

REACTION DU *gem*-CHLORO(METHYL)ALLYLLITHIUM SUR LES ALDEHYDES ET LES CETONES: NOUVELLE METHODE DE SYNTHESE D'EPOXYDES α -ETHYLENIQUES TRI- ET TETRA-SUBSTITUES

B. MAUZÉ

Laboratoire de Synthèse Organique, Groupe de Recherches de Chimie Organique, Université de Poitiers, 40 avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers (France)

(Reçu le 16 Novembre 1978)

Summary

Tri- and tetra-substituted epoxides are easily prepared by treating *gem*-chloro-(methyl)allyllithium with aldehydes and ketones.

Résumé

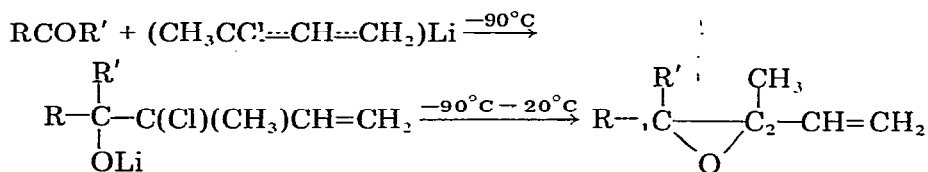
Les époxydes tri- ou tétra-substitués sont facilement préparés par action du *gem*-chloro(méthyl)allyllithium sur les aldéhydes et les cétones, aliphatiques, mixtes ou aromatiques.

Parmi les méthodes générales de préparation des époxydes [1,2], celles qui sont susceptibles de conduire à des époxydes α -éthyléniques tri- ou tétra-substitués sont les suivantes:

- Epoxydation de diènes conjugués [1,2];
- Cyclisation de diols 1,2 α -éthyléniques, d'halohydrines ou d'autres dérivés de ces diols [1,2];
- Réaction entre un dérivé carbonylé α -éthylénique et une entité anionique [1,2], cette entité pouvant provenir d'un α -haloester ou composé analogue (réaction de Darzens) ou encore être constituée par un anion α -sélénié [3];
- Réaction entre un dérivé carbonylé saturé et une entité anionique telle qu'un anion α -chlorophosphonate [4] ou un anion α -soufré [5].

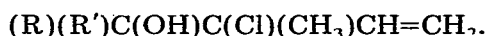
Ces méthodes impliquent souvent un nombre élevé d'étapes et peuvent conduire, surtout la première, à des mélanges d'époxydes.

L'action d'un organolithien halogéné sur divers aldéhydes et cétones nous a permis d'obtenir de tels époxydes α -éthyléniques, en une seule étape et avec de bons rendements:

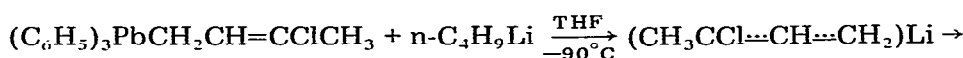
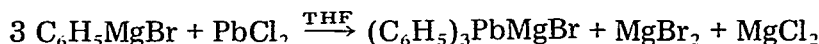


(rdt. 60–80%).

A noter que lorsque le milieu réactionnel est traité immédiatement après la fin de la réaction, à -90°C , on isole un mélange renfermant l'époxyde attendu et l'halohydrine:



Le *gem*-chloro(méthyl)allyllithium est préparé à partir du dichloro-1,3 butène-2, (produit commercial), selon un mode opératoire analogue à celui décrit pour la préparation du *gem*-dichloroallyllithium ou du *gem*-chloro(tri-méthylsilyl)allyllithium [6-8]:



Les résultats obtenus dans cette étude sont rassemblés dans le Tableau 1.

La réaction est très facile avec des cétones aliphatiques (à structure peu ou moyennement encombrée), mixtes ou aromatiques. Par contre, avec la *t*-butyl-méthylcétone, la réaction a lieu uniquement par le pôle primaire de l'organolithien, conduisant ainsi à l'alcool tertiaire β -éthylénique γ -chloré:

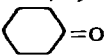


(rdt. 63%)

Dans les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées pour les cétones, la réaction avec les aldéhydes est un peu moins aisée (rendement faible en épox-

