

DIE PHOTOSENSIBILISIERTE OXYDATION SEMICYCLISCHER DOPPELBINDUNGEN

E. KLEIN und W. ROJAHN

Forschungslaboratorium der DRAGOCO, Holzminden

(Received 17 March 1965)

Zusammenfassung—Die photosensibilisierte Oxydation semicyclischer Doppelbindungen ist in hohem Masse sterisch kontrolliert. Geringfügige Änderungen an der Geometrie des jeweiligen Ringsystems beeinflussen stark die Richtung des Reaktionsablaufes. Dies wird an Hand der Ergebnisse dieser Reaktion am Methylencyclopentan, Methylencyclohexan, Methylencycloheptan, $\Delta^{1(7)}$ -*p*-Menthen, $\Delta^{4(8)}$ -*p*-Menthen, Terpinolen und $\Delta^{2,4(8)}$ -*p*-Menthadien diskutiert.

Abstract—The photosensitized oxygenation of semicyclic double bonds is highly sterically controlled. Little changes in the geometry of the ring system have a considerable influence on the direction of the reaction. This is demonstrated by the results of this reaction with methylencyclopentane, methylencyclohexane, methylencycloheptane, $\Delta^{1(7)}$ -*p*-menthene, $\Delta^{4(8)}$ -*p*-menthene, terpinolene and $\Delta^{2,4(8)}$ -*p*-mentha-diene.

DIE photosensibilisierte Oxydation von ungesättigten alicyclischen Verbindungen ist in den letzten Jahren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Doch erst in neuerer Zeit haben die Arbeiten von Schenck,¹ Nickon und Bagli² sowie Schuller und Lawrence³ den stereochemischen Verlauf dieser Reaktion aufgeklärt. Die Autoren sind sich darin einig, dass ein cyclischer Sechsringsmechanismus vorliegt, bei dem der angeregte Sensibilisator-Sauerstoff-Komplex senkrecht zur Doppelbindungsebene angreift und bei cyclischen Olefinen stets das leichter erreichbare axiale bzw. quasiaxiale allylständige Wasserstoffatom unter Verschiebung der Doppelbindung abgelöst wird. Die auf diese Weise durch indirekt substituierende Addition in der Allylsetzung⁴ entstandenen Hydroperoxide sind sterisch einheitlich und lassen sich durch Reduktion leicht in die entsprechenden Allylalkohole umwandeln. Es ist also mit dieser eleganten Oxydationsmethode möglich, stereospezifisch eine Hydroxylgruppe in eine olefinische Verbindung einzuführen.

Bei Kohlenwasserstoffen mit *semicyclischer* Doppelbindung sollte diese Reaktion zu primären Allylalkoholen führen, doch sind bislang nur sehr wenige Untersuchungen an dieser Substanzklasse durchgeführt worden. Schenck⁵ isolierte als einziges Reaktionsprodukt der photosensibilisierten Oxydation von β -Pinen (I) das Myrtenylhydroperoxid (II) bzw. nach Reduktion das Myrtenol (III). Dässler⁶ konnte aus Sabinen (IV) das 10-Hydroxythujen (V) erhalten.

¹ G. O. Schenck und K. Gollnick, *Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen* No. 1256. Westdeutscher Verlag, Köln und Opladen (1963); G. O. Schenck, K. Gollnick, G. Buchwald, S. Schroeter und G. Ohloff, *Liebigs Ann.* **674**, 93 (1964).

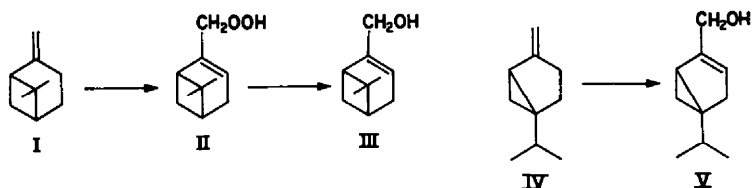
² A. Nickon und F. Bagli, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 6330 (1959); A. Nickon und F. Bagli, *Ibid.* **83**, 1498 (1961).

