

Heterolytische Anlagerung an Acetylen-Verbindungen, 1. Mitt.:

Stereochemie und Kinetik der Anlagerung im System
Diphenylacetylen—N-Brom-Succinimid—Essigsäure—Wasser

Von

A. Jovtscheff und S. L. Spassov

Aus dem Institut für Organische Chemie der Bulgarischen Akademie
der Wissenschaften, Sofia 13

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 8. Mai 1967)

Die Umsetzung des Diphenylacetylens mit N-Brom-succinimid in 80—90proz. Essigsäure führt zu Brom-acetoxystilben (70% d. Th., *cis*-: *trans*-Form = 25:75) und Dibrom-desoxybenzoin (15—20% d. Th.). Bis zu einem Umsatz von ca. 30% befolgt die Umsetzung eine kinetische Gleichung zweiter Ordnung, dann steigt die Geschwindigkeitskonstante weiter an. Für 25° bis 50° C werden eine Aktivierungsenergie von $E_a = 12,6 \pm \pm 1,0$ kcal/Mol und ein *Arrhenius*-Faktor von $\lg A = 7,4 \pm \pm 0,6$ gefunden.

The reaction of diphenylacetylene with N-bromosuccinimide and 80—90% aqueous acetic acid gives bromoacetoxystilbene (70% yield, mixture of *cis*- and *trans*-isomers 25:75) and dibromodesoxybenzoin (15—20% yield). Up to about 30% conversion the reaction follows a second-order rate equation, but further the rate increases. For the temperature interval 25—50° C activation energy $E_a = 12,6 \pm 1,0$ kcal/mole, and *Arrhenius*-factor $\log A = 7,4 \pm 0,6$ are calculated.

Das Verhalten der N-Brom-amide, insbesondere des N-Brom-succinimids (*NBS*), gegen Acetylen-Verbindungen ist — im Gegensatz zu den Äthylen-Verbindungen — verhältnismäßig wenig untersucht. Bekanntlich lagern 1-Phenyl-1-propin¹, Diphenylacetylen^{2, 3} sowie Phenyl-

¹ A. Wohl und K. Jaschinowski, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 476 (1921).

² R. E. Buckles, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 1157 (1949).

³ R. E. Buckles, R. C. Johnson und W. J. Probst, J. Org. Chem. **22**, 55 (1957).

acetylen³ mit N-Brom-acetamid im unpolaren Medium (CCl₄ oder CHCl₃) Brom an die Dreifachbindung unter Bildung von Dibromiden an. Ähnlich gibt Tetrolsäure-äthylester mit *NBS* unter den Bedingungen der *Wohl-Ziegler-Reaktion* (CCl₄, Dibenzoylperoxid, UV-Bestrahlung) 2,3-Dibrom-crotonsäure-äthylester⁴. In anderen Fällen gelingt jedoch Substitution in α -Stellung zur Dreifachbindung: So z. B. wurde 4-Brom-1-hexen-5-in aus 1-Hexen-5-in dargestellt⁵. *Salamon* und *Reichstein* konnten mittels Brom-acetamid in wäßr. Essigsäure die endständige Dreifachbindung einiger Steroide in die Gruppe —COCHBr₂ umwandeln. Die Umsetzung von *NBS* mit Acetylen-Verbindungen in polarem Medium ist bis heute noch nicht untersucht.

Einer von uns⁷⁻¹⁵ untersuchte die gekoppelte Anlagerung von *NBS* und Eisessig an die Doppelbindung ungesättigter Fettsäuren⁷⁻¹⁰ und endständiger Olefine¹¹ (Brom-acetoxylierung) sowie die Anlagerung von *NBS* und Methanol¹²⁻¹⁴ oder Polyhydroxyverbindungen¹⁵ an die Doppelbindung der gleichen Verbindungen (Brom-alkoxylierung). In allen Fällen verläuft die Anlagerung quantitativ nach dem heterolytischen Mechanismus einer *trans*-Addition⁸ von Bromkation und Acetat- bzw. Alkoxy-anion an die Doppelbindung zu den entsprechenden Bromacetoxy- bzw. Bromalkoxy-derivaten. Die Geschwindigkeit der Brom-acetoxylierung hängt vom Ungesättigtheitsgrad¹¹ und der Art der Doppelbindung^{10, 11} so ab, daß sie mit Zunahme der Elektronendichte ansteigt, was auf den elektrophilen Charakter der Anlagerung hinweist. Die Geschwindigkeit der Brom-acetoxylierung folgt einer Gleichung zweiter Ordnung¹¹. Die Brom-methoxylierung einer Doppelbindung verläuft schneller¹²⁻¹⁴ als die Brom-acetoxylierung.