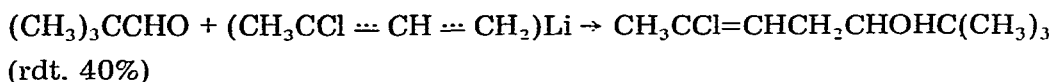
TABLEAU 1

ACTION DU *gem*-CHLORO(METHYL)ALLYLLITHIUM SUR LES DERIVES CARBONYLES

RCOR'	$\begin{array}{c} \text{R}' \quad \text{RH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R}-\text{C} \quad \text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$		Rdt. (%)
	R	R'	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$	C_2H_5	C_2H_5	58
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CO}-n\text{-C}_3\text{H}_7$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	64
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{CO}-n\text{-C}_4\text{H}_9$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	65
 =O	$(\text{CH}_2)_5$		51
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}-n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	C_2H_5	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	68
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	CH_3	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	60
$((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2)_2\text{CO}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	60
$\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$	CH_3	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	74
$\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_5$	CH_3	C_6H_5	72
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$	C_6H_5	C_6H_5	71
$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{CHO}$	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	H	75
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHCHO}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}$	H	41
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	C_6H_5	H ^a	87

^a Ref. 9, 10.

de, présence d'halohydrine), vraisemblablement parce que les réactions de cyclisation conduisant à des époxydes sont d'autant plus faciles que le degré de substitution sur les atomes de carbone 1 et 2 est plus élevé [1]; cependant, la formation du seul époxyde a lieu aisément si l'on ajoute au milieu réactionnel, à -90°C , un équivalent de HMPT [4]. Dans le cas de l'aldéhyde pivalique, la réaction n'a lieu que par le pôle primaire de l'organolithien, conduisant ainsi à l'alcool secondaire β -éthylénique γ -chloré:



Tous les époxydes ainsi préparés ont des constantes physiques (analyse élémentaire, spectres IR et de RMN), en accord avec leur structure.

Les composés pour lesquels R est différent de R' sont généralement obtenus sous forme d'un mélange d'isomères *Z* et *E* dont les pourcentages peuvent être déterminés par chromatographie en phase gazeuse et par RMN. A partir des cétones, ces isomères *Z* et *E* sont généralement formés en quantités sensiblement égales; par contre, à partir d'aldéhydes, les proportions observées sont variables (voir partie expérimentale).

En conclusion, cette nouvelle réaction constitue donc une bonne méthode de préparation des époxydes α -éthyléniques tri- et tétra-substitués à partir d'aldéhydes et de cétones à structure peu ou moyennement encombrée.

Partie expérimentale

Introduction

Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées avec un appareil 90 P 3 Aerograph (détecteur à conductibilité thermique).

Les spectres IR ont été enregistrés sur les produits à l'état pur entre lames de chlorure de sodium avec un appareil Beckman 4240. Intensités des bandes: F: forte, m: moyenne, f: faible, tf: très faible.

Les spectres RMN ont été enregistrés en solution dans CCl_4 à 60 MHz sur un appareil Perkin-Elmer R24A. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence.

Tous les produits obtenus ont donné des résultats analytiques correspondant à la formule à $\pm 0.3\%$.

Mode opératoire général

(1) *Préparation de $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbMgBr}$.* L'appareillage est constitué par un ballon de 2 l à trois tubulures, muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant à eau, au sommet duquel on fait arriver un courant d'azote, d'un thermomètre et d'une ampoule à pression égalisée pour l'introduction des réactifs liquides.

Après y avoir introduit 24.3 g (1 at.g) de magnésium en tournures, l'appareil est séché à la flamme et rempli d'azote.

Le magnésium est recouvert de 30 cm^3 de THF anhydre et on ajoute quelques gouttes de bromobenzène; dès que la réaction a démarré, on verse goutte à goutte 165 g (1.05 mol) de bromobenzène en solution dans 970 cm^3 de THF, en

maintenant la température aux environs de 10°C. On maintient sous agitation pendant une nuit jusqu'à ce que tout le magnésium soit consommé. Le magnésien ainsi obtenu est refroidi par un bain d'eau glacée et 83.5 g (0.3 mol) de PbCl_2 , broyé en poudre fine, sont introduits aussi rapidement que possible. Le milieu réactionnel est maintenu sous vigoureuse agitation pendant au moins 4 h pour que la réaction soit complète. La solution de $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbMgBr}$ ainsi obtenue est utilisée directement pour l'étape suivante de la préparation.