³ W. H. Schuller und R. V. Lawrence, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 2563 (1961).

⁴ G. O. Schenck, *Naturwissenschaften* **35**, 28 (1948).

⁵ G. O. Schenck, W. Eggert und W. Denk, *Liebigs Ann.* **584**, 177 (1953).

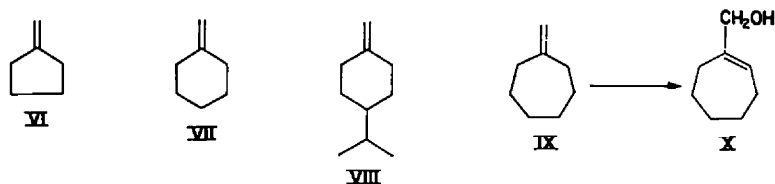
⁶ H. D. Dässler, *Liebigs Ann.* **622**, 194 (1959).



Beide Autoren stellten übereinstimmend fest, dass die Reaktionsgeschwindigkeit, die durch Messung der Sauerstoffaufnahme leicht ermittelt werden kann, bei diesen Verbindungen mit endständiger Doppelbindung weitaus geringer ist als bei Substanzen mit der Doppelbindung im Ring. Andererseits fand Schenck,⁷ dass das Cyclohexylidencyclohexan unter denselben Reaktionsbedingungen wie beim β -Pinen relativ schnell Sauerstoff aufnimmt, d.h. die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht sich wesentlich, wenn an Stelle der beiden Wasserstoffatome der endständigen Doppelbindung zwei organische Reste stehen. Für diese grossen Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit können zwei Faktoren bestimmend sein—ein energetischer und ein sterischer. Ist der energetische Faktor ausschlaggebend, so sollten die Aktivierungsenergien, welche zur Oxydation unterschiedlich substituierter Doppelbindungen benötigt werden, erheblich von einander abweichen. Nach den Messungen von Schenck⁸ beträgt die Aktivierungsenergie der photosensibilisierten Oxydation in allen bisher untersuchten Fällen jedoch nur 0–4 kcal/Mol und daher ist es wahrscheinlich, dass der geschwindigkeitsbestimmende Faktor sterischer Natur ist.

Um tieferen Einblick in den stereochemischen Ablauf der Reaktion zu erhalten, haben wir eine Reihe von Verbindungen mit semicyclischer Doppelbindung auf ihr Verhalten bei der photosensibilisierten Oxydation geprüft. Dabei erhielten wir überraschende Ergebnisse, die den Beweis erbrachten, dass schon eine geringfügige Änderung der Molekülstruktur einen wesentlichen Einfluss auf die Reaktion hat.

Methylencyclopentan (VI), Methylencyclohexan (VII) und $\Delta^{1(7)}$ -*p*-Menthen (VIII)⁹ wurden selbst nach tagelanger Bestrahlung in Gegenwart von Rose Bengale als Sensibilisator und unter Begasung mit Sauerstoff nicht oxydiert. Methylencycloheptan (IX) lieferte bei derselben Behandlung in 17%iger Ausbeute nach Reduktion des



entstandenen Hydroperoxids das Hydroxymethylcyclohepten-1 (X). Das $\Delta^{4(8)}$ -*p*-Menthen (XI) hingegen ergab in 54,6 %iger Ausbeute ein Stereoisomerenmisch der beiden Δ^8 -*p*-Menthenole-4 (XII) und nur Spuren des Δ^3 -*p*-Menthenol-8.

