

ÜBER PARAMAGNETISCHE DIMERENKOMPLEXE DES SUBSTITUIERTEN TRIPHENYLMETHYLRADIKALS

W. BROSER, H. KURRECK* und W. NIEMEIER

Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin, 1 Berlin 33, Thielallee 63-67, Deutschland

(Received in Germany 7 August 1975; Received in the UK for publication 1 December 1975)

Zusammenfassung—In konzentrierten Lösungen des Tri-*p*-biphenylmethyl-Radikals und einiger Derivate lassen sich in glasartiger Matrix mit der EPR-Spektroskopie Triplettzustände mit schwacher Kopplung der ungepaarten Elektronen ($D \sim 300$ MHz) nachweisen. Die Messergebnisse sind mit der Bildung von (intermolekularen) π -Komplexen aus jeweils zwei Dubletttradikalen deutbar, deren Triplettzustand für einen Nachweis mit der EPR energetisch hinreichend tief liegt. Nach quantenmechanischen Modellrechnungen liegen die π -Komplexe in ekliptischer Konformation vor, wobei der Abstand zwischen den radikalischen Hälften etwa 4.3–4.7 Å beträgt.

Abstract—Highly concentrated frozen solutions of the tri-*p*-biphenylmethyl doublet radical exhibit ESR triplet spectra with an electron–electron dipolar coupling parameter D of about 300 MHz. This is explained by the formation of intermolecular π -complexes from pairs of doublet radicals resulting in a coupling of the two unpaired electrons to a sufficiently low triplet state. Quant-mechanical model calculations (using a point charge approximation for the *p*- π AO's) indicate that the π -complexes exist in an ecliptical conformation with a distance of 4.3–4.7 Å between the two doublet moieties.

EINLEITUNG

π -Elektronenreiche Verbindungen geeigneter Geometrie sind—meist in höherer Konzentration—befähigt, durch intermolekulare Wechselwirkungen der π -Systeme sogen. " π -Komplexe" auszubilden, die sich durch komplexindividuelle chemische und spektroskopische Eigenschaften auszeichnen. Besonders stabile EDA-Komplexe entstehen dann, wenn Elektronendonator- mit Elektronenacceptorsystemen in Wechselwirkung treten können. Auch von organischen Dubletttradikalen ist die Bildung von π -Komplexen bekannt; hier ist insbesondere das semichinonartige Würstersche Blau eingehender untersucht worden.¹ Ungewöhnliche Bindungsverhältnisse liegen in dem Assoziat eines Radikals mit Quartett-Grundzustand, dem 1,3,5 - Benzotriyl - tris[di(*p* - biphenyl)methyl] vor, dessen Assoziationsenthalpie Null ist und dem daher eine sogen. "Entropiebindung" zugeschrieben wird.² Schliesslich können Radikalionen auch Dimerenkomplexe bilden, bei denen beispielsweise aus zwei organischen Anion-Radikalen und zwei Alkali-Gegenionen paramagnetische Komplexe aus insgesamt vier Ionen entstehen, vgl. z.B. Lit.³

Eine andere Verknüpfung zeigt das Triphenylmethylradikal, dessen dimere Komponente nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen⁴ die Struktur eines 1 - Diphenylmethyl - 4 - triphenylmethyl - cyclohexadiens - (2,5), also die einer diamagnetischen Verbindung besitzt, in der die beiden hälftigen, ursprünglich radikalischen Monomeren durch Kompensation der ungepaarten Elektronenspins eine "echte" σ -Bindung ausgebildet haben. Die Dimerisierung zum Hexaphenyläthan wird also vermieden. Im Gegensatz zum einfachen Tritylradikal liegt das Tri-*p*-biphenylmethylradikal (4c) in Lösung vollständig monomer vor, eine temperaturabhängige Neigung zur Assoziation liess sich nicht nachweisen.⁵ Die Struktur dieses Radikals 4c und auch die der Radikale 2c

und 3c konnte durch ENDOR-Untersuchungen gesichert werden.⁶ Im folgenden soll nun über genauere EPR-Untersuchungen an konzentrierten Lösungen substituierter Triphenylmethylradikale berichtet werden.