(2) *Préparation de $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbCH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3$.* Le ballon étant refroidi par de l'eau glacée, on ajoute goutte à goutte 43.4 g (0.35 mol) de $\text{CH}_3\text{CCl}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$, puis on maintient sous agitation, à température ambiante, pendant 2 h. L'hydrolyse est effectuée par une solution saturée glacée de NH_4Cl jusqu'à la précipitation complète des sels. Après filtration, les sels sont lavés par $2 \times 200 \text{ cm}^3$ de THF, puis le THF est éliminé sous pression réduite. Le résidu est extrait par 500 cm^3 de chloroforme; la phase organique est séchée sur MgSO_4 , filtrée et le solvant est éliminé sous pression réduite. On obtient ainsi un solide cristallisé jaune clair. Après recristallisation au sein de l'hexane, on obtient 105 g (0.2 mol) de $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbCH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3$, rdt. 66%. RMN (CCl_4 , δ , ppm): 1.95 (s, 3, CH_3); 2.85 (d, 2, CH_2); 5.70 (t, 1, $\text{CH}=\text{}$); 6.90–7.55 (m, 15, C_6H_5).

(3) *Préparation de $(\text{CH}_3\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2)\text{Li}$.* Un ballon de 500 cm^3 à trois tubulures équipé comme précédemment est séché à la flamme et rempli d'azote. On place dans le ballon une solution de 21.1 g (0.04 mol) de $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbCH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3$ dans 250 cm^3 de THF (distillé sur benzophénone-sodium). Cette solution est refroidie à -90°C et on ajoute goutte à goutte 0.04 mol de butyllithium préparé au sein de l'hexane. L'addition dure environ 30 min et on maintient ensuite pendant 30 min sous agitation à -90°C .

(4) *Réaction avec les cétones.* La température étant maintenue à -90°C , on verse goutte à goutte 0.045 mol de la cétone étudiée; on maintient sous agitation 15 min à -90°C , puis on laisse revenir à température ambiante. L'hydrolyse est effectuée par 50 cm^3 de HCl 1 N et 200 cm^3 d'eau; la phase aqueuse est extraite par $3 \times 80 \text{ cm}^3$ d'éther et les phases organiques sont séchées sur MgSO_4 . Le produit de la réaction est ensuite isolé par distillation sous pression réduite.

(5) *Réaction avec les aldéhydes.* La réaction est menée comme précédemment, mais aussitôt après avoir additionné l'aldéhyde, on ajoute 0.04 mol (7 cm^3) de HMPT au milieu réactionnel maintenu à -90°C . La réaction est ensuite poursuivie comme dans le cas des cétones.

Époxydes obtenus

Ces époxydes présentent tous en IR les bandes caractéristiques suivantes (cm^{-1}): 3080m, 1640m, 990F, 925F ($\text{CH}=\text{CH}_2$); une ou plusieurs bandes (m) dans le domaine 900–820 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) [11].

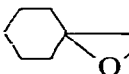
(1) *A partir de cétones.* $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$. Eb. $68^\circ\text{C}/70 \text{ mmHg}$; n_D^{20} 1.4359; d_4^{20} 0.854; RMN (CCl_4 , δ , ppm): 0.70–1.25 (m, 6, CH_2-CH_3); 1.25–1.95 (m, 4, CH_2); 1.35 (s, 3, CH_3); 4.95–5.45 (m, 2, $\text{CH}_2=\text{}$); 5.65–6.10 (m, 1, $\text{CH}=\text{}$).

$(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$. Eb. $58^\circ\text{C}/1 \text{ mmHg}$; n_D^{20} 1.4396; d_4^{20} 0.852;

RMN (CCl_4 , δ , ppm): 0.65–1.15 (m, 6, $\text{CH}_2\text{—CH}_3$); 1.15–1.90 (m, 8, $(\text{CH}_2)_2$); 1.30 (s, 3, CH_3); 4.95–5.35 (m, 2, $\text{CH}_2=$); 5.60–6.10 (m, 1, CH=).

$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH=CH}_2$. Eb. $72^\circ\text{C}/1.5\text{ mmHg}$; n_D^{20} 1.4460; d_4^{20} 0.849.

RMN (CCl_4 , δ , ppm): 0.70–1.10 (m, 6, $\text{CH}_2\text{—CH}_3$); 1.10–1.80 (m, 12, $(\text{CH}_2)_3$); 1.32 (s, 3, CH_3); 4.95–5.40 (m, 2, $\text{CH}_2=$); 5.65–6.15 (m, 1, CH=).

 $\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH=CH}_2$. Eb. $73^\circ\text{C}/18\text{ mmHg}$; n_D^{20} 1.4664; d_4^{20} 0.937. RMN

(CCl_4 , δ , ppm): 1.33 (s, 3, CH_3); 1.25–2.10 (m, 10, $(\text{CH}_2)_5$); 5.00–5.45 (m, 2, $\text{CH}_2=$); 5.60–6.20 (m, 1, CH=).