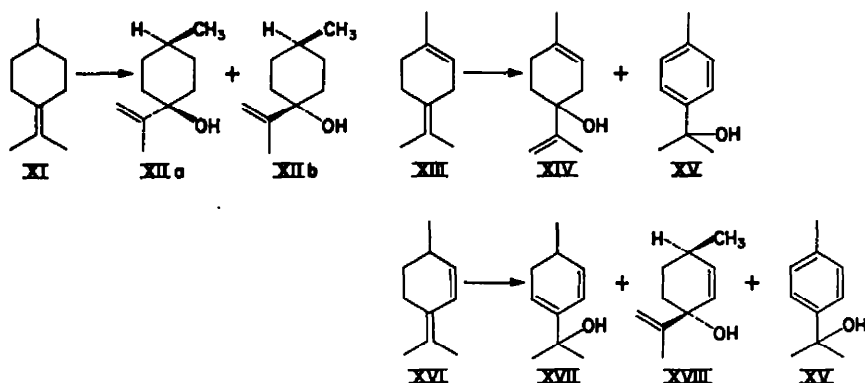
Ähnlich verhielt sich das Terpinolen (XIII). Nach der Reduktion des Hydroperoxidgemisches isolierten wir 55,6 % $\Delta^{1,8}$ -*p*-Menthadien-4-ol (XIV) und 23,9% α, α -*p*-Trimethylbenzylalkohol (XV).

⁷ G. O. Schenck und K.-H. Schulte-Elte, *Liebigs Ann.* **618**, 185 (1958).

⁸ G. O. Schenck und E. Koch, *Z. Elektrochem.* **64**, 170 (1960).

⁹ E. Klein und W. Rojahn, *Dragoco Report* **11**, 123 (1964).

Wiederum anders verläuft die Reaktion mit dem $\Delta^{2,4(8)}$ -*p*-Menthadien (XVI). Hier entstand als Hauptprodukt das $\Delta^{2,4}$ -*p*-Menthadien-8-ol (XVII) neben 13% $\Delta^{2,8}$ -*p*-Menthadien-4-ol (XVIII) und 8% α,α , *p*-Trimethylbenzylalkohol. Dieses Ergebnis stimmt gut mit dem überein, das Schuller und Lawrence³ bei der photosensibilisierten Oxydation von Neoabietinsäure erhielten. Auch dort ist die Wanderung der Doppelbindung in den Ring bevorzugt.



Um auszuschliessen, dass unsere Produkte das Ergebnis einer normalen Autoxydation sind, haben wir die einzelnen Kohlenwasserstoffe unter den gleichen Bedingungen, jedoch ohne Licht, mit Sauerstoff behandelt. In keinem Fall erhielten wir Produkte wie bei der photosensibilisierten Oxydation. Eine Ausnahme machte der α,α , *p*-Trimethylbenzylalkohol, der auch bei der Autoxydation von Terpinolen in geringer Menge entstanden war.¹⁰

DISKUSSION

Vergleicht man die Molekülmodelle der genannten Kohlenwasserstoffe, so erkennt man, dass die räumlichen Abstände zwischen den beiden Reaktionszentren im Molekül—dem allylständigen axialen bzw. quasiaxialen Wasserstoffatom und dem einen Ende der semicyclischen Doppelbindung—verschieden sind. Im Methylencyclopentan (VI), Methylencyclohexan (VII) und $\Delta^{1(7)}$ -*p*-Menthen (VIII) ist der Abstand zwischen den Zentren so gross, dass die Ausbildung des zum Ablauf der Reaktion notwendigen cyclischen Übergangszustandes anscheinend verhindert wird und daher keinerlei Umsetzung eintritt. Wird nun durch Einführung einer Brückenbindung in den Cyclohexanring das Molekülgerüst etwas verdrillt, wie im β -Pinen (I) und Sabinen (IV), so verkürzt sich der Abstand zwischen den Reaktionszentren und der cyclische Sechsringsmechanismus kann ablaufen. Derselbe Effekt wird durch eine Vergrösserung des Ringes, wie am Beispiel des Methylencycloheptans (IX) zu sehen ist, bewirkt.

