

팔라듐(II) 금속을 매개체로 이용한 세 종류 올레핀의 짝지음 반응에 관한 연구

이 남 호

제주대학교 화학과

Palladium(II)-Mediated Three-Components Olefin Coupling Reaction

Nam Ho Lee

Department of Chemistry, Cheju National University, Cheju 690-756

Abstract

Three different olefins have been selectively incorporated using Pd(OAc)₂ to construct the bicyclic compounds, which could be the key intermediates for the synthesis of prostaglandin analogues. In this study, the scope and limitation of the three component coupling reaction was described.

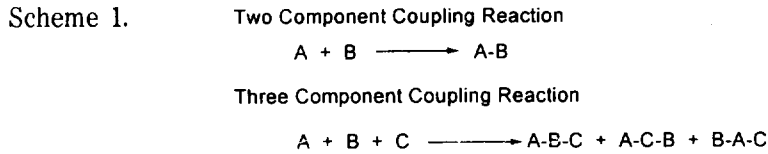
서 론

탄소-탄소 짝지음(coupling) 반응은 유기화합물의 합성 과정에서 가장 중요한 역할을 담당하고 있다. 따라서, 선택적이고 효율적인 C-C 짝지음은 유기합성에서 가장 중요한 위치를 차지하고 있다. 일반적인 C-C 결합형성(bond formation) 반응에서는 두 개의 화학종(two component)이 결합을 형성하는 짝지음반응이 진행되는 데, 이를 2-화학종 짝지음(two

component coupling) 반응이라고 한다. 반면에, 세 종류의 화학종이 반응물로 이용되어 2개 이상의 C-C 결합이 동시에 진행되는 반응을 3-화학종 짝지음(three component coupling) 반응이라고 한다(Scheme 1). 이러한 반응은 한 단계에 두 개 이상의 시그마 결합을 형성할 수 있어서 결합의 형성이 효율적이라 할 수 있다.¹ 그러나, 원하는 화학종끼리 결합을 이루어야 하는 선택성이 반드시 고려되어야 한다. 또한, 다 단계 C-C 짝지음에서 발생하는 수율의 하락 등

이 문제점이 있다. 따라서, 선택적이고 효율적인 방법으로 3-화학종 짝지음을 이루려고 하는 것

ethyl vinyl ether (4) 및 1-octen-3-one (5) 을 짝지음하여 선택적으로 bicyclic compound

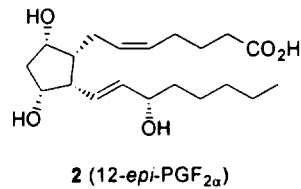
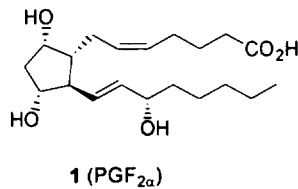


은 유기합성의 오랜 목표 중의 하나이다.

Prostaglandin(PG)은 생체 내에서 여러 가지 생리조절 기능을 갖는 local hormone으로 잘 알려져 있다. 원형질막을 구성하고 있는 지질 성분으로부터 분리된 arachidonic acid는 산화효소(cyclooxygenase)의 작용에 의하여 일련의 PG로 전환된다. Prostaglandin은 천연에서 미량 만이 추출 가능하다. 따라서, PG 및 그 유도체들은 유기합성적인 면에서 매우 관심을 끌었다.² PGF_{2α}는 혈압강하 및 smooth muscle 이완효과 등으로 잘 알려져 있다. 그 유도체인

(6)을 one-step으로 얻을 수 있었다. 얻어진 화합물은 간단한 조작을 통하여 prostaglandin 유도체인 12-*epi*-PGF_{2α} (2)으로 전환될 수 있다.