SYNTHESEN UND EPR-MESSERGEBNISSE

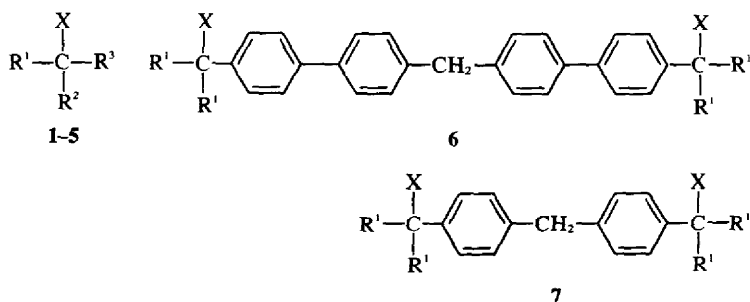
Die Darstellung der im R-Schlüssel aufgeführten Verbindungen a und b erfolgte nach konventionellen Methoden. Soweit die Substanzen erstmals oder über eine Synthesevariante erhalten wurden, ist ihre Herstellung im experimentellen Teil wiedergegeben.

Aus den Bromiden b bilden sich unter Sauerstoffausschluss mit Molekularsilber farbige, freie Radikale, die mit der EPR-Methode durch eine Absorption bei $g \sim 2$ als organische Dubletttradikale identifizierbar sind. Arbeitet man mit relativ konzentrierten, etwa 10^{-2} -molaren toluolischen Lösungen† und erzeugt man durch Abkühlen auf 160 K eine glasartige Matrix, so gelangt man bei den Verbindungen 4c, 5c und 6c zu EPR-Spektren von einem Habitus, wie er in Abb. 1 für die Verbindung 4c wiedergegeben ist. Derartige EPR-Glasspektren sind typisch für regellos orientierte Moleküle im Triplettzustand.⁷ Diese Interpretation wird insbesondere dadurch gestützt, dass neben den z - und xy -Abrisskanten im Hochfeldteil des Spektrums bei den Radikalen 4c und 6c auch der Halfeldübergang bei " $g \sim 4$ " nachgewiesen werden konnte (vgl. Abb. 1). Aus den EPR-Spektren lassen sich die in Tabelle 1 aufgeführten Nullfeldaufspaltungparameter entnehmen. Die Absorptionslinien zeigen die bereits früher an den Spektren von Biradikalen beobachtete Linienverbreiterung, wenn das glasartige Lösungsmittel in den kristallinen Zustand übergeht⁸ (vgl. Abb. 1).

DISKUSSION UND QUANTENMECHANISCHE MODELLRECHNUNGEN

Der Nachweis eines Triplettzustandes ist für die Systeme 4c und 5c bemerkenswert, da diese—zumindest in ihrer monomeren Form—nur ein ungepaartes Elektron besitzen, mithin im Dublettzustand vorliegen sollten. Eine in der Glasmatrix grundsätzlich mögliche anisotrope

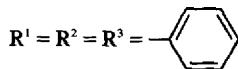
†Diese Radikalkonzentration ist mindestens um den Faktor 10 grösser als die für die EPR-Untersuchungen an Biradikalen mit intramolekularer Kopplung der Elektronenspins optimale Konzentration.⁸