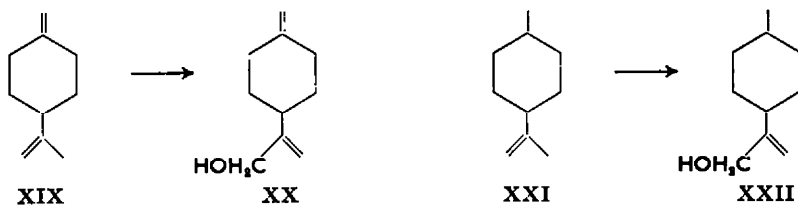
Wie empfindlich der Richtungsablauf der Reaktion auf eine solche Abstandsverkürzung reagiert, ist ersichtlich am $\Delta^{4(8)}$ -*p*-Menthen (XI), Terpinolen (XIII) und $\Delta^{2,4(8)}$ -*p*-Menthadien (XVI). Während beim $\Delta^{4(8)}$ -*p*-Menthen (XI) die Doppelbindung ausschliesslich in die Δ^8 -Stellung verschoben wird, tritt beim $\Delta^{2,4(8)}$ -*p*-Menthadien (XVI) und graduell auch beim Terpinolen (XIII) eine Verschiebung der Doppelbindung in die andere Richtung ein. Die $\Delta^{4(8)}$ -Doppelbindung im $\Delta^{4(8)}$ -*p*-Menthen (XI)

¹⁰ E. Klein, H. Farnow und W. Rojahn, *Dragoco Report* 12, 3 (1965).

verhält sich also wie die semicyclische Doppelbindung des Methylcyclohexans (VII) und reagiert analog der Doppelbindung im Cyclohexylidencyclohexan. Diese Richtungsänderung der Doppelbindungsverschiebung im Falle des Terpinolens und $\Delta^{2,4(8)}$ -*p*-Menthadiens wird durch die Einführung zweiter trigonaler C-Atome in den Cyclohexanring durch die zusätzliche Doppelbindung in Δ^1 - bzw. Δ^2 -Stellung bewirkt. Beim Terpinolen (XIII) überwiegt jedoch die Tendenz eines Angriffs des Sauerstoffs am C-4-Atom unter Verschiebung der Doppelbindung in die Δ^8 -Stellung. Der Abstand zwischen dem C-8-Atom und dem Wasserstoffatom am C-4- bzw. C-5 ist im Terpinolen (XIII) schon so weit verkürzt, dass auch zwischen diesen Zentren die Reaktion ablaufen kann und die $\Delta^{4(8)}$ -Doppelbindung—wenn auch in geringerem Masse—in den Ring verschoben wird. Das dabei entstehende *p*-Menthadienol-8 konnte nicht gefasst werden, da es unter unseren Bedingungen durch den anwesenden Sauerstoff zum α, α -*p*-Trimethylbenzylalkohol (XV) dehydriert wurde.

Im Falle des $\Delta^{2,4(8)}$ -*p*-Menthadien (XIV) ist das Molekül durch die in Konjugation stehenden Doppelbindungen um ein geringfügiges mehr gegenüber dem Terpinolen verdrillt, doch reicht dieses schon aus um das Produkt mit der in den Ring verschobenen Doppelbindung zum Hauptprodukt werden zu lassen. Auch hier ist der α, α -*p*-Trimethylbenzylalkohol (XV) ein Sekundärprodukt.

Ein weiterer Beweis für die Abhängigkeit der photosensibilisierten Oxydation von sterischen Faktoren ist die von uns bereits beschriebene Reaktion mit $\Delta^{1(7),8}$ -*p*-Menthadien (XIX) und Δ^8 -*p*-Menthen (XXI).⁹ Das erstere besitzt zwei endständige Doppelbindungen und sollte nach den bisherigen Vorstellungen glatt an der semicyclischen Doppelbindung oxydiert werden. Dies traf jedoch nicht zu, es entstand vielmehr das $\Delta^{1(7),8}$ -*p*-Menthadien-ol-(10) (XX), wenn auch nur in geringer Ausbeute. Das Δ^8 -*p*-Menthen (XXI) lieferte unter denselben Bedingungen das Δ^8 -*p*-Menthenol-(10) (XXII).