Wir begannen eine Reihe von Untersuchungen über die Stereochemie, die Kinetik und den Mechanismus der Anlagerung einiger Brom-haltigen organischen Verbindungen an Acetylen-Verbindungen in polarem Medium. Eines von den grundsätzlichen Zielen dieser Untersuchungen ist der Vergleich der Reaktionsfähigkeit von Acetylen- bzw. Äthylen-Ver-

⁴ *J. English, jr., und J. D. Gregory, J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 1115 (1949).

⁵ *G. Peiffer, Bull. Soc. chim. France* **1963**, 537.

⁶ *I. Salamon und T. Reichstein, Helv. chim. Acta* **30**, 1616 (1947).

⁷ *A. Jovtscheff, C. r. Acad. bulg. Sci.* **12**, 235 (1959); *Chem. Abstr.* **54**, 22351 a (1960).

⁸ *A. Jovtscheff, Chem. Ber.* **93**, 2048 (1960); **95**, 2629 (1962).

⁹ *A. Jovtscheff, Nahrung* **3**, 153 (1959); *Chem. Abstr.* **54**, 4000 e (1960).

¹⁰ *A. Jovtscheff, J. prakt. Chem.* [4] **28**, 186 (1965).

¹¹ *A. Jovtscheff, Mitteil. Inst. Org. Chemie, Bulg. Akad. Wiss.*, **2**, 53 (1965).

¹² *A. Jovtscheff, J. prakt. Chem.* [4] **28**, 199 (1965).

¹³ *A. Jovtscheff, Mitteil. Inst. Org. Chemie, Bulg. Akad. Wiss.*, **2**, 67 (1965).

¹⁴ *A. Jovtscheff, Mitteil. Inst. Org. Chemie, Bulg. Akad. Wiss.*, **2**, 77 (1965).

¹⁵ *A. Jovtscheff, H. Reinheckel, K. Haage und R. Pomakowa, Mh. Chem.* **97**, 1620 (1966).

zu erwarten. Beim Vergleich der beiden NMR-Spektren (Abb. 1 und 2) sieht man, daß in beiden das Signal der Methylgruppe bei 1,84 p. p. m.

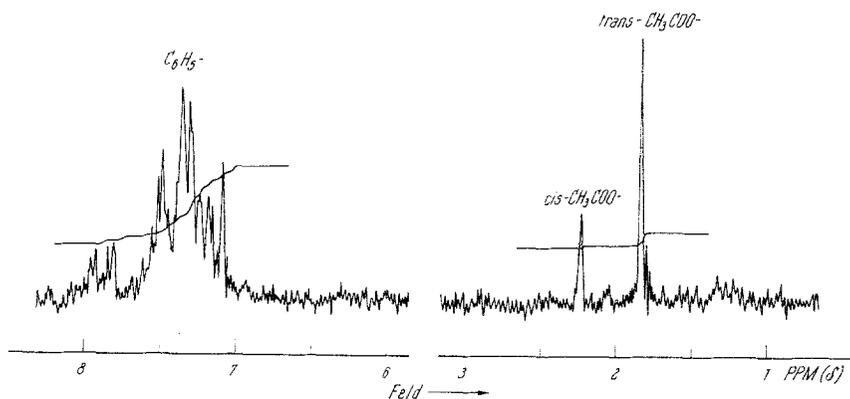


Abb. 1. NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes aus Diphenylacetylen (0,025 Mol), *NBS* (0,1 Mol) und 80proz. Essigsäure (300 ml) nach Stehenlassen im Laufe von 24 Stdn. bei 25° C ($c = 10$, CDCl_3 , 28° C)