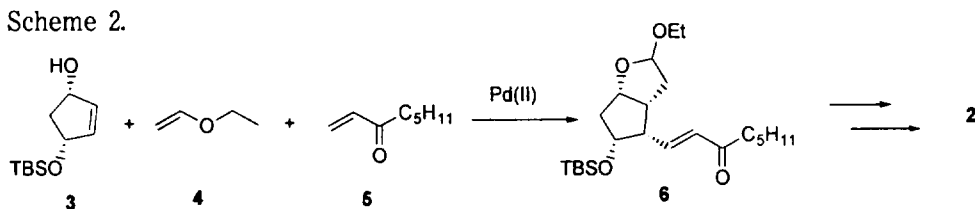
이러한 연구의 일환으로, 본 연구에서는, PG의 일련의 12-*epimer* 합성 가능성을 검토하였다. 즉, 다양한 올레핀을 이용하여 bicyclic compound 7의 합성을 시도하였다. 화합물 7은 간단한 조작을 통하여 다양한 ω-side chain을 갖는 PG 유도체로 변환될 수 있다(Scheme 3). 본 연구에서는 이러한 합성 계획에 입각하여, Pd(II) 하에서, 올레핀 6의 종류에 따른 three



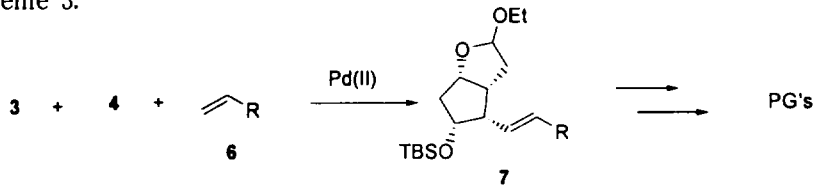
12-*epi*-PGF_{2α}도 오랫동안 화학자들이 합성하고자 노력한 유도체이다.

component coupling reaction의 효율성과 가능성을 검토하였다.

본 연구실에서는 PG의 12-*epimer* 유도체인 화합물 2를 합성한 바 있다.³ 이 과정에서 세 종류의 서로 다른 올레핀을 선택적으로 짝지음하는 반응을 개발한 바 있다(Scheme 2). Palladium(II) 존재 하에서 Allyl alcohol 3,



Scheme 3.



실험 방법

실험 재료 반응에 사용한 기질은 모두 Aldrich 제품을 구입하여 사용하였다. Thin Layer Chromatography(TLC)는 E. Merck사 제품의 precoated silica gel aluminum sheet(Silica Gel 60F-254, 0.2mm)을 사용하였다. NMR 스펙트럼은 Nicolet NT-300 분광기를 이용하여 얻었다. IR 스펙트럼 및 high-resolution Mass 스펙트럼은 IBM IR 98 및 Kratos MS-50 분광기를 이용하여 얻었다.

화합물 7a의 합성 Table 1의 화합물 7의 합성은 7a의 합성과 동일한 방법으로 이루어 졌다. 둥근 플라스크에 화합물 3 (107 mg, 0.5 mmol), ethyl vinyl ether (108 mg, 1.5 mmol) 및 ethyl vinyl ketone (840 mg, 10.0 mmol)을 넣고, 마지막으로 Pd(OAc)₂ (134 mg, 0.6 mmol)를 넣는다. 상기의 혼합액을 실온에서 2시간 교반한 다음, hexane 10 ml를 넣어서 반응을 종결시킨다. 반응물을 실리카겔 상에서 여과한 후 감압 하에서 농축한다. 농축액은 전개액(4/1 hexane/EtOAc)을 이용하여 플래쉬칼럼 크로마토그래피로 정제한다. 화합물 7a를 119 mg (65% 수율) 얻었다: *R*_f = 0.38, 0.30 (4/1 hexane/EtOAc): ¹H NMR (CDCl₃) δ 6.95 (dd, *J* = 16.2 and 8.4 Hz, 1H, HC=C), 6.11 (d, *J* = 16.2 Hz, 1H, C=CHC=O), 5.12 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H, ROCHR'OEt), 4.68 (t, *J* = 6.9 Hz, 1H, CHOR), 4.20 (m, 1H, CHOSi), 3.66 (dq, *J* = 9.9 and 7.2 Hz, 1H, OCH₂), 3.40 (dq, *J* = 9.9 and 7.2 Hz, 1H, OCH₂), 3.00 (m, 1H),

2.56 (m, 3H), 2.34 (ddd, *J* = 12.3, 9.0 and 5.1 Hz, 1H), 1.99 (d, *J* = 14.7 Hz, 1H), 1.91 (dd, *J* = 6.9 and 4.5 Hz, 1H), 1.85 (dd, *J* = 12.6 and 9.6 Hz, 1H), 1.15 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H, CH₃), 1.09 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H, CH₃), 0.86 (s, 9H, *t*-BuSi), 0.03 (3H, SiCH₃), -0.01 (s, 3H, SiCH₃): ¹³C NMR (CDCl₃) δ 200.80, 145.16, 131.74, 105.15, 83.23, 77.72, 62.13, 50.24, 45.72, 42.23, 35.80, 32.72, 25.71, 17.20, 15.30, 8.39, -4.81, -5.18; IR (neat) 2955, 1674 (C=O), 1256 cm⁻¹.

