

27. Photolyse des 3-Phenyl-2,1-benzisoxazols und einiger seiner Derivate in Bromwasserstoffsäure

von **Edgardo Giovannini¹⁾** und **Bernardo F.S.E. de Sousa²⁾**

Institut de chimie organique de l'Université, Faculté des sciences, CH-1700 Fribourg

(4.X.78)

Photolysis of 3-phenyl-2,1-benzisoxazole and some derivatives in hydrobromic acid

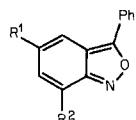
Summary

The behaviour of 3-phenylanthranils (3-phenyl-2,1-benzisoxazoles) towards photolysis in hydrobromic acid differs greatly from that in hydrochloric and sulfuric acid. Thus, reduction and substitution products are obtained. The formation of the reduction products involves hydrogen abstraction by a nitrenium ion species in the triplet state and that of the substitution products can be attributed to a subsequent S_E -bromination.

1. Einleitung. – Die Photolyse von 3-Phenyl-2,1-benzisoxazol und einiger seiner Derivate in konz. Salzsäure bzw. Schwefelsäure ist in vorhergehenden Mitteilungen [1] [2] beschrieben und deren Mechanismus diskutiert worden. Es wurde gezeigt, dass im obigen Fall, ein nucleophiler Angriff des Anions der verwendeten Säure am Phenyl-Nitrenium-Ion im Singulett-Zustand stattfindet und die Meinung geäussert, dass das Triplet-Phenyl-Nitrenium-Ion zu Reduktionsprodukten und zu einem elektrophilen Angriff führen könnte [2].

Um das Verhalten des Phenylnitrenium-Ions im Triplet-Zustand zu untersuchen, sollte die Bestrahlung in einer Säure durchgeführt werden, die durch den sog. «Schwer-Atom-Effekt» in der Lage ist, den (Singulett \rightarrow Triplet)-Übergang zu bewirken. Die folgende Anthranile (*Schema 1*) wurden aus diesem Grunde in 48proz. Bromwasserstoffsäure mit einer Hg-Hochdrucklampe bestrahlt. Für die

Schema 1



$R^1=H, R^2=H$: 1	$R^1=Cl, R^2=Cl$: 4
$R^1=Cl, R^2=H$: 2	$R^1=Ph, R^2=H$: 5
$R^1=Br, R^2=H$: 3	$R^1=BrC_6H_4, R^2=H$: 6

¹⁾ Autor, an den eine eventuelle Korrespondenz zu adressieren ist.

²⁾ Gegenwärtige Adresse: Ciba-Geigy AG, 4002 Basel.

Synthese von **1–5**, s. [2]. Im Kapitel 2 geben wir die Resultate der photolytischen Versuche an, ihre Interpretation folgt im *Kapitel 3*.

2. Photolyse von 1–5 in 48proz. Bromwasserstoffsäure. – Die Bestrahlung von 1 in 48proz. Bromwasserstoffsäure ergibt 3 verschiedene Produkte, nämlich 2-Amino-benzophenon (7) (vgl. [3]), 2-Amino-5-brom-benzophenon (8) (vgl. [4]) und das bisher unbekannte 2-Amino-3,5-dibrom-benzophenon (9) (s. *Schema 2*). Die Struktur von 9 wurde durch spektralanalytische und chemische Methoden gesichert. Das ¹H-NMR.-Spektrum von 9 zeigt zwei Dublette ($\delta = 7,35$ und $7,85$ ppm) mit $J = 2$ Hz, was mit einer *meta*-Kopplung von aromatischen Protonen in Übereinstimmung steht; die zwei Brom-Atome müssen demnach in *meta*-Stellung zueinander stehen. Andererseits erscheinen die Amin-Protonen, wegen einer H-Brücke zwischen Amin und Keton, bei $\delta = 7$ ppm.

