

172. Die Reaktion von 4,6-Dinitroisophthalaldehyd und 4,6-Dinitroisophthalonitril mit Pyridin

von Jean-Marie Adam und Peter Hindermann

Farbenforschungslaboratorien, Ciba-Geigy AG,
CH-4002 Basel

und Tammo Winkler

Zentrale Funktion Forschung, Physik, Ciba-Geigy AG,
CH-4002 Basel

(24.IV.78)

The reaction of 4,6-dinitroisophthalaldehyde and 4,6-dinitroisophthalonitrile with pyridine

Summary

4,6-Dinitroisophthalaldehyde (**4**) gives on reaction with pyridine 4,6-diformyl-3-(1'-pyridinio)-1-phenolate (**5**), whereas 4,6-dinitroisophthalonitrile (**7**) gives under the same conditions one main product: 3-(1'-pyridinio)-4,6-dicyano-1-phenolate (**10**) and two side products: 2-(1'-pyridinio)-4,6-dicyano-3-nitro-1-phenolate (**11**) and 4,6-dicyano-3-nitro-1-phenol (**12**). The new structures were elucidated by $^1\text{H-NMR}$. and $^{13}\text{C-NMR}$. spectroscopy.

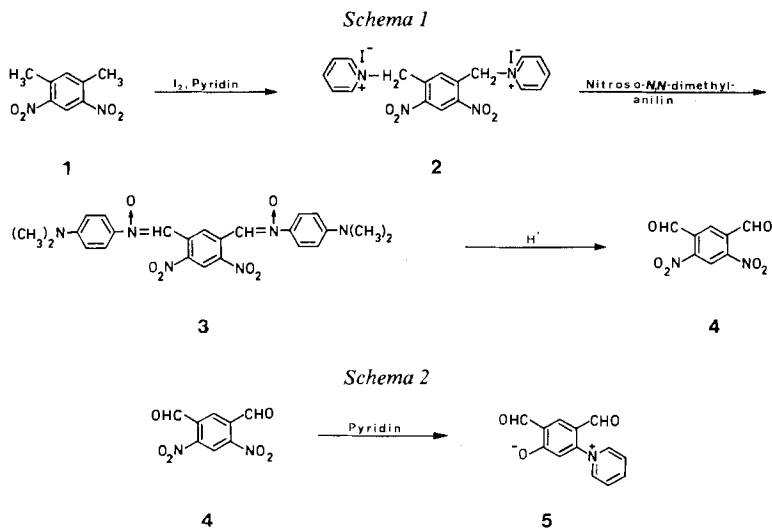
Die Umsetzung von 4,6-Dinitroisophthalaldehyd mit Pyridin wurde bereits in den Arbeiten von *Ruggli et al.* [1] [2] erwähnt, wobei für das Reaktionsprodukt die Bruttoformel $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6$ angegeben wurde. Die Autoren nahmen an, dass die neue Verbindung aus mehreren Molekeln Aldehyd unter Entwicklung von Kohlendioxyd und nitrosen Gasen entstanden war; die Struktur der Verbindung konnte jedoch nicht aufgeklärt werden.

Wir berichten hier über die Aufklärung der Struktur dieses Reaktionsproduktes sowie über eine nähere Untersuchung der Reaktion.

Umsetzung des 4,6-Dinitroisophthalaldehyds mit Pyridin. – Der Aldehyd **4** wurde leicht durch eine Kombination der *Ortoleva-King*-Reaktion mit dem Verfahren von *Kröhnke* [3] (*Schema 1*) hergestellt. Obwohl dieser Weg eine zusätzliche Operation erfordert (das Bis(pyridinium)-Salz **2**), erhält man, verglichen mit der Herstellung nach *Borsche* [4], reinere Zwischenprodukte, die auch für andere Zwecke interessant sein können.