Compound 7b ¹H NMR (CDCl₃) δ 6.95 (dd, *J* = 16.2 and 8.4 Hz, 1H H₁₃), 6.10 (d, *J* = 16.2 Hz 1H, H₁₄), 5.14 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H, H₆), 4.69 (t, *J* = 4.5 Hz, H₉), 4.23 (m, 1H, H₁₁), 3.68 (dq, *J* = 9.6 and 7.2 Hz, 1H, H₅), 3.41 (dq, *J* = 9.6 and 7.2, 1H, H₅), 3.03 (dt, *J* = 16.3 and 8.4 Hz, 1H, H₁₀), 2.61 (dt, *J* = 4.2 and 8.4, 1H, H₁₂), 2.36 (ddd, *J* = 12.3 and 8.4 and 4.8 Hz, 1H, H₇), 2.26 (s, 3H, COCH₃), 1.51 (d, *J* = 15.0 Hz, H₁₀), 1.94 (dd, *J* = 6.6 and 4.5 Hz, 1H, H₈), 1.88 (dd, *J* = 12.0 and 9.0 Hz, 1H, H₇), 1.72 (t, *J* = 7.2 Hz, H₄), 0.88 (s, 9H, *t*-BuSi), 0.05 (s, 3H, SiMe), 0.01 (s, 3H, SiMe).

Compound 7c ¹H NMR (CDCl₃) δ 7.10 (dd, *J* = 15.9 and 8.7 Hz, 1H, H₁₃), 5.86 (d, *J* = 15.9 Hz, 1H, H₁₄), 5.12 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H, H₆), 4.67 (t, *J* = 6.9 Hz, 1H, H₉), 4.19 (m, 1H, H₁₁), 3.72 (s, 3H, OCH₃), 3.65 (dq, *J* = 9.6 and 7.2 Hz, 1H, H₅), 3.39 (dq, *J* =

9.6 and 7.2 Hz, 1H, H₅), 2.99 (m, 1H), 2.58 (dt, J = 3.9 and 8.4 Hz, 1H), 2.35 (ddd, J = 12.3 and 8.7 and 4.8 Hz, 1H, H₇), 2.00 (d, J = 15.0 Hz, 1H, H₁₀), 1.91-1.74 (m, 2H), 1.15 (t, J = 7.2 Hz, 3H, CH₃), 0.86 (s, 9H, *t*-BuSi), 0.02 (s, 3H, SiMe), 0.00 (s, 3H, SiMe).

Compound 7d ¹H NMR (CDCl₃) δ 9.52 (d, J = 8.1 Hz, CHO), 6.98 (dd, J = 15.9 and 8.7 Hz, 1H, H₁₃), 6.17 (dd, J = 15.9 and 8.1 Hz, 1H, H₁₄), 5.14 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H₆), 4.70 (t, J = 6.9 Hz, 1H, H₉), 4.27 (m, 1H, H₁₁), 3.67 (dq, J = 9.6 and 7.2 Hz, 1H, H₅), 3.41 (dq, J = 9.6 and 7.2 Hz, 1H, H₅), 3.06 (m, 1H), 2.74 (dt, J = 3.9 and 8.1 Hz, 1H), 2.34 (ddd, J = 12.3 and 8.7 and 5.1 Hz, 1H), 2.30 (d, J = 15.0 Hz, 1H, H₁₀), 1.98-1.84 (m, 2H), 1.17 (t, J = 7.2 Hz, 3H, H₄), 0.87 (s, 9H, *t*-BuSi), 0.05 (s, 3H, SiMe), 0.00 (s, 3H, SiMe).

