).

IR (CCl₄): $\nu_{C=C}$ 1646/cm.

NMR (CCl₄): $\tau = 8.64$ (s), 8.25 ppm (s) im Verhältnis 1 : 1.

Monoozonid 9 des 1.3.4.6-Tetrabrom-2.5.7.8-tetramethyl-tricyclo[4.2.0.0^{2.5}]octadiens-(3.7) (**8a**): 2.20 g des Isomerengemisches **8** in 70 ccm Methylenchlorid werden bei 0° bis zur schwachen Blaufärbung ozonisiert. Die nach dem Verdampfen des Solvens erhaltenen blaßgelben Kristalle werden auf eine Säule mit 80 g Kieselgel gegeben und mit 500 ccm Pentan gewaschen. **9** wird aus der Säule mit Pentan/Äther (10 : 1) eluiert. Man erhält 600 mg (25%) der reinen, farblosen Substanz. Schmp. (aus Aceton/Methanol 1 : 1) 163° (Zers.).

C₁₂H₁₂Br₄O₃ (523.9) Ber. C 27.51 H 2.30 Br 60.74 Gef. C 27.01 H 2.25 Br 60.82
UV (Äther): Endabsorption.

IR (CCl₄): $\nu_{C=C}$ 1602/cm.

NMR (CCl₄): $\tau = 8.70$ (s), 8.37 ppm (s) im Verhältnis 1 : 1.

2.3.5.6-Tetrabrom-1.4-dimethyl-bicyclo[2.2.0]hexadien-(2.5) (**10**): 0.50 g **9**, in 7 ccm CCl₄ („Uvasol“) unter Stickstoff in eine Glasampulle eingeschmolzen, werden bei - 25° 20 Stdn. mit der Labortauchlampe Heraeus S 81, 1.4 A, bestrahlt. Die schwach braune Lösung gibt man auf eine Säule mit 30 g Kieselgel und eluiert mit 500 ccm Pentan. Die beim Verdampfen zurückbleibenden Kristalle werden unter 5 Torr aus einem Bad von 75° sublimiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 95–98°. Ausb. 0.22 g (54%).

C₈H₆Br₄ (421.8) Ber. C 22.78 H 1.43 Br 75.78 Gef. C 23.15 H 1.49 Br 76.56
UV (Äther): λ_{\max} 240 nm ($\epsilon = 5200$).

IR (CCl₄): $\nu_{C=C}$ 1592/cm.

NMR (CCl₄): $\tau = 8.67$ ppm (s).

Im Sublimator bleiben 90 mg *Tetrabrom-p-xylol* (**11**) vom Schmp. 248–253° zurück.

Isomerisierung von 10 zu Tetrabrom-p-xylol (11)

a) *Präparativ*: 500 mg **10**, in 2 ccm *o*-Dichlorbenzol 10 Stdn. auf 90° erhitzt, ergaben nach Filtrieren über 10 g Al₂O₃ 400 mg (80%) farblose Nadeln vom Schmp. 248–251° (Lit.¹³): 251–252°. — NMR (CCl₄): $\tau = 7.22$ ppm (s).

b) *Kinetisch*: Die Lösung von **10** in *o*-Dichlorbenzol wurde bestimmte Zeiten auf 90° erwärmt. Die Intensität der langsam zunehmenden Signale der arom. Methylprotonen wurde gegen Anisol als Referenzsignal gemessen. Alle Signale wurden 6mal integriert. Aus 9 Meßpunkten im Bereich von 12 bis 81% Umsatz ergab sich eine Reaktion erster Ordnung mit $k_{90} = 8.3 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$.

¹³) G. F. Hemion und J. G. Anderson, J. Amer. chem. Soc. **68**, 424 (1946).