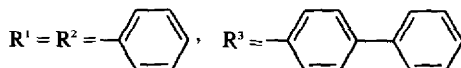
Substanz

X = OH : Carbinole **a**
 X = Br : Bromide **b**
 X = Elektron : Radikale **c**

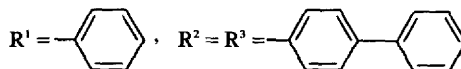
1



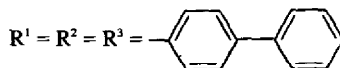
2



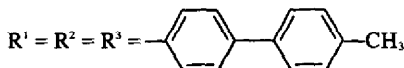
3



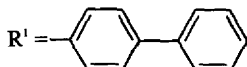
4



5



6



7

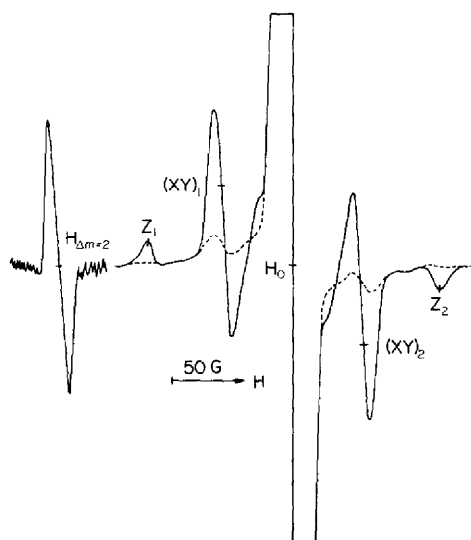
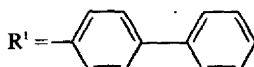


Abb. 1. EPR-Pulserspektrum von **4c** in Toluol bei 155°K in unterkühlter Matrix, gestrichelte Darstellung in eingefrorener Matrix unter gleichen Aufnahmebedingungen, links Halbfeldübergang; $H_{z1} = 3132.9$ G, $H_{z2} = 3339.5$ G, $H_{(xy)1} = 3184.8$ G, $H_{(xy)2} = 3285.1$ G, $H_0 = 3236.1$ G, $H_{\Delta m=2} = 1617.0$ G.

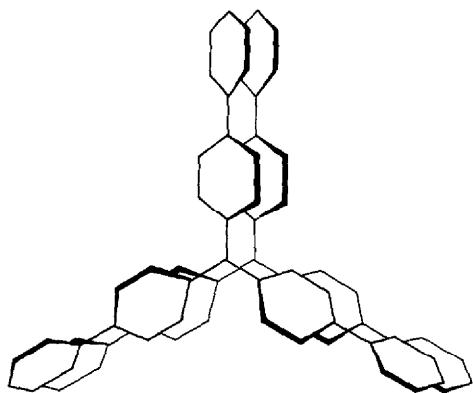
Tabelle 1. Nullfeldaufspaltungsparameter, gemessene und aus H_0 (der Dublettabsorption) und D_z berechnete Resonanzhalbfelder

Radikale	D_z	D_{xy}	E	$H_{\Delta m=2}$ [Gauss]	
	[MHz]	[MHz]	[MHz]	Ber.	Gem.
1C	—	—	—	—	—
2C	—	—	—	—	—
3C	—	—	—	—	—
4C	290	281	—	1617	1617
5C	275	267	—	—	—
6C	293	297	—	1618	1619
7C	83	—	—	1633	1633

voneinander beträgt *ca.* 200 Gauss) sicher aus, da die grösste HFS-Kopplungskonstante kleiner ist als 3 Gauss.⁶ Hinzu kommt der nur für Tripletzustände mögliche, im Spektrum deutlich erkennbare Halbfeldübergang. Demnach muss eine intermolekulare Wechselwirkung zwischen den ungepaarten Spins zweier radikalischer Spezies vorliegen, die zu einem π -Komplex mit Tripletgrundzustand oder mit geringem Singlett-Triplett-Abstand, also thermisch bevölkerbarem Tripletanregungszustand führt. Zur Klärung der Frage, ob die gefundene Nullfeldaufspaltung von *ca.* 300 MHz tatsächlich mit der Ausbildung eines π -Komplexes aus zwei Dublett-radikalen gedeutet werden kann, haben wir quantenmechanische Modellrechnungen durchgeführt, die bereits früher auf andere biradikalische Systeme angewendet wurden.⁸

Protonen-HFS, die vom gleichen Habitus wie die einer Tripletabsorption sein kann, scheidet wegen der grossen Gesamtaufspaltung (der Abstand der z-Komponenten