Die Umsetzung des Aldehyds **4** mit Pyridin verläuft unter Entwicklung von nitrosen Gasen wie bei *Ruggli et al.* (*l.c.*) beschrieben. Ferner wurde die Sublimation von Pyridiniumnitrat beobachtet, was durch eine nucleophile Substitution der

Nitrogruppen durch Pyridin und anschliessende Oxydation des Nitrit-Ions erklärt werden kann. Das Massenspektrum und die Elementaranalyse des erhaltenen Produktes ergeben als Summenformel $C_{13}H_9NO_3$, was den Resultaten der oben genannten Autoren widerspricht. Das 1H -NMR.-Spektrum weist zwei Aldehydsignale bei 9,76 ppm und 10,54 ppm auf. Das Spektrum zeigt ferner bei 8,52 ppm, 9,09 ppm und 9,26 ppm die charakteristischen Signale eines in 1-Stellung substituierten Pyridinkerns sowie zwei Singulette bei 7,06 ppm und 8,50 ppm, die sich zwei aromatischen Protonen in *p*-Stellung zueinander zuordnen lassen (Benzolkern). Aufgrund dieser analytischen und spektroskopischen Befunde wurde die Formel 5 (Schema 2) abgeleitet.

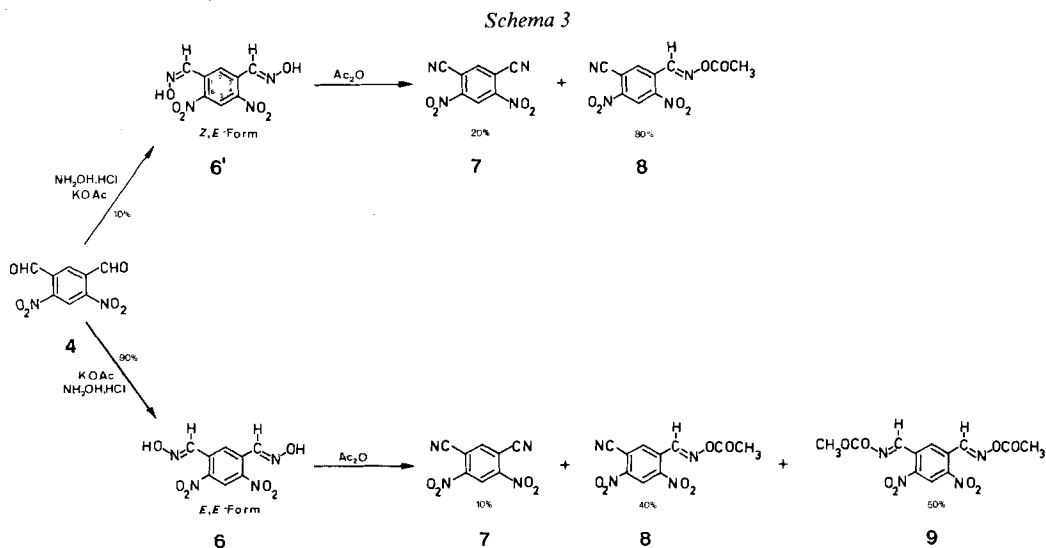


Umsetzung des 4,6-Dinitroisophthalonitrils mit Pyridin. - Das 4,6-Dinitroisophthalonitril (7) wurde aus dem 4,6-Dinitroisophthalaldehyd 4 durch Dehydratisierung des entsprechenden Dioxims hergestellt. Die Kondensation des Dinitroisophthalaldehyds 4 mit Hydroxylaminchlorhydrat in Gegenwart von Kaliumacetat führt zu einem Gemisch des (*E, E*)-Dioxims 6 und der entsprechenden (*Z, E*)-Form 6' im Verhältnis von *ca.* 9:1. Die ebenfalls mögliche, aber wegen der sterischen Hinderung durch die beiden Nitrogruppen wenig begünstigte (*Z, Z*)-Form konnte nicht nachgewiesen werden. Das Gemisch kann durch fraktionierte Kristallisation und Säulenchromatographie in seine beiden Komponenten zerlegt werden. Das 1H -NMR.-Spektrum von 6 weist mit einem Singulett bei 8,5 ppm (2 H, CH=N, (*E*)-Form) auf eine symmetrische (*E, E*)-Struktur hin, während dasjenige von 6' mit zwei Singulettten bei 8,5 ppm (1 H, CH=N, (*E*)-Form) und bei 7,9 ppm (1 H, CH=N, (*Z*)-Form) die asymmetrische (*Z, E*)-Struktur beweist. Näheren Aufschluss über die Konfiguration gibt das ^{13}C -NMR.-Spektrum von 6'. Die Signale bei 143,7 ppm (C-C(3), $^1J_{CH} = 175$ Hz) und 140,3 ppm (C-C(1), $^1J_{CH} = 189$ Hz) lassen sich den beiden Oxim-C-Atomen zuordnen. Hierbei entspricht die kleinere Kopplungskonstante der (*E*)-, die grössere der (*Z*)-Anordnung (vgl. Benzaldoxim, (*E*): 165 Hz,

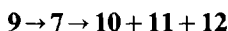
(*Z*): 173 Hz). Das ^{13}C -NMR.-Spektrum von **6** zeigt ein Signal bei 143,8 ppm für die Oxim-C-Atome, dessen Kopplungskonstante von 176 Hz die (*E,E*)-Form bestätigt.

