

- [9] V. N. IPATIEFF, H. PINES & L. SCHMERLING, *J. org. Chemistry* 5, 253 (1940).
[10] C. R. SMOOT & H. C. BROWN, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 6219 (1956).
[11] D. A. MCCAULAY & A. P. LIEN, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 2411 (1953).
[12] H. C. BROWN & C. R. SMOOT, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 2176 (1956).
[13] S. H. SHARMAN, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 2945 (1962).
[14] R. HEISE & A. TÖHL, *Liebigs Ann. Chem.* 270, 155 (1892).
[15] H. SEIFFERT, *Mh. Chem.* 79, 212 (1948).
[16] E. F. LUTZ, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 2551 (1961).
[17] W. HIEBER, E. O. FISCHER & E. BÖCKLY, *Z. anorg. allg. Chem.* 269, 309 (1952).
[18] R. YA. LEVINA & YU. S. SHABAROV, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR (Dokl. Akad. Nauk SSSR)* 84, 709 (1952); *Chem. Abstr.* 47, 3219d (1953).
[19] H. HOPFF, *Chimia* 18, 140 (1964), Vorläufige Mitteilung an der Winterversammlung der Schweiz. chem. Gesellschaft in Fribourg am 22. Februar 1964.
[20] E. M. ARNETT & J. M. BOLLINGER, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 4729 (1964).
[21] H. KIENITZ in HOUBEN-WEYL, *Methoden der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955, Band III, S. 193.
[22] A. K. WICK, *Diss. ETH., Zürich* 1960, Prom. Nr. 3079, S. 19.
[23] R. N. JONES & C. SANDORFY in A. WEISSBERGER, *Technique of Organic Chemistry*, Interscience Publishers Inc., New York 1956, Vol. IX, S. 414.
[24] H. HOPFF & A. K. WICK, *Helv.* 44, 19 (1961).
[25] 8. Mitteilung, in Vorbereitung.
[26] W. IMHOF, *Diss. ETH., Zürich* 1965, Prom. Nr. 3507, S. 22, im Druck.
[27] H. HOPFF & A. K. WICK, *Helv.* 44, 380 (1961).
[28] G. SCHEIBE, F. BACKENKÖHLER & A. ROSENBERG, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 59B, 2617 (1926).
[29] E. FIELD & M. FELLER, *US. Pat.* 2823240 (1958).

55. Spektren und Basizität der reinen *trans*-Konfigurationen von substituierten 4-Dimethylaminostilbenen

von M. Syz und Hch. Zollinger

(5. II. 65)

1. Trennung der *cis*- und *trans*-Isomeren

Mehrere Forschergruppen haben sich in den letzten Jahren mit verschiedenen Problemen der Struktur, der Spektren und der Säure-Basen- sowie anderer Gleichgewichte der 4-Dimethylaminoazobenzolderivate beschäftigt¹⁾ [1] [2]. In diesem Zusammenhang haben wir als Vergleichssubstanzen die entsprechenden 4-Dimethylaminostilbene (DAS) herangezogen, da hier einerseits sterisch und – bis zu einem gewissen Grad – auch elektronisch ähnliche Verhältnisse vorliegen, jedoch nur eine einzige Möglichkeit der Protonierung, diejenige am Aminostickstoff, besteht.

Wir beabsichtigten deshalb, bei einer Reihe von DAS-Derivaten auf spektrophotometrischem Wege in 80-Vol.-proz. Äthanol die Säure-Basen- und eventuell nachweisbare Assoziations-Gleichgewichte zu messen. Wir haben dabei eine Beobachtung gemacht, die im Prinzip nicht überraschend ist, die aber in keiner neueren Arbeit über DAS-Derivate berücksichtigt wurde, obschon bereits vor längerer Zeit kurz von HADDOW *et al.* [3] darauf hingewiesen wurde:

¹⁾ Vgl. Zusammenfassung von G. E. LEWIS [1] sowie die in [2] diskutierten Untersuchungen.