In beiden Fällen trat keine Verschiebung der Doppelbindung in die $\Delta^{4(8)}$ Stellung ein, obwohl das Wasserstoffatom am C-4 axial stehen sollte. Die Erklärung dafür ist die schnelle Rotation der Isopropenylgruppe um die Bindung zwischen C₄ und C₈. Es werden dabei nur zwei sterisch günstige Anordnungen der Δ^8 -Doppelbindung zum Wasserstoffatom am C-4 durchlaufen, die jedoch infolge der rotierenden Isopropenylgruppe nur von kurzer Dauer sind. Aus diesem Grunde kann sich der cyclische Übergangszustand nicht einstellen, da er zu seiner Bildung eine längere Zeit als die der Rotationsfrequenz benötigt. Ein orientierender Versuch mit Vinylcyclohexan zeigte, dass auch bei dieser Verbindung keine Verschiebung der Doppelbindung unter Ablösung des Allylwasserstoffs eintrat.

Mit Hilfe dieser Vorstellungen und zusätzlich ausgewählten Beispielen sollte es möglich sein, durch exakte physikalisch-chemische Messungen Aussagen über die räumlichen Dimensionen des Übergangszustandes und die Art des angeregten Sensibilisator-Sauerstoffkomplexes zu machen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Gaschromatographischen Untersuchungen wurden mit einem Gerät der Fa. Perkin-Elmer, Modell 116 E, 2 m Standardsäule R (Polypropylenglycol), bei 180° mit He als Trägergas durchgeführt. Die IR-Spektren wurden mit einem IR-Spektrophotometer Modell 21 (NaCl-Prisma, NaCl-Küvetten 0,028 mm Schichtdicke) aufgenommen. Die Schmelzpunkte wurden mit einem Kofler-Heiztischmikroskop bestimmt und sind korrigiert. Die photosensibilisierten Oxydationen wurden in einer mit Hilfe eines Thermostaten auf 20° gehaltenen Tauchlampenapparatur¹¹ aus Glas unter Begasung mit O₂ durchgeführt. Als Lösungsmittel diente Methanol, als Sensibilisator Rose Bengale und als Strahlungsquelle eine Quecksilberhochdrucklampe der Fa. Philips Typ 400 W HPT. Zur Aufarbeitung der Oxydationsansätze wurde das Lösungsmittel weitgehend an einem Rotationsverdampfer im Vakuum (3 mm/Hg) abdestilliert. Der verbleibende peroxydische Rückstand wurde nach Hock¹² mit Natriumsulfit-Lösung reduziert.

*Photosensibilisierte Oxydation (Phot. Ox.) von Methylencyclopentan (VI),¹³ Methylencyclohexen (VII)¹⁴ und $\Delta^{1(7)}$ -*p*-Menthen (VIII)¹⁵*

Der jeweilige Kohlenwasserstoff (50 g) in 1 l, Methanol nahm in Gegenwart von 2 g Rose Bengale trotz 4-tägiger Versuchsdauer unter Belichtung keinen Sauerstoff auf. Die Reaktionslösungen zeigten keinerlei peroxydische Reaktion gegenüber KJ oder Pb (OCOCH₃)₂. Bei der fraktionierten Destillation wurden die unveränderten Ausgangsstoffe zurückgewonnen.

Phot. Ox. von Methylencycloheptan (IX)

Verbindung IX¹⁶ (55 g) wurde zusammen mit 2 g Sensibilisator in 1 l, Methanol gelöst und wie oben beschrieben photoxydiert. Nach 42 Stunden brachen wir den Versuch ab. Bis zu diesem Zeitpunkt betrug der O₂-Verbrauch 2400 cm³ (21,4% d.Th.). Nach Reduktion und üblicher Aufarbeitung erhielten wir 10,5 g (16,7% d.Th.) Hydroxymethylcyclohepten-(1) (X) $d_4^{20} = 1,0533$, $n_D^{20} = 1,4979$. Das *p*-Nitrobenzoat konnte nicht kristallisiert erhalten werden.