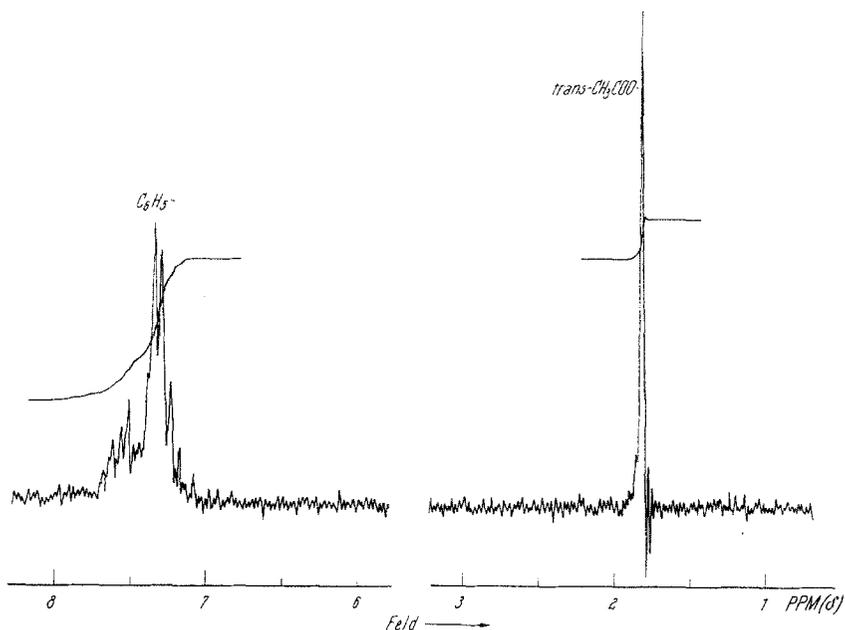
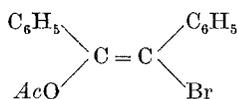
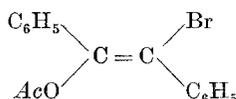


Abb. 2. NMR-Spektrum des *trans*-Brom-acetoxystilbens ($c = 15$, CDCl_3 , 28° C)

liegt, und daß im Spektrum des Rohproduktes außerdem noch ein kleines Signal bei 2,21 p. p. m. vorhanden ist. Das letztere läßt sich der *cis*-Brom-acetoxystilben (**1**) zuordnen:



1



2

Daß das Signal der Methylgruppe der Verbindung **1** bei niedrigerem Feld auftritt als bei der *trans*-Form (**2**), ist zu erwarten, da in **1** eine verminderte Abschirmung der Methylgruppe unter dem Einfluß des benachbarten Broms vorhanden ist.

Aus den integrierten Kurven der Signale der Methylgruppe stellten wir das Verhältnis zwischen der *cis*- und *trans*-Form und aus den Integralen der Methyl- und der aromatischen Protonen das Verhältnis zwischen Brom-acetoxystilben und Verbindungen mit dem Skelett (Gerüst) eines Diphenylacetylen oder Dibrom-desoxybenzoins fest. Dadurch konnten wir auch den Verlauf der Kinetik der Umsetzung verfolgen. Für den in Abb. 1 gezeigten Fall ist dieses Verhältnis *cis*-: *trans*-Form = 25:75 bei einer Ausb. von 70% d. Th. an Brom-acetoxystilbenen.

Trotz unserer Bemühungen, geeignete Lösungsmittel für eine fraktionierte Umkristallisation zu finden, konnten wir die *cis*-Form (**1**) in reinem Zustand nicht isolieren, sondern nur angereicherte Gemische mit der *trans*-Form herstellen. Die Spektren und die Elementaranalyse dieser Gemische beweisen, daß die *cis*-Form nicht noch andere Beimischungen enthält.

Durch NMR-Spektren von periodisch entnommenen Proben (s. exper. Teil) wurde das Verhältnis zwischen *cis*- und *trans*-Isomeren während der Umsetzung bestimmt und festgestellt, daß bei 25° C, unabhängig von der Dauer des Prozesses und der Konzentration der Essigsäure (80% oder 90%), das Reaktionsprodukt immer aus 75—80% *trans*- und 25—20% *cis*-Isomer besteht. Eine schnelle Umwandlung der einen Form in die andere bis zur Erreichung des Gleichgewichtes läßt sich nicht annehmen, da Gemische von **1** und **2** in verschiedenen Verhältnissen stabil sind — sie zeigten beim Stehenlassen über einige Tage bei Raumtemperatur immer ein und dieselbe Zusammensetzung. Dies bedeutet, daß die Brom-acetoxylierung des Diphenylacetylen mittels *NBS* und wäßr. Essigsäure eine besondere „Stereoselektivität“ zeigt. Da der Übergang von 90proz. zu 80proz. Essigsäure eine ausgeprägte Beschleunigung der Umsetzung — aber ohne Änderung im Verhältnisse zwischen den beiden Isomeren (s. unten) — bewirkt, spielen vermutlich die thermodynamischen und nicht die kinetischen Faktoren eine führende Rolle, im Gegensatz zur Bromierung des Diphenylstilbens durch Brom zu *cis*- und *trans*-Dibromstilben, bei der das Verhältnis zwischen den beiden Isomeren kinetisch kontrolliert ist¹⁶.