DAS-Derivate enthalten in polaren Lösungsmitteln nur dann die reine trans-Form, wenn sie im Dunkeln oder im schwachen Rotlicht einer Dunkelkammer untersucht werden. Bereits nach wenigen Minuten bei Tageslicht (ohne direkte Sonnenbestrahlung) stellt sich ein Gleichgewicht ein, das nennenswerte Mengen der *cis*-Verbindung enthält.

Nach der üblichen Darstellungsmethode für DAS-Derivate – Kondensation von *p*-N-Dimethylaminobenzaldehyd mit einer substituierten Phenylelessigsäure – wird vorwiegend das *trans*-Produkt erhalten. Die Isomerisierung erfolgt beim Umkristallisieren und in der alkoholischen Messlösung. Reines *trans*-4-Dimethylaminostilben erhält man durch Chromatographie des gereinigten Produktes im Dunkeln, wobei die *cis*-Form als erste Fraktion aus der Säule tritt. Die Spektren von Fig. 1 zeigen den Übergang der reinen *trans*-Form in die *cis*-Form, wie dies durch das gewöhnliche Tageslicht ohne direkte Sonneneinwirkung bewirkt wird. Der isosbestische Punkt bei 300 nm weist auf ein Zweikomponentensystem hin.

Auffallend ist die Stabilität der *cis*-Form, die monatelang unverändert bestehen bleibt, selbst wenn keine Lichteinwirkung mehr vorhanden ist. Die Umwandlung der

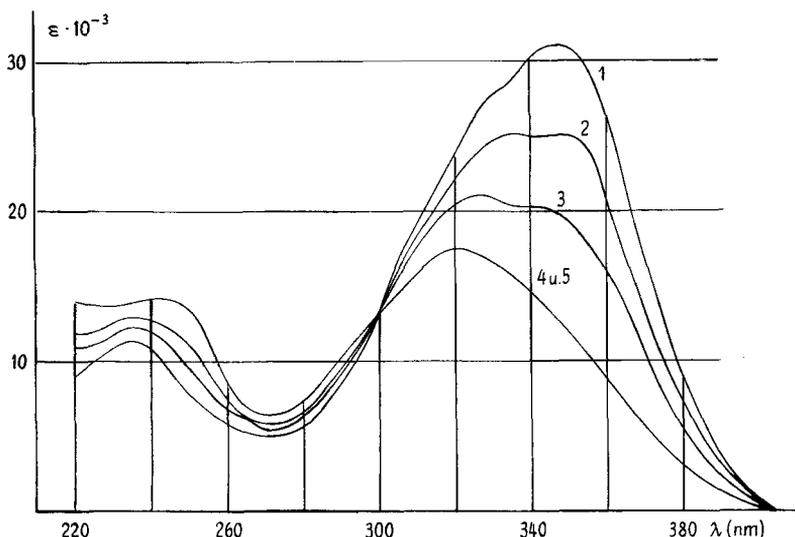


Fig. 1. UV-Spektren von *trans*- und *cis*-4-Dimethylaminostilben

1: Unbelichtet = rein *trans*; 2: 5" am Licht gestanden; 3: 15"; 4: 60";
5: 1 Tag am Licht gestanden

cis- in die *trans*-Form kann thermisch erreicht werden, jedoch sind energische Bedingungen notwendig. So weist eine verdünnte Messlösung erst nach zwanzigstündigem Erhitzen im verdunkelten Bombenrohr auf 80°C das reine *trans*-Spektrum auf. Bei höherer Temperatur ist die Isomerisierung von Zersetzung begleitet. Die reine *cis*-Form ist nicht so leicht erhältlich, da konzentrierte Lösungen von DAS, die unpolare Lösungsmittel (vorzugsweise Benzol) verlangen, bei Bestrahlung nur einen minimalen Bruchteil als *cis*-Form enthalten. Nach unserer Erfahrung ist trotz geringer Ausbeute die Bestrahlung für deren Gewinnung am günstigsten. Reines *cis*-4-Dimethylaminostilben erhielten wir aus einer gesättigten benzolischen Lösung, die in