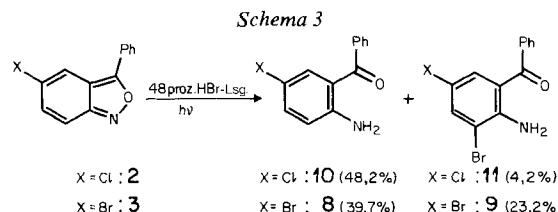
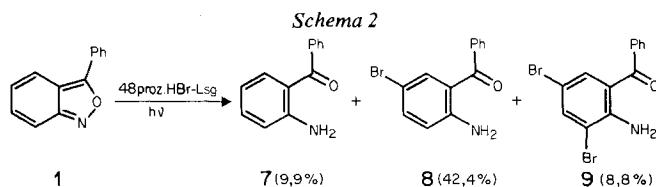
Die Verbindung **9** wurde zu Vergleichszwecken auch durch Bromierung von 2-Amino-5-brom-benzophenon (**8**) mit Brom in CCl_4 hergestellt. Da zwei der für die Bromierung bevorzugten Stellen bereits durch Brom bzw. Benzoyl blockiert sind, kann das neu eintretende Brom-Atom nur in die verbleibende *ortho*-Stelle eintreten, d.h. in die 3-Stellung des 2-Amino-benzophenons.

Die Photolyse der Anthranile **2** bzw. **3** ergibt ebenfalls die entsprechenden Reduktionsprodukte **10** bzw. **8**, die beide bekannt sind [5] [4] und die Substitutionsprodukte **11** bzw. **9**.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **11** in DMSO-d_6 zeigt wie im Falle der entsprechenden Dibrom-Verbindung **9** eine *meta*-Kopplung von aromatischen Protonen ($\delta = 7,29$ und $7,84$ ppm, $J = 2$ Hz), und die Amin-Protonen erscheinen wiederum bei $\delta = 7$ ppm.

Analog zur Bromierung von **8** zu **9** wurde – zu Vergleichszwecken – die Verbindung **11** auch durch Bromierung von 2-Amino-5-chlor-benzophenon (**10**) mit Brom in CCl_4 hergestellt.

Bei der Bestrahlung von 3-Phenyl-5,7-dichlor-2,1-benzisoxazol (4) in 48proz. Bromwasserstoffsäure erhält man lediglich unverändertes Ausgangsmaterial zurück. Das UV.-Spektrum dieser Verbindung in 48proz. Bromwasserstoffsäure weist nicht die für protonierte Benzisoxazole spezifische bathochrome Verschiebung auf (vgl.

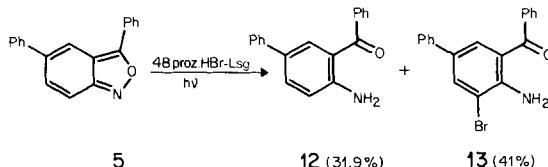


Tab. 2 in [2]), was zeigt, dass unter diesen Umständen keine sichtbare Protonierung stattfindet, womit das Ausbleiben der Reaktion erklärt werden könnte.

Die Photolyse von 3,5-Diphenyl-2,1-benzisoxazol (5) liefert 2-Amino-5-phenylbenzophenon (12) [6] und das bisher unbekannte 2-Amino-3-brom-5-phenylbenzophenon (13), vgl. *Schema 4*. Elementaranalysen sowie IR- und Massenspektren bestätigen die Strukturen von 12 und 13 (s. exper. Teil).

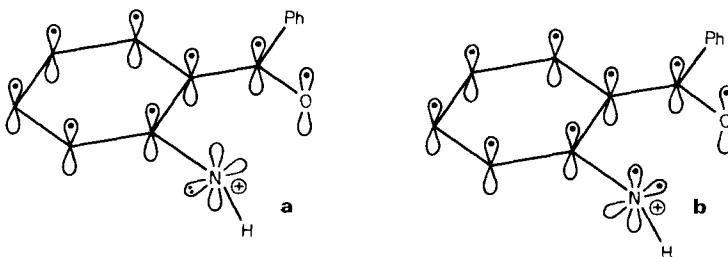
Die Bromierung von 12 ergab ein Produkt, dessen Rf-Wert identisch mit dem von 13 war. Wie im Falle der Bromierung von 8 zu 9 bzw. von 10 zu 11 kann auch hier erwartet werden, dass der Brom-Substituent in *ortho*-Stellung zur Aminogruppe steht.