Das in l.c.⁸ bereits beschriebene EDV-Programm zur Berechnung von D-Parametern aus der Molekültopologie lässt sich auch auf (intermolekulare) π -Komplexe anwenden, wenn man bei der Hückel-Rechnung das Resonanzintegral der die beiden Tri-*p*-biphenylmethyl Hälften verknüpfenden fiktiven Bindung Null setzt. Im gewählten Modell besitzen beide Reste die D_3 -Symmetrie. Die inneren Phenylenringe sind um $\alpha = 30^\circ$, die äusseren Phenylringe um $\alpha = 60^\circ$ in der Art von Propellerflügeln gegen die durch die C_3 -Achsen definierte Ebene verdrillt. Die C_3 -Achse ist beiden Resten gemeinsam; der Abstand zwischen den beiden zentralen C-Atomen auf dieser Achse—das ist auch der Abstand zwischen den durch die jeweiligen C_2 -Achsen definierten Ebenen—sei mit r bezeichnet. In der ekliptischen Konformation besitzt der



Komplex die D_3 -Symmetrie (der Verdrillungswinkel zwischen den Resten ist $\varphi = 0^\circ$), während die gestaffelte Konformation ($\varphi = 60^\circ$) von C_3 -Symmetrie ist. Die Rechnungen wurden für die ekliptische und für die gestaffelte Konformation unter Variation des Abstandes r durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abb. 2 graphisch dargestellt. Aus der Abb. 2 ist zu erkennen, dass die ekliptische Konformation bei gleichem r grössere D-Parameter ergibt als die gestaffelte und dass dem gemessenen D-Wert von 290 MHz ein Abstand r von 4.7 bzw. 4.5 Å entspricht. Allerdings sind die r -Werte nur wenig von der Konformation abhängig.

Der aus den gemessenen D-Parametern im Rahmen des Modells ermittelte Abstand von etwa 4.6 Å ist ca. dreimal

so gross wie der einer "normalen" C-C-Einfachbindung und mehr als doppelt so gross wie der Van der Waalsche Radius eines aromatischen Systems (1.85 Å). Dieser Abstand schliesst eine dem Äthan ähnliche σ -Verknüpfung der beiden zentralen C-Atome aus. Für die Komponente des Van der Waalschen Radius in Richtung der C_3 -Achse gilt wegen der Verdrillung der Phenyl- bzw. Phenylringe $r_{C_3} = r/\cos \alpha$. Für $\alpha = 30^\circ$ ist $r_{C_3} = 2 \cdot 14 \text{ Å}$, was bei ekliptischer Konformation einem Abstand von $r = 4.28 \text{ Å}$ entspricht. Dieser Wert stimmt in Anbetracht der groben Näherung der Modellrechnung befriedigend mit dem aus dem experimentellen D-Parameter berechneten Abstand überein.

Die Ergebnisse der Rechnungen sprechen also ebenfalls für die Annahme, dass die Triplettabsorption von einem π -Komplex herrührt; sie erlauben darüber hinaus den Schluss, dass dieser Komplex von D_3 -Symmetrie ist, also in der ekliptischen Konformation mit einem Abstand r der Reste von ca. 4.3–4.7 Å vorliegt, zumal eine signifikante intermolekulare Wechselwirkung zwischen den π -Systemen der Dublett-Radikalhälften nur in der ekliptischen Konformation möglich ist.

Auch der für die Verbindung 6c gefundene D-Wert ist mit der Annahme der Ausbildung eines π -Komplexes zufriedenstellend deutbar, während eine für 6c grundsätzlich mögliche intramolekulare Kopplung der Elektronenspins zum Triplettzustand ausgeschlossen erscheint. Bei unseren früheren Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Molekülstruktur und Nullfeldaufspaltung konnten wir nämlich zeigen, dass beispielsweise das ähnlich gebaute Biradikal 7c wegen seines relativ grossen Abstandes der in Schwerpunkten lokalisiert gedachten ungepaarten Elektronen von ca. 9.5 Å (Molekülmodell) einen D-Wert von nur ca. 80 MHz besitzt. Folglich sollte 6c mit noch weiter voneinander entfernten Spindichtezentren (ca. 16.4 Å) einen D-Wert von etwa 20 MHz ergeben und sich daher dem EPR-Nachweis entziehen (Linienbreite der Triplettatelliten; Dublettverunreinigung). Das erst in einer im Vergleich zur Messkonzentration des Biradikals 7c um den Faktor 10 grösseren Konzentration auftretende Triplettpektrum liefert den für ein intramolekulares Triplett viel zu grossen D-Wert von 293 MHz, der andererseits innerhalb der Fehlergrenze mit dem von 4c übereinstimmt. 4c kann aber nur ein intermolekulares Triplett geben. Mithin verhält sich 6c wie ein verdoppeltes Monoradikal, bei dem ein Triplettzustand nur durch eine intermolekulare Wechselwirkung nachgewiesen werden kann.