Hydroxymethylcycloheptan: 6,5 g X wurde in 50 ml Äthylacetat in Gegenwart von 0,1 g PtO₂ hydriert. Ausbeute: 6,2 g (98% d.Th.) $d_4^{20} = 0,9450$, $n_D^{20} = 1,4771$, *p*-Nitrobenzoat Schmp. 49–50°. Das IR-Spektrum und die physikalischen Konstanten waren identisch mit denen des synthetisch aus Cycloheptylbromid über die Cycloheptancarbonsäure hergestellten Alkohols.

*Phot. Ox. von $\Delta^{4(10)}$ -*p*-Menthen (XI)*

Verbindung XI¹⁷ (138 g) in 1 l, Methanol nahm in Gegenwart von 2 g Rose Bengale innerhalb 2 Stunden 1 Mol O₂ (22,4 l) auf. Die Aufarbeitung nach der Reduktion der Hydroperoxide ergab 140 g 90% d. Th.) eines Alkoholgemisches, das nach gaschromatographischer Untersuchung aus zwei im Verhältnis 1:1 vorliegenden Substanzen bestand. Nach fraktionierter Destillation an einer Ringspaltkolonne (Fa. Stage, Köln) erhielten wir

*Peak 1. trans- Δ^8 -*p*-Menthen-4-ol (XIIa), $d_4^{20} = 0,9256$, $n_D^{20} = 1,4758$, Phenylurethan Schmp. 179–180°*

*Peak 2. cis- Δ^8 -*p*-Menthen-4-ol (XIIb), $d_4^{20} = 0,9348$, $n_D^{20} = 1,4792$, Schmp. 25–26°, Phenylurethan Schmp. 114–116°.*

Die IR-Spektren zeigten eindeutig die Absorptionen für die endständige Doppelbindung der Isopropenylgruppe.

trans-p-Menthan-4-ol.¹⁸ 3,1 g XIIa in 50 ml Äthylacetat nahmen in Gegenwart von 0,1 g PtO₂ innerhalb 20 Minuten die für eine Doppelbindung berechnete Menge an H₂ auf. Ausbeute: 3,1 g (99% d.Th.) $d_4^{20} = 0,9023$, $n_D^{20} = 1,4614$, Schmp. 14°, Phenylurethan Schmp. 98,5–99,5°.

¹¹ G. O. Schenck, in A. Schönberg *Präparative organische Photochemie* S. 210 ff. Springer-Verlag, Berlin (1958).

¹² H. Hock und S. Lang, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **75**, 313 (1942).

¹³ O. Wallach, *Liebigs Ann.* **347**, 325 (1906).

¹⁴ O. Wallach, *Liebigs Ann.* **347**, 329 (1906).

¹⁵ R. L. Webb und J. B. Bain, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 4279 (1953).

¹⁶ O. Wallach, *Liebigs Ann.* **345**, 146 (1906).

¹⁷ Y. R. Naves, *Helv. Chim. Acta* **42**, 1174 (1959).

¹⁸ W. Hüchel, D. Maucher, O. Fechtig, J. Kurz, M. Heinzel u. A. Hubele, *Liebigs Ann.* **645**, 115 (1961).

cis-p-Menthan-4-ol.¹⁹ 3,5 g XIIb wurden wie vorstehend beschrieben hydriert. Ausbeute: 3,5 g (99% d.Th.), Schmp. 51–51,5°, Phenylurethan Schmp. 139–140°.

*Phot. Ox. von Terpinolen (XIII)**

Verbindung XIII (136 g; $d_4^{20} = 0,8591$, $n_D^{20} = 1,4900$) in 1 l. Methanol und 2 g Sensibilisator nahmen innerhalb 2 Stunden 1 Mol O₂ (22,4 l) auf. Nun wurde der Versuch abgebrochen um die Bildung eines Peroxihydroperoxids²⁰ zu verhindern. Nach der Reduktion mit Natriumsulfit erhielten wir 122 g (79,5% d.Th.) Alkoholgemisch, das nach gaschromatographischer Untersuchung aus zwei Substanzen im Verhältnis 2:1 bestand.