Schema 4



3. Diskussion der Resultate. – In der vorhergehenden Mitteilung wurde das Singulett-Nitrenium-Ion diskutiert [2]. Es wurde gezeigt, dass die Interaktion des leeren Orbitals am Stickstoffatom des Singulett-Nitrenium-Ions mit den 6 π -Orbitalen des aromatischen Systems eine Erniedrigung der Elektronendichte im Phenylkern verursacht und damit einen nucleophilen Angriff auf den aromatischen Ring ermöglicht. Im Triplett-Zustand (s. *Fig.*) hingegen sind beide *N*-Orbitale (einfach) besetzt, und die Interaktion mit den 6 π -Orbitalen des aromatischen Systems führt zu keiner wesentlichen Änderung der Elektronendichte im Aromaten: Anstelle der nucleophilen wird im Falle des Triplett-Nitrenium-Ions demnach eine elektrophile Substitution möglich. Andererseits kann das Triplett-Nitrenium-Ion, ein Diradikal, H-Atome von der Umgebung aufnehmen und dadurch Reduktionsprodukte liefern.

Ab-initio-Rechnungen des Nitrenium-Ions bestätigen diese qualitativen Betrachtungen [7]. Einen ähnlich gelagerten Fall findet man auch beim Benzylkation bzw. Benzylradikal [8]. Wie aus *Figur b* ersichtlich ist, können die bei der Bestrahlung der Anthranile 1–5 in 48proz. Bromwasserstoffsaure entstandenen Triplett-Nitrenium-Ionen durch Aufnahme von zwei H-Atomen (aus der Bromwasserstoffsaure) in die protonierte Form der Reduktionsprodukte 7, 8 (s. *Schema 3*), 10 und 12 übergehen; das dabei gebildete elementare Brom kann dann – nach einem elektro-



Figur. Orbitale des Singulett- (a) und des Triplett-Phenyl-Nitrenium-Ions (b)

philen oder radikalischen Mechanismus - zu den Substitutionsprodukten **8** (s. *Schema 2*), **9**, **11** und **13** führen.

Es kann ausgeschlossen werden, dass eine radikalische Substitution durch HBr-Zersetzung während der Photolyse stattfindet. Wäre dies der Fall, so müsste die Menge an Substitutionsprodukt mit erhöhter Bestrahlungsdauer grösser werden, was durch das Experiment widerlegt wird. Andererseits entstehen die Substitutionsprodukte auch nicht durch Bromierung der Reduktionsprodukte nach photolytischer HBr-Zersetzung: 1,5stündige Bestrahlung des Amins **7** in 48proz. Bromwasserstoffsäure unter den für die Photolyse der Anthranile verwendeten Bedingungen ergibt nur unverändertes Ausgangsmaterial. Es kann somit angenommen werden, dass die Substitutionsprodukte nicht durch Bromierung mittels aus HBr-Zersetzung während der Photolyse oder der Aufarbeitung stammenden Broms entstehen.

Ein möglicher S_E -Mechanismus für die Bildung der Substitutionsprodukte **8**, **9**, **11** und **13** wird durch Vergleich der Ausbeuten wahrscheinlich. Da das schwerere Brom einen grösseren Einfluss auf den (Singulett-Triplett)-Übergang ausüben wird als das Chlor³⁾, sollte man erwarten, dass das Anthranil **3** höhere Mengen des Reduktionsproduktes **8** und kleinere Mengen des Substitutionsproduktes **9** ergebe als das entsprechende Chloranthranil **2** (Reduktionsprodukt **10** und Substitutionsprodukt **11**). Die Tatsache, dass dies nicht der Fall ist (s. *Schema 3*), kann durch einen S_E -Mechanismus erklärt werden: Der elektronegativere Chlor-Substituent deaktiviert das aromatische System mehr als der Brom-Substituent, so dass ein elektrophiler Angriff nicht begünstigt ist.