Compound 7e ¹H NMR (CDCl₃) δ 7.32 (m, 5H, Ar), 6.43 (m, 2H, H₁₃ and H₁₄), 5.16 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H₆), 4.72 (t, J = 6.9 Hz, 1H, H₉), 4.23 (m, 1H, H₁₁), 3.64 (dq, J = 9.6 and 7.2 Hz, 1H, H₅), 3.41 (dq, J = 9.6 and 7.2 Hz, 1H, H₅), 3.02 (m, 1H), 2.62 (dt, J = 4.2 and 7.2 Hz, 1H), 2.47 (ddd, J = 12.6 and 8.7 and 4.8 Hz, 1H, H₇), 2.00 (d, J = 15.0 Hz, 1H, H₁₀), 1.95-1.83 (m, 2H), 1.17 (t, J = 7.2 Hz, 3H, H₄), 0.87 (s, 9H, *t*-BuSi), 0.03 (s, 3H, SiMe), 0.00 (s, 3H, SiMe).

Compound 7f Clean separation of this compound was difficult, because the R_f value of compound **6l** is very close to that of phenyl vinyl sulfone.

Compound 7g Since this compound was obtained as a mixture of diastereomers which are difficult to separate, a clean ¹H NMR spectrum was not obtained.

Compound 7j A clean ¹H NMR spectrum could not be obtained due to the presence of 4 diastereomers.

Compound 7m ¹H NMR (CDCl₃) δ 5.43 (m, 2H, HC=CH), 5.09 (d, J = 4.5 Hz, 1H, H₆), 4.23 (t, J = 7.2 Hz, 1H, H₉), 4.07 (m, 1H, H₁₁), 4.67 (dq, J = 9.6 and 7.2 Hz, 1H, H₅), 3.39 (dq, J = 9.6 and 7.2 Hz, 1H, H₅), 2.90 (m, 1H, H₁₀), 2.30 (ddd, J = 10.8 and 7.8 and 4.8, 1H, H₇), 2.16 (m, 1H, H₁₂), 2.01-1.89 (m, 4H), 1.81-1.70 (m, 3H), 1.31 (m, 4H), 1.17 (t, J = 7.2 Hz, 3H, H₄), 0.87 (m, 12H, *t*-BuSi and CH₃), 0.03 (s, 3H, SiMe), 0.00 (s, 3H, SiMe).

화합물 8의 합성 화합물 **7m**(6:1 혼합물 상태, 69mg, 0.17 mmol)을 THF 용매(5.1 ml)에 넣고 0.5 N HCl 수용액 5.1 ml를 넣었다. 반응액을 실온에서 2시간 교반한 후 3N NaOH 용액으로 중화하였다. 반응액을 ethyl acetate(25 ml x 2)로 추출한 후, 유기층을 sat. NaCl 용액으로 씻고, 건조한 후 농축하였다. 조추출물을 1/2 hexane/EtOAc로 크로마토그래피 정제하여 화합물 **8**(46mg, 84% 수율)을 얻었다: R_f = 0.27 (1:1 hexane/ethyl acetate); ¹H NMR (CDCl₃) δ 5.59-5.31 (m, 3H, HC=CH and ROCHOH), 4.82 (t, J = 6.6 Hz, 0.5 H), 4.72 (t, J = 6.6 Hz, 0.5 H), 4.09 (m, 1H), 3.51 (br s, 1 H), 2.95-2.78 (m, 1H), 2.25-1.82 (m, 8H), 1.22 (m, 5 H), 0.87 (t, J = 6.9 Hz, 3H, CH₃) [이 화합물을 diastereomer 형태로 얻어졌기 때문에 정확한 NMR 스펙트럼을 해석할 수는 없었다: IR (neat) 3605 (OH), 3346

(OH), 2955, 1717, 1464, 1377 cm^{-1} ; HRMS calculated for $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_3$, 254.18820, found 254.18804.