Die Dehydratisierung der Dioxime **6** und **6'** mit Essigsäureanhydrid führt zu den in *Schema 3* angegebenen Gemischen (Auftrennung und spektroskopische Daten s. exper. Teil). Die geringe Ausbeute an **7** (10 bzw. 20%) und das Auftreten von Produkten mit (*E*)-Acetoximgruppen kann damit erklärt werden, dass (*Z*)-Oxime viel rascher zu den Nitrilen dehydratisieren, als (*E*)-Oxime, die vermutlich unter den Reaktionsbedingungen erst in die (*Z*)-Oxime isomerisieren müssen, um dehydratisiert zu werden [5]. Aus diesem Grund isoliert man bei der Dehydratisierung des (*E,Z*)-Dioxims **6'** auch keine Verbindungen mit (*Z*)-Acetoximgruppen.

Die Umsetzung des Dinitrils **7** mit Pyridin verläuft wie bei dem Dialdehyd **4** unter Entwicklung von nitrosen Gasen und führt hauptsächlich zur neuen Verbindung **10** (*Schema 4*). Bei dieser Reaktion treten im Gegensatz zu derjenigen von **4** zwei Nebenprodukte auf, die durch fraktionierte Kristallisation isoliert, und denen mit Hilfe der NMR.-Spektren (exper. Teil) die in *Schema 4* angegebenen Strukturen zugeordnet wurden.



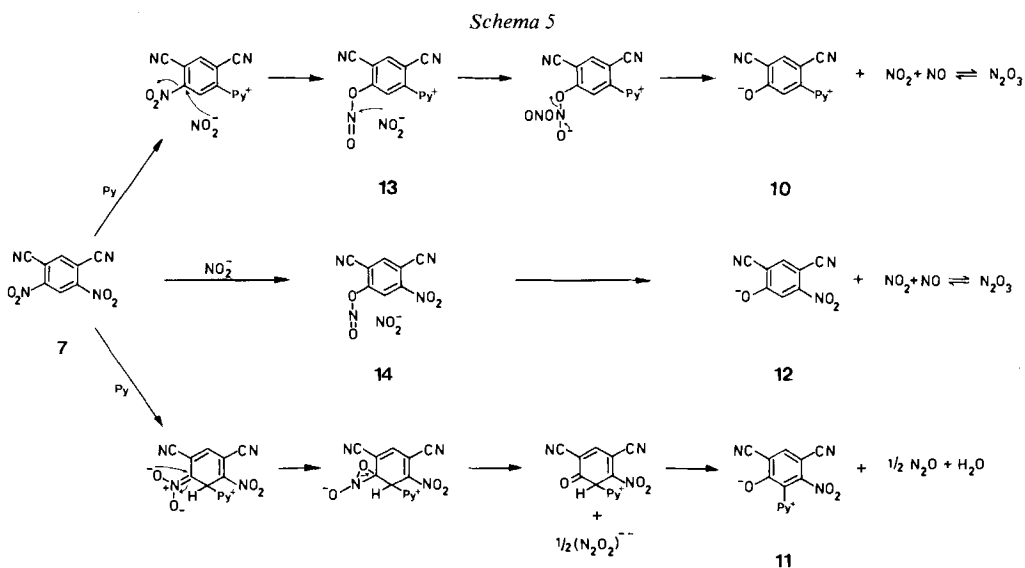
Ferner wurde das (*E,E*)-Diacetoxim **9** direkt mit Pyridin umgesetzt, wobei die gleichen Verbindungen **10**, **11** und **12** im gleichen Verhältnis erhalten wurden, was durch den folgenden Reaktionsweg leicht erklärt werden kann:



Da die Dioxime **6** bzw. **6'** mit Pyridin keine Reaktion eingehen, aktivieren offensichtlich Oximgruppen die Nitrogruppen zu wenig, als dass Substitution eintreten könnte.