Kinetik der Umsetzung

Die Kinetik der Umsetzung wurde zunächst durch zwei verschiedene voneinander unabhängige experimentelle Methoden untersucht, nämlich a) NMR-spektroskopische Bestimmung des im Laufe der Umsetzung entstandenen Bromacetoxytilbens, und b) jodometrische Bestimmung des nicht umgesetzten überschüssigen *NBS* im Laufe der Reaktion. Beide Methoden lieferten vergleichbare Ergebnisse, die jodometrische Bestimmung ist aber genauer und bequemer. Deshalb wurde später nur nach der letzteren Methode gearbeitet.

Die Kinetik der Umsetzung wurde im Medium von 80-, 90- und 100proz. Essigsäure bei Mol-Verhältnissen des Diphenylacetylens zu *NBS* von 1:1 bis 1:3 und bei Temperaturen von 25 bis 50° C untersucht. Es wurde festgestellt, daß mit der Zunahme des Wassergehaltes in der Essigsäure die Geschwindigkeit der Reaktion sehr schnell ansteigt (s. Abb. 3).

Verhältnismäßig am eingehendsten wurde die Kinetik der Umsetzung des Diphenylacetylens mit *NBS* in 90proz. Essigsäure verfolgt. Es ließ sich feststellen, daß in den anfänglichen Stadien des Prozesses die Geschwindigkeit der Reaktion eine kinetische Gleichung zweiter Ordnung genügend befriedigte:

$$-\frac{d[NBS]}{dt} = k_2 [NBS] [C_6H_5 C \equiv C C_6H_5].$$

Bei fortschreitender Umsetzung wurde diese Abhängigkeit verletzt: Es ließ sich eine ununterbrochene Zunahme der Geschwindigkeitskonstante k_2 mit der Einwirkungsdauer erkennen (s. Abb. 4). Es ist von Interesse, daß die Abweichung der Geschwindigkeit der Umsetzung von der Gleichung zweiter Ordnung, unabhängig von der Temperatur und Konzentration, bei einem Umsatz über 30% auftritt.

Die mittleren Werte der Geschwindigkeitskonstante k_2 (für die Periode seiner Beständigkeit) bei verschiedenen Temperaturen zusammen mit der statistischen Aufarbeitung der Werte der Standardabweichung σ ¹⁹ sind in Tab. 1 gegeben.

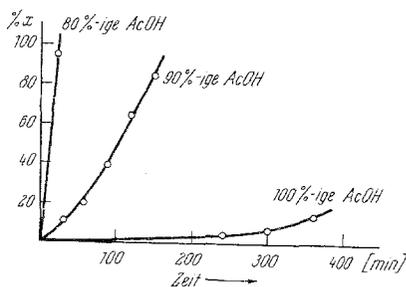


Abb. 3. Zeit—Umsatzkurven für Diphenylacetylen (0,025 Mol/l), *NBS* (0,050 Mol/l) und Essigsäure mit verschiedenem Wassergehalt bei 50° C

¹⁹ E. L. Bauer, A Statistical Manual for Chemists, New York 1960, S. 8 ff.

Die Angaben in Tab. 1 wurden für den Aufbau des *Arrhenius*-Diagramms nach der Methode der kleinsten Quadrate²⁰ verwendet. Die experimentell gefundenen Punkte lagen gut auf einer Geraden (Abb. 5). Aus dem Diagramm wurden folgende Werte der *Arrhenius*-Parameter und ihrer Standardabweichungen berechnet: Aktivierungsenergie $E_a = 12,6 \pm \pm 1,0$ kcal/Mol und Logarithmus des *Arrhenius*-Faktors $\lg A = 7,4 \pm \pm 0,6$.