einem Quarzgefäß mit einer Xenonlampe bestrahlt worden war. Die chromatographische Auftrennung nach DYCK & McCLURE [4] ergab etwa 20% *cis*-Form. Diese weist das gleiche Spektrum auf wie die dem Tageslicht ausgesetzten Messlösungen (λ_{max} 320 nm, $\epsilon = 13400$ gegenüber λ_{max} 320 nm, $\epsilon = 13600$ für die letzteren). In Anwesenheit von Licht stellt sich in verdünnten polaren Lösungen ($1 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^{-6}$ M) ein Gleichgewicht zwischen der *trans*- und der *cis*-Form ein, das weitgehend auf der Seite der *cis*-Form liegt.

In unpolaren Lösungsmitteln ist die Bildung der *cis*-Form weniger begünstigt, was sich auch mit analogen Beobachtungen von SCHULTE-FROHLINDE [5] an 4-Nitro-4'-dimethylamino-stilben, sowie von BRODE, GOULD & WYMAN [6] an Azobenzolen deckt. Die grössere Quantenausbeute in polaren Lösungsmitteln dürfte auf einer Stabilisierung des Triplettzustandes durch Orientierung von Lösungsmittelmolekeln beruhen.

-M-Substituenten in 4'-Stellung verlangsamten die photolytische *trans* \rightarrow *cis*-Isomerisierung bedeutend. Bei 4'-Nitro-DAS-Lösungen, die bis zu einer Stunde dem Laboratoriumslicht ohne direkte Sonnenbestrahlung ausgesetzt waren, zeigte sich immer noch das reine *trans*-Spektrum.

Aus dem Kernresonanzspektrum ergibt sich analog zum unsubstituierten Stilben, dass die Vinylprotonen bei der *trans*-Form in der gleichen Ebene wie die Phenylringe liegen und weniger abgeschirmt sind. Bei der *cis*-Form sind die Phenylgruppen abgedreht, und die Vinylprotonen treten bei höherem Feld in Resonanz. Die gefundenen τ -Werte 3,08 für *trans*- und 3,66 für *cis*-Dimethylaminostilben entsprechen denjenigen des unsubstituierten Stilbens, die CURTIN *et al.* [7] mit 3,01 bzw. mit 3,51 angegeben haben²⁾.

Für das Dipolmoment der reinen *trans*-Form fanden wir den Wert 2,38 D, der mit der Messung von EVERARD & SUTTON [9] (2,41 D) praktisch übereinstimmt. Die reine *cis*-Form hat ein Dipolmoment von 2,78 D.

2. Spektrophotometrische pK'_a -Bestimmung³⁾

Wir bestimmten das Amino-Ammonium-Gleichgewicht von *trans*-DAS und 10 seiner im zweiten Phenylkern substituierten Derivate nach der spektrophotometrischen Methode von HAMMETT & PAUL [10] in Äthanol/Wasser = 4:1 (vol) bei $20,0^\circ \pm 0,5^\circ$ und einer ionalen Stärke $I = 1,0$.

Wegen der oben erwähnten, leicht erfolgenden Isomerisierung wurden alle Messungen an im Dunkeln chromatographisch gereinigten *trans*-Formen in der Dunkelkammer (Rotlicht) ausgeführt. Nur auf diese Weise erhielten wir Spektren mit sauberen isobestischen Punkten.

In der Tabelle 1 sind die Wellenlängen der langwelligsten Absorptionsmaxima mit den zugehörigen molaren Extinktionskoeffizienten, gemessen bei Konzentration von $4 \cdot 10^{-6}$ M zusammengestellt.