$n\text{-C}_5\text{H}_{11}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH=CH}_2$ 2 isomères 50/50. Eb. $55^\circ\text{C}/1\text{ mmHg}$;

n_D^{20} 1.4452; d_4^{20} 0.833. RMN (CCl_4 , δ , ppm): 0.65–1.15 (m, 6, $\text{CH}_3\text{—CH}_2$); 1.15–1.90 (m, 10, $(\text{CH}_2)_4$ et CH_2); 1.30 et 1.35 (2s, 3, CH_3 , 2 isomères); 4.90–5.35 (m, 2, $\text{CH}_2=$); 5.60–6.15 (m, 1, CH=).

$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2(\text{CH}_3)\text{C} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH=CH}_2$ 2 isomères 50/50. Eb. $76^\circ\text{C}/42$

mmHg; n_D^{20} 1.4359; d_4^{20} 0.852. RMN (CCl_4 , δ , ppm): 0.70–1.25 (m, 9, $(\text{CH}_3)_2$ et CH_3); 1.25–2.10 (m, 3, CH—CH_2); 1.30 et 1.35 (2s, 3, CH_3 , 2 isomères); 4.90–5.35 (m, 2, $\text{CH}_2=$); 5.60–6.15 (m, 1, CH=).

$((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2)_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH=CH}_2$ Eb. $62^\circ\text{C}/1\text{ mmHg}$; n_D^{20} 1.4439; d_4^{20}

0.847. RMN (CCl_4 , δ , ppm): 0.75–1.20 (m, 12, $(\text{CH}_3)_2$); 1.25–2.00 (m, 6, $\text{CH}_2\text{—CH}$); 1.30 (s, 3, CH_3); 4.95–5.35 (m, 2, $\text{CH}_2=$); 5.60–6.15 (m, 1, CH=).

$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH=CH}_2$ 2 isomères a/b 40/60. Eb. $68^\circ\text{C}/50$

mmHg; n_D^{20} 1.4397; d_4^{20} 0.853; Les deux isomères ont été séparés par CPG préparative (colonne longueur 6 m, diamètre 0.95 cm, remplissage carbowax 20 M). RMN (CCl_4 , δ , ppm): Isomère a: 0.65–1.15 (m, 9, $(\text{CH}_3)_2$ et CH_3); 1.32 (s, 3, CH_3); 1.15–1.95 (m, 1, CH); 5.0–5.40 (m, 2, $\text{CH}_2=$); 5.65–6.15 (m, 1, CH=). Isomère b: 0.65–1.20 (m, 9, $(\text{CH}_3)_2$ et CH_3); 1.34 (s, 3, CH_3); 1.25–2.00 (m, 1, CH); 4.95–5.35 (m, 2, $\text{CH}_2=$); 5.60–6.10 (m, 1, CH=).

$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{C} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH=CH}_2$ 2 isomères Z/E 50/50. Eb. $63^\circ\text{C}/1\text{ mmHg}$;

n_D^{20} 1.5165; d_4^{20} 0.978. RMN (CCl_4 , δ , ppm): Isomère Z: 1.47 (s, 3, $\text{CH}_3\text{—C—CH=CH}_2$); 1.60 (s, 3, $\text{CH}_3\text{—C—C}_6\text{H}_5$); 4.70–6.25 (m, 3, CH=CH_2); 7.00–7.45 (m, 5, C_6H_5). Isomère E: 1.00 (s, 3, $\text{CH}_3\text{—C—CH=CH}_2$); 1.52 (s, 3, $\text{CH}_3\text{—C—C}_6\text{H}_5$); 4.70–6.25 (m, 3, CH=CH_2); 7.00–7.45 (m, 5, C_6H_5).

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH=CH}_2$. Eb. $165^\circ\text{C}/1\text{ mmHg}$; F. 60°C . RMN (CCl_4 , δ , ppm): 1.25 (s, 3, CH_3); 4.90–5.85 (m, 3, CH=CH_2); 7.00–7.70 (m, 10, C_6H_5).