Für die Bildung der Substitutionsprodukte können allgemein die drei in *Schema 5* dargestellten Wege in Betracht gezogen werden:

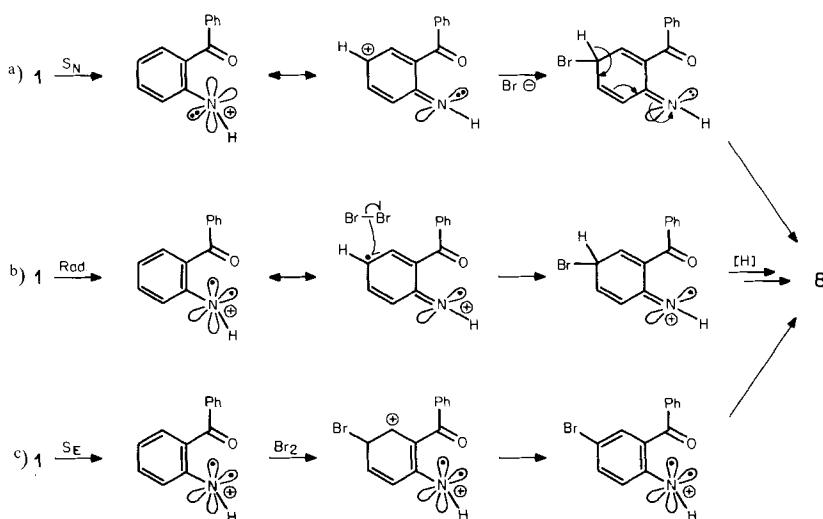
Wenn z. B. 3-Phenylanthranil (**1**) in 48proz. Bromwasserstoffsäure bestrahlt wird, so kann das 2-Amino-5-brom-benzophenon (**8**) auf verschiedene Wege - entweder aus dem Singulett-Nitrenium-Ion nach einem S_E -Mechanismus oder aus dem Triplet-Zustand nach einem radikalischen oder elektrophilen Vorgang - entstehen.

Zur Lösung dieses Problems wurde die photochemische Untersuchung von 3,5-Diphenyl-2,1-benzisoxazol (**5**) unternommen; die Ergebnisse zeigen, dass die gebildeten Produkte bei der Bestrahlung von **5** in konz. Salzsäure und 48proz. Bromwasserstoffsäure verschieden sind.

In einer früheren Mitteilung [2] wurde gezeigt, dass die Photolyse von **5** in konz. Salzsäure 2-Amino-5-(4-chlorphenyl)-benzophenon (**14**) in 30,2% Ausbeute und kleine Mengen (2,8%) von 2-Amino-3-chlor-5-phenyl-benzophenon (**15**) liefert, wie aus mesomeren Strukturen und nach einem nucleophilen Angriff erwartet werden kann. Die Photolyse von **5** in 48proz. Bromwasserstoffsäure führt jedoch zu dem Reduktionsprodukt **12** und dem Substitutionsprodukt **13**, wobei das Brom die *ortho*-Stellung zum Amin bezogen hat (s. *Schema 6*). Um sicherzustellen, dass das Brom-Analoge von **14** (= **18**) bei letzterer Bestrahlung nicht gebildet wurde, synthetisierten wir das 2-Amino-5-(4-bromphenyl)-benzophenon (**18**) auf unabhängigem Wege, durch Reduktion von 3-Phenyl-5-(4-bromphenyl)-2,1-benzisoxazol

³⁾ P. G. Gassman fand Werte von 0,02 bzw. 0,06 für das Singulett/Triplett-Verhältnis in Bromform bzw. Chlorform [9].

Schema 5



a) S_N am Singulett-Nitrenium-Ion b) Radikalische Substitution am Triplet-Nitrenium-Ion c) S_E am Triplet-Nitrenium-Ion

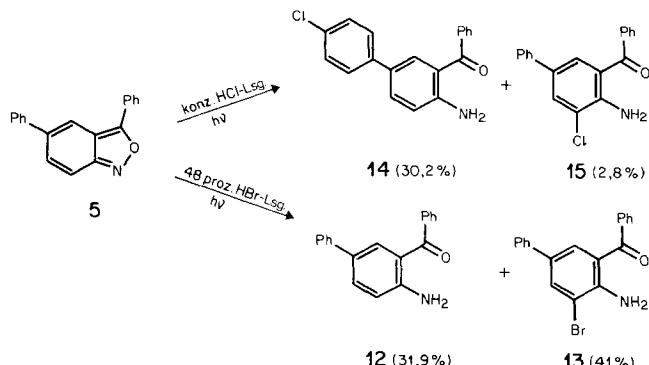
(6). Letzteres wurde nach der Methode von *Davis & Pizzini* [10] aus 4-Brom-4'-nitro-biphenyl (**16**) und Benzylcyanid (**17**) erhalten (vgl. Schema 7).