Diskussion des Reaktionsmechanismus. - Die beiden Produkte **11** und **12** sind in Pyridin stabil und können durch Erwärmen nicht in die Verbindung **10** übergeführt werden. Sie können also nicht als Zwischenprodukte bei der Bildung von **10** auftreten. Aufgrund dieser Beobachtung kann der in *Schema 5* dargestellte Mechanismus zur Diskussion gestellt werden. Der erste Schritt der Reaktionsfolge für Verbindungen **10**, **12** und **5** ist ein nucleophiler Angriff des Pyridins auf ein durch elektronenziehende Substituenten aktiviertes C-Atom unter Bildung von NO_2^- . Durch einen nucleophilen Angriff des Sauerstoffes des entstandenen NO_2^- -Ions könnte intermediär das Phenylnitrit **13** bzw. **14** entstehen, das mit NO_2^- zu N_2O_3 (nitrose Gase) und dem Phenolat **10** bzw. **12** weiterreagiert [9]. Für diesen Reaktionsweg spricht auch, dass die Reaktion mit Piperidin statt mit Pyridin explosionsartig verläuft und dass die Verbindung **4** mit Natriumnitrit in Dimethylformamid schon bei Raumtemperatur unter Bildung von nitrosen Gasen reagiert. Die Verbindung **11** könnte durch eine Art *Nef*-Reaktion im basischen Medium entstehen. Der Mechanismus ist in Analogie zu den Arbeiten von *Chapas et al.* [6] formuliert, die das N_2O massenspektroskopisch nachgewiesen haben. Die Einführung einer Phenolatgruppe deaktiviert die *o*- und *p*-ständigen elektronenziehenden Gruppen und macht damit die Nitrogruppe und vor allem die Pyridiniumgruppe gegen weiteren nucleophilen Angriff stabil. Diese Desaktivierung erklärt auch, warum die Verbindungen **5**, **10** und **11** mit der sonst so labilen [7] Pyridiniumgruppe aus Wasser schadlos umkristallisiert werden können.

Das Auftreten der Nebenprodukte **11** und **12** könnte in der geringeren Aktivierung durch die Cyanogruppen ($\sigma_p^- = 1,00$ [8]) verglichen mit den Aldehydgruppen ($\sigma_p^- = 1,126$) begründet sein.



Experimenteller Teil

Allgemeines. Die Schmelzpunkte wurden in einer Glaskapillare im Ölbad bestimmt und sind nicht korrigiert. Alle Bruttoformeln sind durch Analysenresultate bestätigt, die innerhalb der Fehlergrenze liegen. NMR.-Spektren: die chemischen Verschiebungen sind in δ -Werten (ppm, $\delta_{\text{TMS}}=0$), die Kopplungskonstanten J in Hz angegeben. Abkürzungen: s =Singulett, d =Dublett, m =Multipllett. Anordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Daten: chemische Verschiebungen in ppm (Multiplizität, Kopplungskonstante J , Anzahl Protonen, Zuordnung). Bei den Verbindungen **4**, **6'** und **8** wurde die Zuordnung der Protonen durch selektive Protonen-Entkopplungsexperimente im $^{13}\text{C-NMR}$ bestätigt. $^{13}\text{C-NMR}$: chemische Verschiebung in ppm (Zuordnung).

4,6-Dinitro-1,3-dipyridiniomethylbenzol-dijodid (2). Eine Lösung von 98 g 4,6-Dinitro-1,3-dimethylbenzol in 500 ml Pyridin wird mit jener von 255 g Jod in 500 ml Pyridin versetzt und 15 Std. auf 100° erhitzt. Beim Abkühlen kristallisiert das reine Dipyridiniumsalz **2** aus. Ausbeute: 105 g, Smp. 205° (Zers.). $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{I}_2\text{N}_4\text{O}_4$.