Bei den Verbindungen 2e und 3e liess sich kein Triplettzustand nachweisen. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass ein π -Komplex unter den gegebenen Versuchsbedingungen infolge der kleineren π -Systeme nicht gebildet wird oder dass der Singlett-Triplett-Termbestand bei diesen π -Komplexen so gross ist, dass der Triplettzustand für einen EPR-spektroskopischen Nachweis nicht hinreichend bevölkert ist. Eine Entscheidung kann allerdings anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht getroffen werden.

Es muss noch darauf hingewiesen werden, dass der D-Parameter von 4c zufällig (?) mit dem Wert des von uns früher untersuchten phenylierten Tschitschibabinschen KW übereinstimmt ($D = 295 \text{ MHz}$) und dass die EPR-Spektren beider Verbindungen nahezu deckungsgleich sind. Da andererseits in einer literaturbekannteren Auseinandersetzung zwischen Schmidlin und Schlenk⁹ eine Verunreinigung des Dublettradikals 4c mit diesem phenylierten Tschitschibabinschen KW diskutiert wurde,

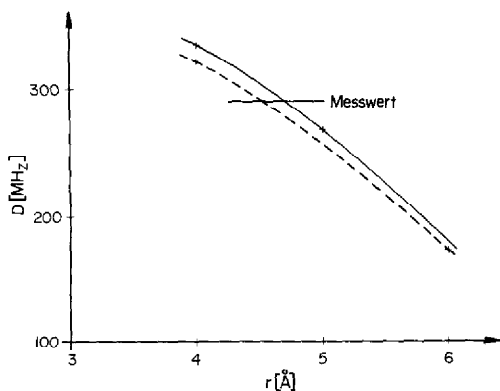


Abb. 2. Zusammenhang zwischen Abstand r und berechneter Nullfeldaufspaltung für die ekliptische (—) und die gestaffelte (---) Konformation.

Tabelle 2. Schmelzpunkte, Ausbeuten, MS-Daten und Analysen der Carbinole und Bromide

Substanz	Formel	Fp [°C]	Ausb. ^a [%]	MG	MS	Ber.		
						Analyse C	Gef. H	[%] Br
Tri-(biphenyl-4-yl)- hydroxy-methan (4a) ¹²	C ₃₇ H ₂₈ O	206 Fp _{Lit} 208–210	95	488.63	M ⁺ 488			
Tri-(4'-methyl-biphenyl-4-yl)- hydroxy-methan (5a) ¹⁶	C ₄₀ H ₃₄ O	Fp _{Lit} 221–221.5	90	530.72	M ⁺ 530			
4,4'-Bis-di-(biphenyl-4-yl)- hydroxymethyl-di-(biphenyl- 4-yl)-methan (6a)	C ₇₅ H ₅₆ O	260–264	61	989.29	M ⁺ 988	91.06	5.71	
Tri(4'-methyl-biphenyl-4-yl)- brom-methan (5b)	C ₄₀ H ₃₃ Br	228	90	593.62	M ⁺ -Br 513	90.84	5.71	
4,4'-Bis-di-(biphenyl-4-yl)- brommethyl-di-(biphenyl- 4-yl)-methan (6b)	C ₇₅ H ₅₄ Br	155–165	70	1115.09	M ⁺ 2Br 954	80.94	5.60	13.46
						81.22	6.09	13.11
						80.79	4.88	14.33
						81.20	5.31	13.60