Das auf diese Weise hergestellte **18** war nicht identisch mit dem Hauptprodukt **13** aus der Photolyse von **5** in 48proz. Bromwasserstoffsäure.

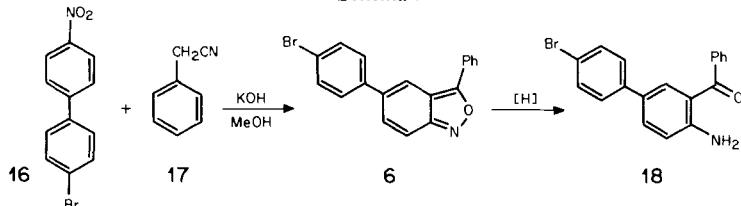
Ein S_N -Mechanismus für die Bildung von Substitutionsprodukten bei der Photolyse von Anthranilen in 48proz. Bromwasserstoffsäure kann somit ausgeschlossen werden.

Es ist noch erforderlich, zwischen S_E - und radikalischer Substitution zu unterscheiden. Eine radikalische Substitution würde jedoch nicht selektiv verlaufen und sollte demnach mehrere Isomere liefern, was nicht der Fall ist. Aus diesen und anderen oben erläuterten Gründen scheint demnach der S_E -Mechanismus für die Bildung der Substitutionsprodukte bei der Photolyse von Anthranilen in 48proz. Bromwasserstoffsäure wahrscheinlich.

Schema 6



Schema 7



Die Autoren danken Herrn Prof. Dr. H.-J. Hansen für wertvolle Anregungen und Diskussionen und den Herren Dres. K. Brandenberger und U. Baumann für ihre Hilfe bei $^1\text{H-NMR}$ - und massenspektroskopischen Messungen.

Experimenteller Teil

Allgemeines: s. [2].

1. Herstellung der Anthranile 1-5: s. [2].

2. Herstellung von 3-Phenyl-5-(4-bromophenyl)-2,1-benzisoxazol (6). – Zu einer Lösung von 54 g KOH in 110 ml MeOH wurden bei 0–5° 5,3 g Benzylcyanid (Fluka) und eine Lösung von 9 g 4-Brom-4-nitro-biphenyl (16) [11] in 75 ml Aceton nacheinander unter Rühren gegeben. Das Gemisch wurde 3 Std. bei 0–5°, 0,5 Std. bei 20–21° und 2 Std. bei 65–70° gerührt, dann auf RT. abgekühlt, mit 500 ml H₂O verdünnt und mit Äther extrahiert. Die organische Phase wurde mit H₂O gewaschen, über wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet und das Produkt mit einem Rf-Wert von 0,26 mittels TSC. isoliert (Säulenlänge: 60 cm, Ø 8 cm). Erhalten wurden 2,5 g (22%) **6** als gelbe Kristalle, Smp. 179–180°. – MS.: 350 (100), 270 (18,8), 135 (52,5), 121 (57,5), 105 (19,5), 91 (70), 77 (75).

C ₁₉ H ₁₂ BrNO	Ber. C 65,16	H 3,46	Br 22,82	N 4,00%
(350,212)	Gef. „ 64,92	„ 3,97	„ 22,66	„ 4,06%

3. Photolytische Versuche in 48proz. Bromwasserstoffsäure. – *Allgemeine Bemerkungen.* Unter «Aufarbeitung» sei folgendes Vorgehen verstanden: Verdünnen mit gleichem Volumen Eis/H₂O, Neutralisieren mit 10proz. NaOH-Lösung bis pH ca. 6, dann mit NaHCO₃ bis pH 7, Extraktion mit Äther oder CH₂Cl₂. Die organische Phase wurde mit H₂O gewaschen, über wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i.V. entfernt.

3.1. Bestrahlung von 3-Phenyl-2,1-benzisoxazol (1). Eine Lösung von 1 g **1** in 145 ml 48proz. Bromwasserstoffsäure wurde während 1,5 Std. bestrahlt und dann aufgearbeitet. DC. zeigte drei Produkte, die mit TSC. getrennt wurden (Säulenlänge: 48 cm, Ø 7,5 cm). Erhalten wurden 0,10 g (9,4%) *2-Amino-benzophenon* (**7**), 0,60 g (42,4%) *2-Amino-5-brombenzophenon* (**8**) und 0,16 g (8,8%) *2-Amino-3,5-dibrombenzophenon* (**9**).