(2) A partir d'aldéhydes

$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{CH} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH=CH}_2$ 2 isomères 65/35. Eb. $103^\circ\text{C}/20\text{ mmHg}$; n_D^{20}

1.4409; d_4^{20} 0.847. RMN (CCl_4 , δ , ppm): 0.65–1.05 (m, 3, $\text{CH}_3\text{—}(\text{CH}_2)_5$); 1.05–1.80 (m, 10, $(\text{CH}_2)_5$); 1.28 et 1.32 (2s, 3, CH_3 , 2 isomères); 2.45–2.90 (m, 1, CH); 4.90–6.05 (m, 3, CH=CH_2).

$(C_2H_5)_2CHCH-C(CH_3)CH=CH_2$ 2 isomères c/d 35/65. Eb. 87–92°C/54

mmHg; n_D^{20} 1.4381; d_4^{20} 0.851. Les deux isomères ont été séparés par CPG préparative (colonne 3 m, diamètre 0.95 cm, remplissage SE 30). RMN (CCl_4 , δ , ppm): Isomère c: 0.65–1.15 (m, 6, CH_3-CH_2); 1.15–1.80 (m, 5, $CH_2-CH-CH_2$); 1.35 (s, 3, CH_3); 2.45 (d, 1, CH); 4.80–6.05 (m, 3, $CH=CH_2$). Isomère d: 0.65–1.15 (m, 6, CH_3-CH_2); 1.15–1.80 (m, 5, $CH_2-CH-CH_2$); 1.33 (s, 3, CH_3); 2.33 (d, 1, CH); 4.90–5.95 (m, 3, $CH=CH_2$).

$C_6H_5CH-C(CH_3)CH=CH_2$ 2 isomères Z/E 75/25. Eb. 108°C/25 mmHg; n_D^{20} 1.5267; d_4^{20} 0.996. RMN (CCl_4 , δ , ppm). Isomère Z: 1.50 (s, 3, CH_3); 3.90 (s, 1, CH); 4.90–6.05 (m, 3, $CH=CH_2$); 7.0–7.40 (m, 5, C_6H_5). Isomère E: 1.10 (s, 3, CH_3); 3.80 (s, 1, CH); 4.90–6.05 (m, 3, $CH=CH_2$); 7.0–7.40 (m, 5, C_6H_5). Ces spectres sont en accord avec ceux décrits par [10].

Alcools obtenus

$(CH_3)_3CC(OH)(CH_3)CH_2CH=CClCH_3$. Eb. 61°C/0.1 mmHg; n_D^{20} 1.4729; d_4^{20} 0.987; IR (cm^{-1}): 3460F (OH), 1665m, 935F ($CH=C$). RMN (CCl_4 , δ , ppm): 0.95 (s, 9, $(CH_3)_3C$); 1.05 (s, 3, CH_3); 1.85 (s, 1, OH); 2.10 (s, 3, CH_3); 2.35 (d, 2, CH_2); 5.65 (t, 1, CH=).

$(CH_3)_3CCHOHCH_2CH=CClCH_3$. Eb. 67°C/0.1 mmHg; n_D^{20} 1.4681; IR (cm^{-1}): 3380F (OH); 1665m, 935m ($CH=C$). RMN (CCl_4 , δ , ppm): 0.90 (s, 9, $(CH_3)_3C$); 2.10 (s, 3, CH_3); 2.20–2.60 (m, 3, OH, CH_2); 3.10–3.40 (m, 1, CH); 5.60 (t, 1, CH=).

Bibliographie

- 1 S. Winstein et R.B. Henderson, *Heterocyclic Compounds*, J. Wiley, New-York, 1950, Vol. 1, p. 1–58 et références incluses.
- 2 G. Dittus, Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1965, Vol. 6/3, p. 371–487 et références incluses.
- 3 D. van Ende et A. Krief, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 457.
- 4 P. Perriot, J. Villieras et J.F. Normant, *Synthesis*, (1978) 33.
- 5 D. Seebach, K.H. Geiss et M. Pohmakotr, *Angew. Chem. Inter. Ed.*, 15 (1976) 437.
- 6 D. Seyferth, G.J. Murphy et R.A. Woodruff, *J. Organometal. Chem.*, 66 (1974) C29.
- 7 D. Seyferth, G.J. Murphy et B. Mauzé, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 5317.
- 8 D. Seyferth et R.E. Mammarella, *J. Organometal. Chem.*, 156 (1978) 279.
- 9 Y. Deux, *C.R. Acad. Sci.*, 206 (1938) 1017; *C.R. Acad. Sci.*, 213 (1941) 209.
- 10 J.C. Paladini et J. Chucho, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1974) 187.
- 11 L.J. Bellamy, *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*, J. Wiley, New-York, 1964, p. 118.