^aDie Ausbeuten beziehen sich auf: **4a**, **5a** Diäthylcarbonat; **6a** Dibromid; **5b**, **6b** Carbinol.

mussten wir die etwaige Bildung des letzteren Biradikals bei unseren Untersuchungen ausschliessen. Wir haben daher das zur metallorganischen Synthese von **4a** erforderliche *p*-Brombiphenyl nach einer Gomberg-Bachmann-Reaktion¹⁰ durch Umsetzung diazotierten *p*-Bromanilins mit Benzol hergestellt und die Abwesenheit von 4,4'-Dibrombiphenyl gaschromatographisch nachgewiesen (Nachweisgrenze etwa 0.075 Mol%).[†] Nur mit Hilfe von 4,4'-Dibrombiphenyl kann aber das Tschitschibabinsche KW-Analogon auf metallorganischem Wege gebildet werden. Schliesslich haben wir durch die Synthese von **5**, einer Verbindung mit methylblockierter *p*'-Position, die Bildung eines Dibrom-Zwischenproduktes und somit des Tschitschibabinschen KW ausgeschlossen (im 4-Brom-4'-methylbiphenyl liess sich ebenfalls kein 4,4'-Dibrombiphenyl nachweisen). Da auch die Verbindung **5c**, wie erwähnt, den π -Komplex mit dem nachweisbaren Triplettzustand gibt, erscheint uns die hier wiedergegebene Interpretation der EPR-Messergebnisse gesichert. Zumindest sind die erhaltenen Triplettabsorptionen nicht auf Verunreinigungen mit dem Tschitschibabinschen Biradikal zurückzuführen.

Auch hinsichtlich der thermischen Stabilität verhalten sich die intermolekularen und die intramolekularen Triplettpezies unterschiedlich: Während die von uns untersuchten Tschitschibabinschen und Schlenkschen KW-Analoga⁸ im Lösungsmittel Toluol bereits nach mehrstündigem Stehen bei Raumtemperatur nicht mehr mit der EPR-Methode nachgewiesen werden können, sind die aus den Doublettradikalen gebildeten Triplettpezies unter Sauerstoffausschluss in evakuierten Glasapparaturen über Monate stabil.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die EPR-Spektren wurden mit einem AEG-Elektronenresonanzspektrometer (12X, 125 kHz) aufgenommen. Für die Massenspektren stand ein Varian CH5 zur Verfügung. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Die Darstellung der Verbindungen **2a** durch Reaktion von Biphenyl-4-carbonsäuremethylester mit Brombenzol nach Grignard¹¹ und **2b**, **3a–b** und **4b**¹² erfolgte nach bekannten Literaturvorschriften.

Carbinole **4a**, **5a**. 0.082 Mol Bromid (4-Brombiphenyl)⁹ für **4a**, 4-Brom-4'-methylbiphenyl¹³ für **5a**) in 200 ml abs. Äther wurde unter Stickstoffschutz mit 0.089 Mol Butyllithium in Hexan versetzt.

[†]Stellt man das 4-Brombiphenyl durch direkte Bromierung von Biphenyl her, so enthält auch das sorgfältig gereinigte Produkt nach gaschromatographischen Analysen stets ca. 1 Mol% 4,4'-Dibrombiphenyl.

Nach jeweils einstdg. Rühren und Erhitzen zum Sieden wurden 0.020 Mol Diäthylcarbonat in Äther zugetrofft, weitere 2 h zum Sieden erhitzt und anschliessend mit verd. H₂SO₄ hydrolysiert. Die aus der organischen Phase beim Einengen ausfallenden Carbinole wurden aus Eisessig umkristallisiert (s. Tabelle 2).