화합물 9의 합성 THF 5.5 ml에 녹인 (4-carboxybutyl)triphenylphosphonium bromide(559 mg, 1.29 mmol) 용액에 KHMDS (0.5 M in toluene, 5.2 ml, 2.6 mmol)을 0°C에서 넣었다. 이 용액을 실온으로 방치한 뒤, 10분간 교반하였다. 이 반응액에 화합물 8(82 mg, 0.32 mmol, in 1.5 ml THF)을 넣었다. 반응용액을 실온에서 20시간 교반한 후, H_2O 25 ml를 넣고 반응을 종결하였다. 유기 불순물을 제거하기 위하여 25 ml ethyl acetate로 씻은 후, 유기층을 2N HCl로 중화하고 CH_2Cl_2 (25 ml x 2)로 추출하였다. 유기층을 무수 MgSO_4 상에서 건조하고 농축하였다. 조추출물을 EtOAc/MeOH/AcOH(90/5/0.5)로 크로마토그래피 정제하여 화합물 9(62 mg, 57% 수율)를 올레핀 이성질체 혼합물의 형태로 얻었다: $R_f = 0.33$ (18:1 RtOAc/MeOH); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 5.50 (m, 4H, HC=CH, HC=CH), 4.28 (m, 1H, CHOH), 4.22 (m, 1H, CHOH), 2.36 (m, 3H), 2.15 (m, 7H), 1.97 (m, 4H), 1.80 (dt, $J = 14.4$ and 4.5 Hz, 1H), 1.71 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.28 (m, 8H), 0.88 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H, CH_3); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ 178.92, 131.68, 130.68, 129.77, 129.18, 75.55, 75.47, 45.80, 45.28, 41.56, 33.45, 32.63, 31.43, 29.38, 29.26, 26.68, 24.58, 23.99, 22.57, 14.12; IR (neat) 3400 (OH), 2928, 2856, 1711, 1439, 1379 cm^{-1} ; HRMS calculated for $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_4$, 338.24572, found 338.24578.

결과 및 고찰

올레핀 짝지음 반응 Allyl alcohol, ethyl vinyl ether 및 여러 가지 올레핀을 이용하여, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 하에서 반응을 진행시켰다. 그 결과

를 표 1에 요약하였다.

여러 가지 반응조건을 검토한 결과, vinyl ether 3 당량 및 올레핀 20 당량이 적당함을 알 수 있었다. 또한, 실온에서 용매가 없는 조건에서 반응을 진행하는 것이 가장 효율적임을 확인하였다. 따라서, 반응 시약으로 사용되는 올레핀은 용매로서의 역할도 동시에 수행하고 있다.

α, β -불포화올레핀을 기질로 사용한 실험 결과를 entry 1-7에 표시하였다. 반응 결과 원하는 생성물 7을 얻을 수가 있었다. 그러나 올레핀의 종류에 따라 반응 수율이 10-65%로 차이를 나타내었다. Ethyl vinyl ketone의 경우 가장 우수한 반응성을 나타내었다 (entry 1). 유사한 ketone인 methyl vinyl ketone의 경우 수율이 낮아짐을 관찰하였다 (entry 2). 이 경우에는 출발물질인 화합물 3이 반응에 참여하지 않고 남아 있음이 관찰되었다. 이러한 차이는 ketone의 반응성 및 용해도 차이에서 나타나는 결과라고 판단된다. Vinyl aldehyde 및 styrene의 경우에는 낮은 반응성과 더불어 환원형 생성물인 화합물 8이 관찰되었다 (entries 5, 6). 이는 organopalladium trapping agent로서의 낮은 반응성을 보인 결과라고 하겠다.

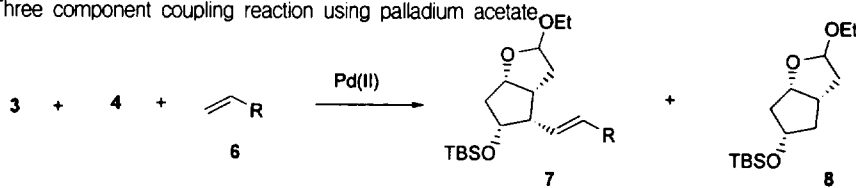
단순한 vinyl 화합물의 경우에도, 낮은 반응성이 관찰되었다 (entries 8, 9). Acetylenic compound의 경우, 원하는 화합물을 얻을 수 없었다 (entry 10). Ethylene gas가 이용되는 경우에도 생성물이 얻어지지 않았다 (entry 11). 1-octen-3-ol 유도체가 올레핀으로 이용된 경우, 매우 적은 양의 생성물이 얻어졌다 (entries 12-14). 이러한 C-8 화합물은 프로스타글란딘의 ω -side chain에 해당되는 올레핀으로서, 성공적인 coupling이 이루어질 경우, 12-*epi*-PG의 생성이 매우 효율적으로 이루어지게 된다. 단순 올레핀인 1-heptene 및 1-octene이 올레핀으로 사용된 경우, 반응조건에 따라 생성물이 높은 수율로 얻어짐이 관찰되었다 (entries 15-17). 1-Heptene이 올레핀으로 이용된 경우, 반응조건 A의 경우 생성물이