Die Tabelle 2 enthält die pK'_a -Werte der DAS-Derivate. Sämtliche Konstanten sind Mittel aus Bestimmungen bei 5–10 verschiedenen Wellenlängen; die Streuung beträgt $\pm 0,06$.

Da wir uns für das Vorliegen von Molekelassoziaten interessierten, bestimmten wir die pK'_a -Werte für mehrere Konzentrationen. Eine signifikante Abhängigkeit der Aciditätskonstanten von der Konzentration ist nicht vorhanden, so dass diese Verbindungen unter den Messbedingungen in beiden Gleichgewichtsformen sehr wahrscheinlich nicht assoziiert sind. Dieser Schluss ergibt sich auch aus der Tabelle 3, in

²⁾ Die Kernresonanzspektren sind in [8], Fig. 2–3, S. 17–18 wiedergegeben.

³⁾ Wir bezeichnen die pK_a -Werte mit pK'_a , da sie auf pH-Messungen mit Glaselektroden in alkoholischer Lösung beruhen und deshalb nicht als Absolutwerte betrachtet werden können.

Tabelle 1. *Absorptionsmaxima von reinen trans-DAS-Derivaten*

Verbindung	Base		Konjugate Säure	
	λ_{max} (nm)	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	λ_{max} (nm)	$\epsilon \cdot 10^{-3}$
4'-NO ₂ -DAS	435	30,5	344	35,8
3'-NO ₂ -DAS	359	41,5	308	49,0
4'-CN-DAS	387	37,2	319	46,5
3'-CN-DAS	363	29,0	295	32,5
4'-Br-DAS	358	33,5	315	38,8
3'-Br-DAS	360	31,4	298	31,6
DAS	347	31,2	308	30,8
4'-CH ₃ -DAS	347	32,8	314	34,0
3'-CH ₃ -DAS	346	31,1	312	31,1
3'-OCH ₃ -DAS	348	30,5	298	27,3
4'-OCH ₃ -DAS	345	32,7	323	34,7

Der mittlere Fehler bei den Wellenlängen beträgt ± 2 nm und für den molaren Extinktionskoeffizienten $\pm 1\%$.

Tabelle 2. *pK_a'-Werte von reinen trans-DAS-Derivaten*

Verbindung	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$ ^{a)}
4'-NO ₂ -DAS			2,83	2,87	2,92
3'-NO ₂ -DAS			3,03	3,06	3,05
4'-CN-DAS			2,97	3,02	3,00
3'-CN-DAS		3,18	3,13		3,13
4'-Br-DAS			3,28	3,30	3,27
3'-Br-DAS	3,23		3,22		3,31
DAS		3,49		3,45	3,44
4'-CH ₃ -DAS		3,58	3,56		3,57
3'-CH ₃ -DAS	3,50		3,50		3,60
4'-OCH ₃ -DAS			3,71	3,68	3,78
3'-OCH ₃ -DAS	3,46		3,47		3,58

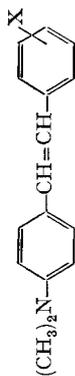
^{a)} Konzentration in Mol/l.

Tabelle 3. *Einfluss der Temperaturerhöhung auf pK_a' von 4'- und 3'-Nitro-DAS*

Temperatur	Konzentration	pK _a ' von 4'-NO ₂ -DAS	pK _a ' von 3'-NO ₂ -DAS	$\Delta pK_a'$
20°	$4 \cdot 10^{-5}$	2,83	3,03	0,20
	$8 \cdot 10^{-6}$	2,87	3,06	0,19
	$4 \cdot 10^{-6}$	2,92	3,02	0,10
40°	$4 \cdot 10^{-5}$	2,85	3,02	0,17
	$8 \cdot 10^{-6}$	2,90	3,07	0,17
	$4 \cdot 10^{-6}$	2,88	3,04	0,16
60°	$4 \cdot 10^{-5}$	2,93	3,10	0,17
	$8 \cdot 10^{-6}$	2,89	3,02	0,13
	$4 \cdot 10^{-6}$	2,86	3,06	0,20

Die Werte wurden bei 8 bis 10 Wellenlängen bestimmt; die Streuung beträgt $\pm 0,03$ bis $\pm 0,05$.