Biscarbinol **6a**. Zu 0.016 Mol Di-(4-brom-biphenyl-4'-yl)-methan¹⁴ in abs. Äther wurde 0.038 Mol Butyllithium in Hexan unter Stickstoffschutz getropft. Nach jeweils einstdg. Rühren und Erhitzen zum Sieden wurde portionsweise mit 0.025 Mol 4,4'-Diphenylbenzophenon¹⁵ versetzt und ständig mit abs. Benzol verdünnt. Anschliessend wurde 2 h zum Sieden erhitzt und mit verd. H₂SO₄ hydrolysiert. Der Rückstand und das beim Einengen ausfallende weitere Carbinol wurde aus Benzol umkristallisiert (s. Tabelle 2).

Bromid **5b**. 0.004 Mol Carbinol wurde mit 5 g Acetyl bromid und 10 ml abs. Benzol versetzt und 3 h zum Sieden erhitzt. Das beim Abkühlen auskristallisierende Carbinol wurde mit Petroläther gewaschen (s. Tabelle 2).

Bisbromid **6b**. In die Suspension von 0.0006 Mol Biscarbinol in Benzol wurde 8 h HBr eingeleitet. Das beim Kühlen ausfallende Bisbromid wurde mit Petroläther gewaschen (s. Tabelle 2).

Danksagung—Die Autoren danken Herrn Dr. M. Plato, Institut für Molekülphysik der Freien Universität Berlin, für viele Diskussionen im Zusammenhang mit den quantenmechanischen Rechnungen und Herrn Dr. W. Lamer, Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin, für die Aufnahme und Interpretation der Gaschromatogramme. W. B. und H. K. danken der DFG und dem Fonds der Chemischen Industrie für die materielle Unterstützung.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1 A. Kawamori, A. Honda, N. Joo, K. Suzuki und J. Ooshika, *J. Chem. Phys.* **44**, 4363 (1966); H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **39**, 2321 (1963).
- 2 G. Kothe, E. Ohmes, J. Brickmann und H. Zimmermann, *Angew. Chem.* **83**, 1015 (1971).
- 3 H. Kurreck und W. Broser, *Z. Naturforsch.* **25b**, 1094 (1970); H. Kurreck und S. Östreich, *Tetrahedron* **30**, 3199 (1974).
- 4 H. Lankamp, W. Th. Nauta und C. McLean, *Tetrahedron Letters* **249** (1968).
- 5 E. Ohmes, G. Kothe, A. Naujok und H. Zimmermann, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **75**, 895 (1971); Ting-Li Chu und S. J. Weissman, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 4412 (1951).
- 6 A. H. Maki, R. D. Allendorfer, J. C. Danner und R. T. Keys, *Ibid.* **90**, 4225 (1968).
- 7 E. Wasserman, L. C. Snyder und W. A. Yager, *J. Chem. Phys.* **41**, 1763 (1964).
- 8 W. Broser, H. Kurreck, W. Niemeier und M. Plato, *Tetrahedron* **31**, 1769 (1975); G. R. Luckhurst, G. F. Pedulli und M. Tiecco, *J. Chem. Soc. (B)*, 329 (1971); K. Hinrichs, H. Kurreck und W. Niemeier, *Tetrahedron* **30**, 315, (1974); H. Kurreck und W. Niemeier, *Tetrahedron Letters* 3523 (1974).

- ⁹J. Schmidlin, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **45**, 317 (1912); W. Schlenk, *Ibid.*, **46**, 1475 (1913).
- ¹⁰M. Gomberg, W. E. Bachmann, C. S. Marvel und L. T. Sandborn, *Org. Synth. Coll. I*, 113 (1948).
- ¹¹W. Schlenk, *Liebigs Ann. Chem.* **368**, 295 (1909).
- ¹²W. E. Bachmann und F. Y. Wiseloge, *J. Org. Chem.* **1**, 371 (1936).
- ¹³M. Gomberg und J. C. Pernert, *J. Am. Chem. Soc.* **48**, 1372 (1926).
- ¹⁴A. B. Galun, A. Kaluszyner und E. D. Bergmann, *J. Org. Chem.* **27**, 1462 (1962).
- ¹⁵W. E. Bachmann, *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 770 (1933).
- ¹⁶A. A. Morton und W. S. Emerson, *Ibid.* **59**, 1947 (1937).