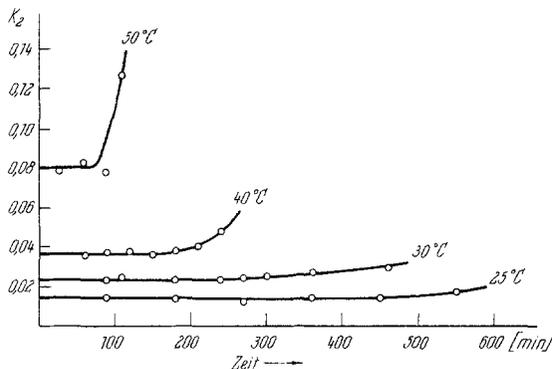


Abb. 4. Änderung der Geschwindigkeitskonstante k_2 in Abhängigkeit von der Einwirkungsdauer

Wir sind der Meinung, daß die bei $x < 30\%$ gefundene zweite Ordnung der Umsetzung des Diphenylacetyls mit *NBS* in wäßr. Essigsäure dem Entstehen des Hauptproduktes der Reaktion, Brom-acetoxystilben, entspricht. Die von uns gefundene Ordnung der Reaktion stimmt mit der des Bromierens des Diphenylacetyls mit elementarem Brom in Essigsäure^{21, 22} gut überein; auch die Geschwindigkeitskonstante der Bromierung ($k_2^{25^\circ} = 0,042$ l/Mol·min.²¹) liegt von dem von uns gefundenen Wert für die Brom-acetoxylierung des Diphenylacetyls nicht weit ab.

Tabelle 1

Temperatur, °C	k_2 , l/Mol · min.	Standardabweichung σ
25	0,0146	0,0015
30	0,0226	0,0025
40	0,0374	0,0045
50	0,0799	0,0095

Die Zunahme des Verbrauchs von *NBS* mit dem Fortschreiten der von uns untersuchten komplizierteren Umsetzung — was formal zu der

²⁰ I. c.¹⁹, S. 85 ff.

²¹ P. W. Robertson, W. E. Dasent, R. M. Milburn und W. H. Oliver, J. Chem. Soc. [London] **1950**, 1628.

²² H. Sinn, Angew. Chem. **69**, 754 (1957).

Zunahme der Geschwindigkeitskonstante k_2 führt — läßt sich durch Teilnahme einer konkurrierenden Umsetzung erklären. Vermutlich bildet sich als deren Ergebnis Dibrom-desoxybenzoin, für dessen Entstehen 2 Mol *NBS* erforderlich sind. Es ist auch nicht ausgeschlossen, daß sich im Laufe der Umsetzung als Nebenprodukte Substanzen bilden könnten, die eine katalytische Rolle spielen.

Zur Zeit erlauben unsere kinetischen und stereochemischen Untersuchungen nicht, einen bestimmten Mechanismus der Herstellung des Brom-acetoxystilbens aus Diphenylacetylen, *NBS*, Essigsäure und Wasser vorzuschlagen. In der jüngsten Zeit wird immer häufiger die Meinung vertreten, daß die Anlagerung der Halogene oder Halogenwasserstoffsäuren an Acetylene nach einem nucleophilen Mechanismus verläuft²¹⁻³⁰ — eine Annahme, die im Gegensatz zur elektrophilen

Anlagerung derselben Agentien an die Äthylen-Verbindungen steht. Mit dem Ziel, den ersten Angriff in der von uns untersuchten Umsetzung festzustellen, sind vergleichende Untersuchungen mit auf verschiedene Art substituierten Diphenylacetylenen im Gange.

Für die Herstellung des Dibrom-desoxybenzoin kommen zwei Wege der Umsetzung in Frage: a) Entstehen von unterbromiger Säure aus *NBS*

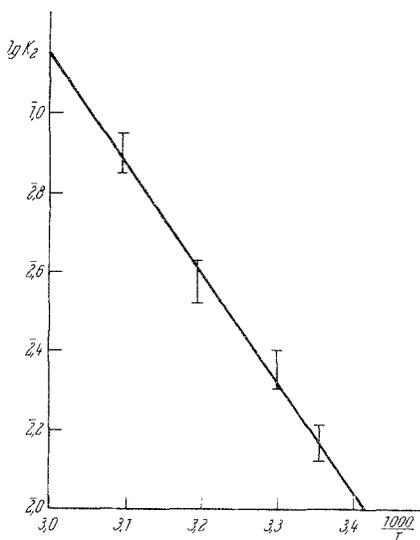


Abb. 5. Arrhenius-Diagramm für Diphenylacetylen-*NBS*-90proz. Essigsäure

Anlagerung derselben Agentien an die Äthylen-Verbindungen steht. Mit dem Ziel, den ersten Angriff in der von uns untersuchten Umsetzung festzustellen, sind vergleichende Untersuchungen mit auf verschiedene Art substituierten Diphenylacetylenen im Gange.