Nach fraktionierter Destillation an einer Ringspaltkolonne erhielten wir:

Peak 1. $\Delta^{1,8}$ -*p*-Menthadien-4-ol (XIV), $d_4^{20} = 0,9574$, $n_D^{20} = 1,4961$, Phenylurethan Schmp. 130–131°. Das IR-Spektrum steht im Einklang mit der angenommenen Struktur. Bei der Hydrierung wurden unter Aufnahme von 2 Mol H₂ die beiden *cis*, *trans* isomeren *p*-Menthan-4-ole gebildet.

Peak 2. α, α , *p*-Trimethylbenzylalkohol (XV), $d_4^{20} = 0,9763$, $n_D^{20} = 1,5191$, Das IR-Spektrum und die physikalischen Konstanten waren identisch mit den Literaturangaben.²²

*Phot. Ox. von $\Delta^{2,4(6)}$ -*p*-Menthadien (XVI)*

Verbindung XVI²³ (136 g; $d_4^{20} = 0,8562$, $n_D^{20} = 1,5033$) wurde wie oben beschrieben oxydiert. Nach Aufnahme eines Mols O₂ wurde der Versuch abgebrochen. Die Aufarbeitung nach der Reaktion lieferte 83 g (54,6% d.Th.) eines Alkoholgemisches, das nach gaschromatographischer Untersuchung aus drei Komponenten bestand. Peak 1 stellte 79% des Gemisches, Peak 2 13% und Peak 3 8% dar. Die fraktionierte Destillation lieferte:

Peak 1. $\Delta^{2,4}$ -*p*-Menthadien-8-ol (XVII), $d_4^{20} = 0,9428$, $n_D^{20} = 1,4918$, Phenylurethan Schmp. 115–116°, UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max}} = 258,5 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 2340$. Die Hydrierung führte unter Aufnahme von 2 Mol H₂ zu einem Gemisch der stereoisomeren Dihydro- α -Terpineole.

Peak 2. *cis*- $\Delta^{2,6}$ -*p*-Menthadien-4-ol (XVIII), $d_4^{20} = 0,9546$, $n_D^{20} = 1,4945$, Phenylurethan Schmp. 118–119°. Dieser Alkohol konnte destillativ nur angereichert werden. Seine Reinigung erfolgte durch Chromatographie an einer Kieselgelsäule (5 g 60%iger Alkohol, 100 g Kieselgel, Fließmittel: 10% Cyclohexan, 15% Äthylacetat, 75% CCl₄). Das IR-Spektrum zeigte deutlich die Absorptionen für eine endständige und eine *cis*-Doppelbindung. Die Hydrierung führte zum *cis-p*-Menthan-4-ol¹⁹ mit dem bekannten Schmelzpunkt von 51–51,5°—Phenylurethan Schmp. 139 bis 140°.

Peak 3. α, α , *p*-Trimethylbenzylalkohol (XV).

* Die photosensibilisierte Oxydation von Terpinolen ist bereits früher von G. O. Schenck²¹ untersucht worden, doch konnten damals keine definierten Produkte isoliert werden.

¹⁹ Y. -R. Naves, *Helv. Chim. Acta* **31**, 1937 (1948).

²⁰ G. O. Schenck, *Angew. Chem.* **69**, 593 (1957).

²¹ G. O. Schenck, H. Eggert und W. Denk, *Liebigs Ann.* **584**, 193 (1953).

²² J. N. Borglin, D. A. Lister, E. J. Lorand und J. E. Reese, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 4591 (1950).

E. J. Lorand und J. E. Reese, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 4596 (1950).

²³ G. L. K. Hunter und W. B. Brodgen, *J. Org. Chem.* **28**, 1679 (1963).