Tabelle 4. Darstellung von 4-Dimethylaminostilben (DAS)-Derivaten



	Kondensations- temperatur	Umkristallisiert aus	Ausbeute	F.	Bruttoformel	Analyse		
						(oben ber., unten gef.)	C	H
DAS	140°	Isopropanol	46%	149°	C ₁₆ H ₁₇ N	86,05%	7,67%	6,27% N
4'-NO ₂ -DAS	150°	Benzol	43%	255°	C ₁₆ H ₁₆ O ₂ N ₂	85,86%	7,76%	6,41% N
3'-NO ₂ -DAS	140°	Benzol	40%	148°	C ₁₆ H ₁₆ O ₂ N ₂	71,62%	6,01%	10,44% N
						71,75%	6,01%	10,64% N
						71,62%	6,01%	
						71,55%	5,95%	
4'-CN-DAS	130°	Aceton/Isopropanol	45%	253°	C ₁₇ H ₁₆ N ₂	82,22%	6,50%	11,28% N
						82,42%	6,42%	11,50% N
3'-CN-DAS	120°	Aceton/Isopropanol	10%	153°	C ₁₇ H ₁₆ N ₂	82,22%	6,50%	11,28% N
						81,98%	6,52%	11,45% N
4'-Br-DAS	145°	Benzol	18%	237°	C ₁₆ H ₁₆ NBr	63,58%	5,34%	26,44% Br
						63,60%	5,41%	26,51% Br
3'-Br-DAS	135°	Isopropanol	70%	149°	C ₁₆ H ₁₆ NBr	63,58%	5,34%	26,44% Br
						63,56%	5,21%	26,32% Br
4'-CH ₃ -DAS	145°	Aceton/Isopropanol	37%	170°	C ₁₇ H ₁₉ N	86,03%	8,07%	
						86,05%	8,23%	
3'-CH ₃ -DAS	145°	Aceton/Isopropanol	25%	121°	C ₁₇ H ₁₉ N	86,03%	8,07%	5,53% N
						86,33%	8,23%	5,62% N
4'-OCH ₃ -DAS	145°	Aceton/Isopropanol	33%	181°	C ₁₇ H ₁₉ ON	80,57%	7,56%	12,21% OCH ₃
						80,37%	7,77%	12,25% OCH ₃
3'-OCH ₃ -DAS	120°	Aceton/Isopropanol	37%	91°	C ₁₇ H ₁₉ ON	80,57%	7,56%	
						80,41%	7,49%	

der der Temperatureinfluss auf die pK_a' -Werte von 3'- und 4'-Nitro-DAS angegeben ist. Die nicht signifikant temperaturabhängige Differenz der pK_a' -Werte dieser beiden Verbindungen ($\Delta pK_a'$) deutet ebenfalls auf das Vorliegen monomolekular disperser Lösungen.

Die pK_a' -Werte der Tabelle 1 gehorchen der $\sigma\rho$ -Beziehung von HAMMETT [11]. Bei Verwendung der (normalen) σ -Werte nach WEPSTER [12] erhält man die in Fig. 2 dargestellte Beziehung. Die Messpunkte entsprechen der Gleichung