7. – Rf 0,175, gelbe Kristalle (verd. Äthanol), Smp. 105–106° (Lit. Smp. 105–106° [3]). Misch-Smp. mit authentischer Probe ohne Depression.

8. – Rf 0,22, gelbe Nadeln (Petroläther, Sdp. 40–65°), Smp. 110–111° (Lit. Smp. 110–111° [4]). Misch-Smp. mit authentischer Probe ohne Depression.

9. – Rf 0,47, gelbe Nadeln (Petroläther, Sdp. 40–65°), Smp. 98–99°, Misch-Smp. mit authentischer Probe ohne Depression, IR.-Spektrum identisch mit Daten einer authentischen Probe (s. Kap. 4.2). – IR.: 3413, 3311m (NH₂), 1639s (C=O, H-Brücke). – $^1\text{H-NMR}$. (DMSO-d₆): 7,00 (br. s, 2 H, Amin); 7,35 und 7,85 (2d, J=2, 2 H, arom. meta-H-Atome); 7,55 (br. s, 5 H, arom.). – MS.: 355 (100), 275 (14,6), 250 (6,6), 195 (4,9), 105 (42,9), 77 (44).

3.2. Bestrahlung von 3-Phenyl-5-chlor-2,1-benzisoxazol (2). Eine Suspension von 0,8 g **2** in 140 ml 48proz. Bromwasserstoffsäure wurde während 7 Std. bestrahlt und dann aufgearbeitet. DC. zeigte zwei Verbindungen, die auf TSC. getrennt wurden (Säulenlänge: 55 cm, Ø 7 cm). Erhalten wurden 0,38 g (48,2%) *2-Amino-5-chlor-benzophenon* (**10**) und 0,045 g (4,2%) *2-Amino-3-brom-5-chlor-benzophenon* (**11**).

10. – Rf 0,19, als gelbe Nadeln (Petroläther, Sdp. 40–65°), Smp. 98° (Lit. Smp. 100° [5]). Misch-Smp. mit authentischer Probe ohne Depression, IR.-Spektrum identisch mit Daten einer authentischen Probe.

11. - Rf 0,44, als gelbe Nadeln (Petroläther, Sdp. 40-65°), Smp. 102-103°. - IR.: 3425, 3311 ν (NH₂), 1639 ν , (C=O, H-Brücke). - ¹H-NMR. (DMSO-d₆): 7,00 (br. s, 2 H-Amin); 7,29 und 7,84 (2d, J=2, 2 H, arom. meta-H-Atome); 7,60 (s, 5 H, arom.). - MS.: 310 (100), 229 (10), 124 (10), 105 (81,8), 77 (72,7).

C₁₃H₉BrClNO Ber. C 50,28 H 2,92 Br 37,14 N 4,51%
(310,585) Gef. , , 50,46 , , 3,13 , , 36,73 , , 4,54%

3.3. *Bestrahlung von 3-Phenyl-5-brom-2,1-benzisoxazol (3).* Eine Suspension von 0,7 g 3 in 140 ml 48proz. Bromwasserstoffsaure wurde während 7 Std. bestrahlit, von wenig nicht umgesetztem Ausgangsmaterial abfiltriert und aufgearbeitet. Die Trennung der zwei gebildeten Produkte mit TSC. ergab 0,28 g (39,7%) 2-Amino-5-brom-benzophenon (8) (identisch mit nach 3.1 erhaltenem 8), und 0,21 g (23,2%) 2-Amino-3,5-dibrom-benzophenon (9) (identisch mit nach 3.1 erhaltenem 9).

3.4. *Bestrahlung von 3-Phenyl-5,7-dichlor-2,1-benzisoxazol (4).* Keine Reaktion (s. Text).