4,6-Dinitro-1,3-di-[N,N'-bis(p-dimethylaminophenyl)iminomethylbenzol-N,N'-dioxid] (3). 61 g des Dipyridiniumsalzes **2** werden in 600 ml Äthanol bei $5-10^\circ$ aufgeschlämmt, mit 33 g *p*-Nitrosodimethylanilin und 80 ml einer 10proz. wässrigen Natronlauge versetzt und 15 Std. bei $5-10^\circ$ gerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Alkohol, Wasser und nochmals mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 45 g, Smp. $181-182^\circ$ (aus Toluol). $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6$. - $^1\text{H-NMR}$. (DMSO- d_6): 3,03 (s , 12 H, 2 N(CH $_3$) $_2$); 6,79-7,80 (m , 8 H, Arom.); 8,85 (s , 2 H, 2 CH=N-); 8,67 (s , 1 H, HC(5)); 9,91 (s , 1 H, H-C(2)).

4,6-Dinitroisophthalaldehyd (4). 40 g rohes **2** werden mit 300 ml 6N H_2SO_4 und 600 ml Toluol bei RT. geschüttelt. Die Toluolphase wird abgetrennt und mit Wasser neutral gewaschen. Beim Eindampfen werden 12 g **4** erhalten. Smp. $129-130^\circ$ (aus Toluol) (Lit. [1]: $129,5-130$). $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_6$. - $^1\text{H-NMR}$. (DMSO- d_6): 8,30 (s , 1 H, H-C(2)); 8,83 (s , 1 H, H-C(5)); 10,30 (s , 2 H, CHO). - $^{13}\text{C-NMR}$. (DMSO- d_6): 188,0 (CO); 150,3 (C(4,6)); 133,6 (C(1,3)); 131,6 (C(2)); 120,9 (C(5)).

4,6-Diformyl-3-(1'-pyridinio)-1-phenolat (5). 11,2 g **4** werden in 40 ml Pyridin gelöst und auf 80° erwärmt, wobei die Entwicklung von nitrosen Gasen und die Sublimation von Pyridiniumnitrat einsetzt. Nach 15 Min. ist die Reaktion beendet, und man verdünnt mit 100 ml Alkohol. Der Niederschlag wird kalt abgesaugt, mit Alkohol farblos gewaschen und getrocknet. Ausbeute 4,5 g, Smp. über 250° (Wasser). $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NO}_3$. - $^1\text{H-NMR}$. (D_2O): 7,06 (s , 1 H, H-C(2)); 8,50 (s , 1 H, H-C(5)); 8,52, 9,09 und 9,26 (m , 5 H, Py $^+$); 9,76 (s , 1 H, CHO); 10,54 (s , 1 H, CHO). - $^{13}\text{C-NMR}$. (D_2O , gegen HMDS extern): 193,7 (C=O); 190,7 (C=O); 178,6 (C(1)); 148,1, 145,6 und 128,4 (Py $^+$); 147,1 (C(3)); 143,3 (C(5)); 126,6 (C(6)); 123,7 (C(2)); 115,6 (C(4)). - IR. (KBr): 1658 cm^{-1} (CHO). - MS.: 227 (M^+); 226 ($M^+ - \text{H}$); 79 (Py $^+$).