$$\log K_x' = -3,49 + 0,684 \sigma_x$$

mit einem Korrelationskoeffizienten $r = 0,971$ und einer Standardabweichung $s = 0,055$. Die Aciditätskonstanten von substituierten Dimethylaminostilbenen verhalten sich demnach durchaus normal, und ein spezieller Substituenteneinfluss ist nicht zu beobachten. Bemerkenswert sind vielleicht die etwas tieferen (ausserhalb der Regressionsgeraden liegenden) pK_a' -Werte der 4'-Nitro- und 4'-Cyano-Verbindung. In Anbetracht des durchgehenden mesomeren Systems wäre es hier angezeigt, einen leicht erhöhten σ -Wert nach WEPSTER einzusetzen. Der zusätzliche Mesomerieeinfluss ist jedoch nicht so ausgeprägt, dass sich die Extremwerte von + 1,27 bzw. + 1,00 rechtfertigen liessen (Korrelationskoeffizient 0,940).

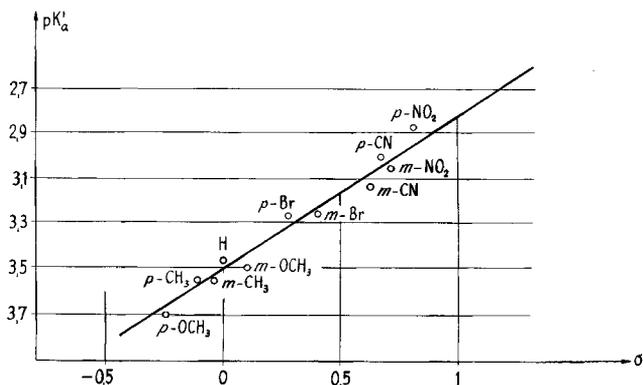


Fig. 2. Abhängigkeit der pK_a' -Konstanten von substituierten 4-Dimethylaminostilbenen von der HAMMETT'schen σ -Konstanten

Experimenteller Teil

Darstellung der DAS-Derivate. Die Derivate des DAS wurden alle nach PFEIFFER [13] mittels Kondensation von *p*-Dimethylaminobenzaldehyd mit einer im aromatischen Kern substituierten Phenylelessigsäure in Gegenwart von Piperidin erhalten.

Die basenkatalysierte Kondensation geht um so besser, je tiefer die Aciditätskonstante der betreffenden Phenylelessigsäure ist. Sie wurde jeweils in der Schmelze in einem Glaskolben mit Rückflusskühler 20° bis 50° unterhalb des Schmelzpunktes des Endproduktes durchgeführt. Das Ende der Reaktion war durch das Aussetzen der Kohlendioxidentwicklung gekennzeichnet. Die Ansätze variierten zwischen 0,01 und 0,05 Mol für beide Komponenten. Als Katalysator wurden jeweils 10 bis 20 Tropfen Piperidin zugefügt. Nach RIEZBOS & HAVINGA [14] wird auf diese Weise grösstenteils *trans*-Produkt erhalten, und die Ausbeuten liegen zwischen 20 und 50%. – Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert und wurden auf einem REICHERT-Schmelzpunktmikroskop bestimmt. Ausser 3'-Methoxy-DAS liessen sich alle Verbindungen im Hochvakuum (< 0,001 Torr) ca. 20° unter dem Schmelzpunkt sublimieren. Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen sind in der Tabelle 4 zusammengefasst.

Trennung der cis- und trans-Formen. Sämtliche DAS-Derivate wurden in einem nur mit Rotlicht beleuchteten Raum (nur so konnte die reine *trans*-Form erhalten werden) an Alox I neutral der Firma WOELM chromatographiert. Die Derivate wurden in Benzol oder Methylenchlorid gelöst und auf die mit Petroläther aufgezugene Säule aufgetragen. Die *cis*-Form wird rascher eluiert als die *trans*-Form.

Spektrophotometrische pK'_a -Bestimmungen auf einem CARY-Spektrophotometer, Mod. 11 mit Thermostatierzusatz, in Äthanol/Wasser 4:1 in einer Dunkelkammer bei photographischem Rotlicht. Pufferlösungen: vgl. [8], S. 72.