13%의 수율로 얻어졌으나, 반응조건 B를 이용하는 경우 수율이 58%로 급격히 향상되었다. 반응조건 B가 A와 다른 점은 NaI가 첨가제로 이용되었다는 점이다. NaI의 반응 내 역할은 정확히 밝혀진 것은 없으나, 유기팔라듐 중간체의 친전자도의 변화와 관련이 있으리라 판단한다. 이러한 반응조건을 1-octene에 적용하였을 경우, 원하는 생성물을 54%의 수율로 얻어졌다.

생성물 7m은 C=C 이중결합이 12번 및 13번에 위치한 혼합물의 형태로 얻어졌다. 생성비는 생성물을 오존화반응을 통하여 산화시킨 생성물을 NMR로 확인하여 얻었다. 이러한 생성물 7m은 15-deoxy PG 유도체 10으로 합성이 가

능하다. 즉, 다음과 같은 반응을 통하여 새로운 프로스타글란딘 유도체를 효율적으로 합성하였다. 우선, HCl을 이용하여 acetal 가수분해 및 alcohol deprotection을 행하여 lactol 화합물 9를 얻었다. 얻어진 lacto 화합물 8을 Wittig reaction을 진행시켜 프로스타글란딘 10을 얻었다. 즉 출발물질 3에서 3단계 만에 PG 유도체를 얻을 수 있었다. 이것은 가장 효율적인 PG 화합물 합성법의 하나이다.



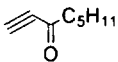
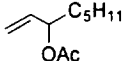
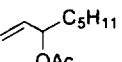
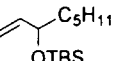



Table 1. Three component coupling reaction using palladium acetate



Entry	Substrate 6	Time (h)	Condition	Product	% Isolated Yield		
					7	8	3
1		2	A	7a	65	-	-
2		2	A	7b	35	-	26
3		5	B	7b	39	-	40
4		1	A	7c	26	-	-
5		1	A	7d	17	5	-
6		0.5	A	7e	13	7	-
7		2	A	7f	10	-	-

Condition A: 1.2 Pd(OAc)₂, neat, rt; Condition B: 1.5 Pd(OAc)₂, 0.2 NaI, neat, rt

Table 1. continued.

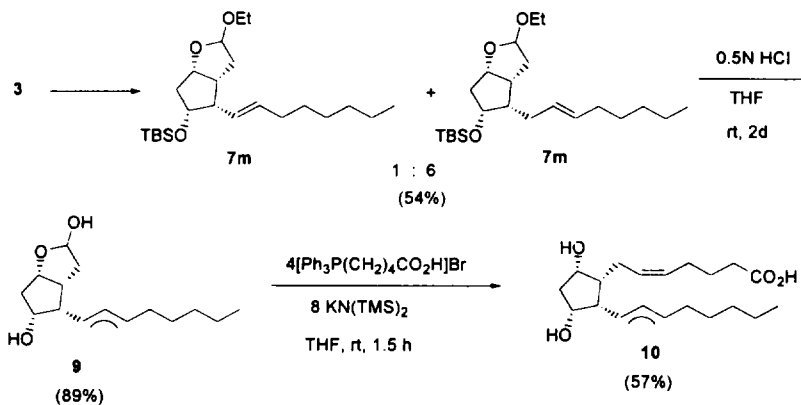
Entry	Substrate 6	Time (h)	Condition	Product	% Isolated Yield		
					7	8	3
8		4	A	7g	10	-	30
9		4	B	7g	15	-	20
10		5 min	A	7h	0	-	-
11	H ₂ C=CH ₂	2	A	7i	0	-	-
12		2	A	7j	4	-	-
13		2	B	7j	15	-	-
14		2	B	7k	5	-	-
15		2	A	7l	13	4	4
16		2	B	7l	58	-	-
17		2	B	7m	54	-	-