3.5. *Bestrahlung von 3,5-Diphenyl-2,1-benzisoxazol (5).* Eine Suspension von 0,5 g 5 in 140 ml 48proz. Bromwasserstoffsaure wurde während 10 Std. bestrahlit und dann aufgearbeitet. DC. zeigte zwei Produkte, die auf TSC. getrennt wurden (Säulenlänge: 40 cm, ø10 cm). Erhalten wurden 0,19 g (39,1%) 2-Amino-5-phenyl-benzophenon (12) und 0,27 g (41%) 2-Amino-3-brom-5-phenyl-benzophenon (13) als gelbe Nadeln (Petroläther/CHCl₃), Smp. 112-113° (Lit. Smp. 112-113° [6]), Ausbeute 39,1%. - MS.: 273 (100), 168 (12), 167 (12,9), 105 (5,8), 77 (9,8).

13. - Gelbe Kristalle (Eisessig), Smp. 79,5-80,5°. - IR.: 3425, 3311 ν (NH₂); 1613 ν (C=O, H-Brücke). - MS.: 353 (96,6), 352 (69), 351 (100), 271 (27,6), 167 (62,1), 105 (69), 77 (58,6).

C₁₉H₁₄BrNO Ber. C 64,79 H 4,01 Br 22,69 N 3,98%
(352,239) Gef. , , 64,98 , , 4,18 , , 22,73 , , 4,17%

4. Herstellung von Vergleichssubstanzen. - 4.1. 2-Amino-5-(4-bromphenyl)-benzophenon (18). Ein Gemisch aus 0,15 g 6 mit 1,5 g Zinn, 10 ml konz. Salzsäure und 20 ml Äthanol wurde 3 Std. unter Rückfluss erwärmt, von nicht umgesetztem Zinn abdekantiert, mit 10 g Eis verdünnt, mit 10proz. NaOH-Lösung basisch gestellt und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die organische Phase wurde mit H₂O gewaschen, über wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i.V. entfernt. Kristallisieren des zurückbleibenden gelben Öles aus MeOH ergab 0,09 g (61%) 18 als gelbe Kristalle, Smp. 156,5-157,5°. - IR.: 3440, 3320 ν (NH₂); 1625 ν (C=O, H-Brücke). - MS.: 352 (81,3), 351 (100), 167 (26), 105 (12,5), 77 (15,6).

C₁₉H₁₄BrNO Ber. C 64,79 H 4,01 Br 22,69 N 3,98%
(352,239) Gef. , , 64,87 , , 3,99 , , 22,80 , , 4,06%

4.2. *Unabhängige Synthese von 9.* Zu einer Lösung von 450 mg 8 in 30 ml CCl₄ wurde eine Lösung von Brom in CCl₄ bei 0-5° getropft. Der Reaktionsverlauf wurde auf DC. verfolgt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch vom gebildeten 8·HBr abfiltriert, das CCl₄ i.V. entfernt und das zurückgebliebene Produkt aus Petroläther (Sdp. 40-65°) umkristallisiert. Erhalten wurden 310 mg 9 (53,5%) als gelbe Nadeln, Smp. 98-99°.

4.3. *Unabhängige Synthese von 11.* Durch Bromierung von 10 in CCl₄ nach 4.2. Erhalten wurden 42% 11 als gelbe Nadeln (Petroläther, Sdp. 40-65°), Smp. 102-103°.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. Giovannini, J. Rosales & B. F. S. E. de Sousa, Helv. 54, 2111 (1971).
- [2] E. Giovannini, J. Rosales & B. F. S. E. de Sousa, Helv. 62, 185 (1979).
- [3] R. Geigy & W. Königs, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 2403 (1885).
- [4] L. F. J. Dippy & V. Moos, J. chem. Soc. 1952, 2205.
- [5] F. D. Chataway, J. chem. Soc. 85, 344 (1904).
- [6] L. H. Sternbach, R. I. Fryer, W. Metlesics, G. Sach & A. Stempel, J. org. Chemistry 27, 3781 (1962).
- [7] S. T. Lee & K. Morokuma, J. Amer. chem. Soc. 93, 6863 (1971).
- [8] E. Heilbronner & H. Bock, «Das HMO-Modell und seine Anwendungen», Bd. 1, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. 1968, S. 129.
- [9] P. G. Gassman, Accounts chem. Res. 3, 26 (1970).
- [10] R. B. Davis & L. C. Pizzini, J. org. Chemistry 25, 1884 (1960).
- [11] G. Schultz, Liebigs Ann. Chemie 174, 218 (1874).