Die NMR.-Spektren wurden auf einem VARIAN-Gerät A-60 in CCl_4 aufgenommen.

Die Bestimmung des Dipolmomentes erfolgte nach DEBYE aus der Molpolarisation und der Molrefraktion mit der Auswertungsmethode von GUGGENHEIM [15] und SMITH [16]. Zur Messung der Dielektrizitätskonstanten benutzten wir das Dipolmeter der Firma WTW WEILHEIM, Modell DM 01. Als Eichflüssigkeiten nahmen wir Cyclohexan und Benzol *p. a.* der Firma MERCK. Letzte Spuren von Wasser wurden vor dem Einfüllen in die vorgetrocknete Messzelle mittels eines LINDE-Molekularsiebs entfernt. Für jede Messung wurden drei Lösungen von unterschiedlichem Gewichtsbruch vorbereitet. Auf 40 bis 50 g Benzol wurden 80 bis 260 mg Substanz eingewogen. Die Brechungsindices wurden mittels eines ABBÉ-Refraktometers der Firma ZEISS gemessen, das auf $20^\circ \pm 0,1^\circ$ thermostatiert war. Die Brechungsindices sind bei der Dipolbestimmung die grösste Fehlerquelle und bedingen eine Streuung der Dipolmomente von $\pm 0,05$ D.

SUMMARY

1) It has been found that under normal light conditions solutions of *trans*-4-dimethylaminostilbene and a series of its derivatives contain appreciable percentages of the respective *cis*-isomers; this occurs even if direct sunlight is excluded.

2) Ultraviolet spectra and acid-base equilibria of 11 pure *trans*-4-dimethylaminostilbene derivatives have been determined.

3) These compounds follow the HAMMETT relationship for substituted benzene derivatives. No association of molecules could be detected in a wide range of concentrations and at temperatures between 20 and 60°C.

4) The NMR. spectra and dipole moments of pure *cis*- and *trans*-4-dimethylaminostilbene have been determined.

Technisch-chemisches Laboratorium
Eidg. Technische Hochschule Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. E. LEWIS, *Tetrahedron* **10**, 129 (1960).
- [2] H. S. GREEN, F. JONES, M. SYZ & HCH. ZOLLINGER, *Helv.* **48**, 386 (1965).
- [3] A. HADDOW, R. J. C. HARRIS, G. A. R. KON & E. M. F. ROE, *Philos. Trans. Roy. Soc. London, A* **241**, 167 (1948).
- [4] R. H. DYCK & D. S. McCURE, *J. chem. Physics* **36**, 2326 (1962).
- [5] D. SCHULTE-FROHLINDE, H. BLUME & H. GÜSTEN, *Symposium on Reversible Photochemical Processes*, Durham N. C., USA, 1962.
- [6] W. R. BRODE, J. H. GOULD & G. M. WYMAN, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 1856 (1953).
- [7] D. Y. CURTIN, H. GRUEN & B. A. SHOULDERS, *Chemistry & Ind.* **1958**, 1205.
- [8] M. SYZ, *Diss. ETH Zürich* 1964.
- [9] K. B. EVERARD & L. E. SUTTON, *J. chem. Soc.* **1959**, 2816.
- [10] L. P. HAMMETT & M. A. PAUL, *J. Amer. chem. Soc.* **56**, 827 (1937).
- [11] L. P. HAMMETT, *Physical Organic Chemistry*, New York (1940), p. 186ff.
- [12] H. V. BEKKUM, P. E. VERKADE & B. M. WEPSTER, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **78**, 815 (1959).
- [13] P. PFEIFFER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **48**, 1796 (1915).
- [14] G. RIEZBOS & E. HAVINGA, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **80**, 447 (1961).
- [15] E. A. GUGGENHEIM, *Trans. Farad. Soc.* **45**, 714 (1949).
- [16] J. W. SMITH, *Trans. Farad. Soc.* **46**, 394 (1950).