Für die Herstellung des Dibrom-desoxybenzoin kommen zwei Wege der Umsetzung in Frage: a) Entstehen von unterbromiger Säure aus *NBS*

²³ H. Sinn, S. Hopperdietzel und D. Sauermann, Mh. Chem. **96**, 1036 (1965).

²⁴ E. A. Shilov und A. E. Shilov, C. r. Acad. Sci. USSR **91**, 875 (1953); Chem. Abstr. **48**, 10557 i (1954).

²⁵ G. F. Dvorko, Ukrain. chem. J. [russ.] **29**, 1188 (1963); Chem. Abstr. **60**, 6714 f (1964).

²⁶ G. F. Dvorko und D. F. Mironova, Ukrain. chem. J. [russ.] **31**, 195 (1965); Chem. Abstr. **63**, 2865 g (1964).

²⁷ G. F. Dvorko und E. A. Shilov, Kinetik u. Katalyse [russ.] **6**, 37 (1965); Chem. Abstr. **62**, 16009 h (1965).

²⁸ G. F. Dvorko und T. F. Karpenko, Ukrain. chem. J. [russ.] **31**, 75 (1965); Chem. Abstr. **62**, 14465 a (1965).

²⁹ I. V. Smirnov-Zamkov und G. A. Piskovitina, C. r. Acad. Sci. USSR **130**, 1264 (1960); Chem. Abstr. **54**, 11980 d (1960).

³⁰ I. V. Smirnov-Zamkov und G. A. Piskovitina, Ukrain. chem. J. [russ.] **30**, 1076 (1964); Chem. Abstr. **62**, 5160 e (1965).

und Wasser und ihre nachfolgende Anlagerung an das Diphenylacetylen, und b) Entstehen des Dibrom-diacetoxy-diphenyläthans als Zwischenprodukt der Umsetzung zwischen Diphenylacetylen, *NBS* und Essigsäure und seine nachfolgende spontane Hydrolyse unter den experimentellen Bedingungen. Auch über den Mechanismus der Bildung des Dibromdesoxybenzoins sind Untersuchungen im Gange.

Experimenteller Teil

Die Schmp. sind auf dem *Kofler*-Heiztisch bestimmt. Die IR-Spektren wurden mit dem UR-10 des VEB Carl Zeiss, Jena, sowie mit dem Perkin-Elmer 237-Infracord, die NMR-Spektren mit dem Spektrometer Varian A-60 und JEOL, JNM-C-60S bei 60 MHz aufgenommen. Die chemische Verschiebung ist in p. p. m. (δ -Werte) gegen Tetramethylsilan als inneren Standard gegeben.

Die Versuche zur Untersuchung der Kinetik und Stereochemie der Umsetzung des Diphenylacetylen mit *NBS* in wäbr. Essigsäure wurden in einer mit magnetischem Rührwerk versehenen und durch einen Ultrathermostat temperierten Apparatur durchgeführt. Die Konzentration des Diphenylacetylen lag bei 0,025 Mol/l, die des *NBS* bei 0,025—0,075 Mol/l. Die jodometrische Bestimmung der *NBS*-Konzentration wurde nach⁹ durchgeführt. Die für die kinetischen und stereochemischen Untersuchungen mittels NMR-Spektren verwendeten Proben wurden auf folgende Weise vorbereitet: das Reaktionsgut wurde mit KJ- und Natriumthiosulfat-Lösung aufgearbeitet, mit Äther extrahiert; die äther. Auszüge wurden mit verd. NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet; der Äther wurde im Rotations-Verdampfer entfernt und der Rückstand in CCl_4 gelöst.