4,6-Dinitroisophthalaldehyd-dioxim (E,E-Form) (6) und 4,6-Dinitroisophthalaldehyd-dioxim (Z,E-Form) (6'). 11,2 g **4** werden in 100 ml Alkohol aufgeschlämmt und mit einer Lösung von 7 g Hydroxylaminchlorhydrat in 70 ml Wasser und von 15 g Kaliumacetat in 250 ml Alkohol versetzt. Nach 2stdg. Erwärmen (60°) wird das Gemisch zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es werden 11,1 g Rohprodukt erhalten, die nach DC. aus einem Gemisch der Dioxime **6** und **6'** im Verhältnis ca. 9:1 besteht. Die beiden Dioxime werden folgendermassen getrennt: 11,1 g Rohprodukt werden in 2 l heissem Toluol gelöst; beim Abkühlen kristallisiert das reine Dioxim **6** aus. (Das Filtrat, welches noch viel **6** enthält, wird zur Isolierung von **6'** aufbewahrt.) Ausbeute: 8,2 g, Smp. $180-181^\circ$. $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_6$. - $^1\text{H-NMR}$. (DMSO- d_6): 8,4 (s , 1 H, H-C(2)); 8,5 (s , 2 H, 2 CH=N-); 8,7 (s , 1 H, H-C(5)); 12,2 (s , 2 H, 2 N-OH). - $^{13}\text{C-NMR}$. (DMSO- d_6): 146,1 (C(4), C(6)); 143,8 (C-C(1), C-C(3), $^1J_{\text{C-H}}=176$); 131,3 (C(1), C(3)); 127,7 (C(2)); 122,0 (C(5)). Zur Isolierung des Dioxims **6'** wird das Filtrat von **6** zur Trockene eingedampft und der Rückstand (2,9 g) an der 100fachen Menge Kieselgel chromatographiert. Mit Toluol/Essigester 9:1 werden 1 g des Dioxims **6** eluiert und mit Toluol/Essigester 8:2 werden 1,2 g des Dioxims **6'** eluiert. Smp. $141-142$ (aus Toluol). $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_6$. - $^1\text{H-NMR}$. (DMSO- d_6): 7,9 (s , 1 H, CH=N, Z-Form); 8,2 (s , 1 H, H-C(2)); 8,5 (s , 1 H, CH=N, E-Form); 8,7 (s , 1 H, H-C(5)); 11,9 (s , 1 H, N-OH); 12,5 (s , 1 H, N-OH). - $^{13}\text{C-NMR}$. (DMSO- d_6): 147,0 und 146,2 (C(4), C(6)); 143,7 (C-C(3), $^1J_{\text{C-H}}=175$); 140,3 (C-C(1), $^1J_{\text{C-H}}=189$); 131,4 (C(3)); 130,3 (C(2)); 129,3 (C(1)); 121,2 (C(5)).

4,6-Dinitroisophthalaldehyd-diacetoxim (E,E-Form) (9). 2,5 g 4,6-Dinitroisophthalaldehyd-dioxim (E,E-Form) **6** werden mit 15 ml Essigsäureanhydrid 1 Std. unter Rückfluss gekocht, wobei anfangs

Lösung eintritt, während sich gegen Schluss das Diacetylderivat abzuschleiden beginnt. Nach Erkalten wird das Rohprodukt abgesaugt. Ausbeute: 1,5 g. Das Filtrat wird zur Isolierung von **7** und **8** aufbewahrt und der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Smp. 164–165°. $C_{12}H_{10}N_4O_8$. - 1H -NMR. (DMSO- d_6): 2,28 (s, 6 H, 2 COCH₃); 8,36 (s, 1 H, H-C(2)); 8,90 (s, 1 H, H-C(5)); 9,05 (s, 2 H, 2 CH=N). - ^{13}C -NMR. (DMSO- d_6): 167,6 (C=O); 152,6 (C-C(1), C-C(3)), $^1J_{C-H}$ = 184; 148,7 (C(4), C(6)); 130,4 (C-C(2)); 129,8 (C(1), C(3)); 122,2 (C(5)); 19,1 (CH₃).

4,6-Dinitroisophthalonitril (**7**) und 4,6-Dinitro-3-cyanobenzaldehyd-acetoxim (**8**). - a) Aus **6**. Das Filtrat von **9** wird zur Trockene eingedampft und der Rückstand (1,6 g) an der 100fachen Menge Kieselgel chromatographiert. Mit Toluol werden 0,3 g des Dinitrils **7** eluiert. Smp. 193–194° (aus Alkohol). $C_8H_2N_4O_4$. - 1H -NMR. (DMSO- d_6): 9,05 und 9,18 (2s, 1 H, 1 H, H-C(2) und H-C(5)).

Mit Toluol/Essigester 9:1 werden ferner noch 1,2 g **8** eluiert. **8** enthält Toluol, wird als Öl isoliert und konnte nicht kristallisiert werden. 1H -NMR. (DMSO- d_6): 2,3 (s, 3 H, COCH₃); 8,65 (s, 1 H, H-C(2)); 9,0 (s, 2 H, H-C(5) und CH=N). - ^{13}C -NMR. (DMSO- d_6): 167,9 (C=O); 151,6 (C-C(1), $^1J_{C-H}$ = 184); 149,5 (C(6) und/od. C(4)); 136,7 (C(2)); 130,1 (C(1)); 122,1 (C(5)); 113,8 und 111,5 (CN und C(3)); 19,1 (CH₃).

b) Aus **6'**. 1 g 4,6-Dinitroisophthalaldehyd-dioxim (Z,E-Form) **6'** wird mit 5 ml Essigsäureanhydrid 1 Std. gekocht. Die Lösung wird zur Trockene eingedampft und der Rückstand (1 g) an der 100fachen Menge Kieselgel zuerst mit Toluol, dann mit Toluol/Essigester 9:1 chromatographiert. Durch Eindampfen der DC.-einheitlichen Fraktionen werden 80 mg **7** und 350 mg **8** erhalten. Die 1H -NMR.-Spektren der Verbindung **8** aus **6** und aus **6'** stimmen überein.