Für die Versuche wurden folgende Substanzen verwendet:

Diphenylacetylen, Aldrich Chemical Co., aus 95proz. Äthanol umkristallisiert, Schmp. 61—62° (Lit. 60—61°)³¹.

N-Brom-succinimid (NBS), British Drug Houses, aus Wasser umkristallisiert; Reinheit ca. 99% (jodometrisch).

Essigsäure, indifferent gegen Chromsäure und auf einer Kolonne rektifiziert³².

Herstellung des 1-Brom-2-acetoxy-diphenyläthylens (Brom-acetoxystilbens)

4,50 g (0,025 Mol) Diphenylacetylen werden in 240 ml Eisessig gelöst, zur Lösung 18,0 g (0,1 Mol) *NBS* und 60 ml Wasser zugegeben und wird das Reaktionsgemisch bis zum völligen Auflösen des *NBS* (ca. 30—40 Min.) geschüttelt. Nach Stehenlassen über Nacht wird die klare Lösung mit 1 l Wasser gemischt und mit KJ- und Natriumthiosulfat-Lösung zur Zerstörung des im Überschuß eingesetzten *NBS* aufgearbeitet. Nach Aufnehmen in Äther wird der letztere mit Na_2SO_4 getrocknet und abdestilliert; Ausb. 8,01 g kristallinisches Produkt (Schmp. 65—75°). Nach dem NMR-Spektrum (Abb. 1) enthält das Produkt *cis*- und *trans*-Brom-acetoxystilben im Verhältnis 25 : 75

³¹ L. J. Smith und M. M. Falhof, Org. Synth. **22**, 50 (1942).

³² A. Weissberger, E. S. Proskauer, J. A. Riddick und E. E. Toops jr., Organic Solvents, New York 1955 (russ., Moskau 1958, S. 367).

in einer Menge von 70% d. Th. Nach Umkristallisieren des Produktes aus 50 ml *n*-Hexan werden 2,44 g (31% d. Th.) *trans*-Brom-acetoxystilben gewonnen, Schmp. 112—114° (aus *n*-Hexan); Lit. 107° für eine Substanz mit unbekannter Konfiguration¹⁷.

$C_{16}H_{13}BrO_2$. Ber. C 60,56, H 4,13, Br 25,19.
Gef. C 60,62, H 4,19, Br 25,30.

IR-Spektrum (1% in CCl_4): 1200 und 1770 ($—CO—C=C—$), 1370 ($CH_3—$), 1655 ($>C=C<$), 1500 und 3030—3090 cm^{-1} ($C_6H_5—$).

NMR-Spektrum (15% in $CDCl_3$): 1,83 (Singlett, $CH_3COO—$), 7,1—7,8 (Multipllett, $C_6H_5—$) p. p. m. (Abb. 2).

Nach dem Absaugen der Fraktion des Dibrom-desoxybenzoin (s. unten) wird durch Verdampfen der Hexan-Lösung und Umkristallisieren des Rückstandes aus 95proz. Äthanol bei 0° C eine kristallinische Substanz (Schmp. 85—90°) isoliert, die nach der Analyse (Br 25,37%), den NMR- und IR-Spektren ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Brom-acetoxystilben (50 : 50) darstellt.

Herstellung des 1,1-Dibrom-2-oxo-diphenyläthans (Dibrom-desoxybenzoin)

Nach dem Absaugen der ersten kristallinischen Fraktion von Brom-acetoxystilben und Einengen des Filtrates auf 10 ml werden 1,05 g (12% d. Th.) Dibrom-desoxybenzoin, Schmp. 110—112° (aus *n*-Hexan), gewonnen (Lit. 112°)³³.

$C_{14}H_{10}Br_2O$. Ber. Br 45,14, Gef. Br 45,12.

IR-Spektrum (1% in CCl_4): 1705 ($>C=O$), 1500, 1605 und 3030 bis 3090 cm^{-1} ($C_6H_5—$).

NMR-Spektrum (10% in CCl_4): 7,1—7,9 p. p. m. ($C_6H_5—$).

Anmerkung: Die IR-Spektren werden im *Sadtler*-Katalog erscheinen.

Für Hilfe bei experimenteller Arbeit sprechen die Verfasser Frau *Ju. Wassilewa* ihren Dank aus.

³³ *H. Limpricht* und *H. Schwanert*, *Ann. Chem.* **155**, 70 (1870).