4,6-Dicyano-3-(1'-pyridinio)-1-phenolat (**10**), 4,6-Dicyano-2-3-nitro(1'-pyridinio)-1-phenolat (**11**) und 4,6-Dicyano-3-nitro-1-phenol (**12**). - a) Aus **9**. 1,4 g Dinitroisophthalaldehyd-diacetoxim (**9**) werden in 20 ml Pyridin bei 80° erwärmt. Am Ende der Entwicklung der nitrosen Gase wird der Niederschlag heiss filtriert, mit Pyridin gewaschen und aus Wasser umkristallisiert. Ausbeute: 950 mg **10**. Smp. über 250°. $C_{13}H_7N_3O$. - IR. (KBr): 2222 cm^{-1} (CN). - 1H -NMR. (DMSO- d_6): 6,58 (s, 1 H, H-C(2)); 7,90 (s, 1 H, H-C(5)); 8,30, 8,82 und 9,30 (m, 5 H, Py⁺). - MS.: 221 (M^+).

Die Pyridinmutterlauge von **10** wird mit 100 ml Alkohol verdünnt, wobei die reine Verbindung **11** ausfällt. Ausbeute 110 mg. Smp. über 250°. $C_{13}H_6N_4O_3$. - IR. (KBr): 2232 cm^{-1} (CN). - 1H -NMR. (DMSO- d_6): 8,28 (s, 1 H, H-C(5)); 8,32, 8,82 und 9,15 (m, 5 H, Py⁺). - ^{13}C -NMR. (DMSO- d_6): 167,3 (C(1)); 148,9 (C(3)); 147,9, 147,2 und 128,3 (Py⁺); 141,4 (C(5)); 126,3 (C(2)); 107,6 (C(6)); 81,6 (C(4)); 116,7 und 115,4 (2 CN). - MS.: 266 (M^+).

Das alkoholische Filtrat von **11** wird zur Trockene eingedampft, der Niederschlag mit Alkohol gewaschen und aus Wasser umkristallisiert. Man erhält 120 mg **12** welches noch ca. $\frac{1}{2}$ mol Pyridin enthält. - IR. (KBr): 2237 cm^{-1} (CN). - 1H -NMR. (DMSO- d_6): 7,64 (s, 1 H, H-C(2)); 8,47 (s, 1 H, H-C(5)); 9,0 (br. s, 1 H, OH). - MS.: 189 (M^+).

b) Aus **7**. Analog dem Verfahren aus **9** werden aus 1 g **7** 780 mg **10**, 80 mg **11** und 85 mg **12** erhalten. Die 1H -NMR.-Spektren der Verbindungen **10**, **11** und **12** aus **9** und **7** stimmen überein.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Ruggli & P. Hindermann, Helv. 20, 272 (1937).
- [2] P. Ruggli, P. Hindermann & H. Frey, Helv. 21, 1066 (1938).
- [3] F. Kröhnke, Angew. Chem. 75, 317 (1963).
- [4] W. Borsche, Ber. 56, 2357 (1923).
- [5] H. Metzger, in Houben-Weyl, «Methoden der Organischen Chemie», 4. Aufl., Bd. 10/4, S. 1, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1968.
- [6] R. B. Chapas, R. D. Knudsen, R. F. Nystrom & H. R. Snyder, J. org. Chemistry 40, 3746 (1975).
- [7] Vgl. z. B. Th. J. de Boer & I. P. Dirkx, 'The chemistry of the nitro and nitroso groups', hrsg. von H. Feuer, Interscience New York 1969, S. 487.
- [8] H. H. Jaffé, Chem. Rev. 53, 191 (1953).
- [9] D. E. Giles & A. J. Parker, Austr. J. Chemistry 26, 273 (1973); R. L. Markezich & O. S. Zamek, J. org. Chemistry 42, 3431 (1977).