Condition A: 1.2 Pd(OAc)₂, neat, rt; Condition B: 1.5 Pd(OAc)₂, 0.2 NaI, neat, rt

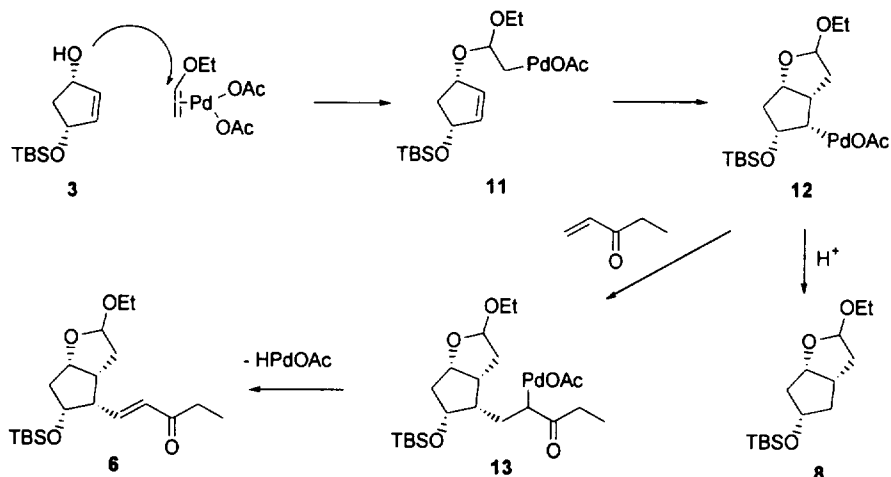
메카니즘의 제안 Ethyl vinyl ketone을 올레핀으로 이용한 coupling reaction의 경우, 반응 메카니즘은 다음과 같이 제안된다. 우선 Pd(II)와 vinyl ether가 coordination을 이루어 vinyl의 친전자도가 증가한다. Alkoxy palladation이 진행되어 organopalladium **11**을 생성한후, 분자내 올레핀 insertion이 진행되어 중간체 **13**을 형성한다. 이 중간체는 *syn* 위치에 alkoxy기가 존재하므로 β -hydride elimination이 진

행되지 않는다. 이 상태에서 ethyl vinyl ketone과 Heck-type addition이 진행된다. Addition 후 *syn* β -hydride elimination이 진행되어 원하는 생성물 **7**이 얻어졌다. 한편, Heck-type reaction이 효율적으로 이루어지지 않았을 경우에는, 환원된 형태의 물질인 **8**이 부생성물로 얻어진다. 이 반응에서는, 한번의 반응으로 3개이 새로운 σ -결합이 매우 선택적으로 얻어짐을 알 수 있다.

Scheme 4.



Scheme 5.



결론

본 연구에서는 palladium(II)을 매개체로 이용하여 세 개의 서로 다른 올레핀을 짝지움하는 반응(three component coupling reaction)에 대하여, 반응성 및 유용성을 검토하였다. 특히, cyclopentenol, vinyl ether 및 기타 올레핀을 사용하여 프로스타글란딘 골격구조를 생성하는 반응을 검토하였다. 본 반응은 세 개의 시그마 결합을 선택적으로 생성하는 매우 효율적인 반응임을 관찰하였다. 그러나, 본 반응의 성공 조

건은 적절한 올레핀의 선택이 무엇보다 중요함을 관찰하였다.

적절한 올레핀과 반응조건을 활용함으로써, 15-deoxy-prostaglandin의 골격구조를 손쉽게 합성하였다. 이러한 반응 중간체는 가수분해 및 Wittig 반응을 통하여 프로스타글란딘 유도체를 합성하였다. 이러한 합성 예에서 보듯이, 본 짝지움 반응은 유사한 골격구조의 다른 천연물의 합성에도 매우 유용하게 사용될 수 있으리라 판단한다.

참고문헌

1. a) Noyori, R. *Chem. in Britain* **1989**, 883.
b) Noyori, R.: Suzuki, M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 847.
2. For a review, see Collins, P. W.: Djuric, S. W. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1533.
3. a) Larock, R. C.: Lee, N. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7815. b) Lee, N. H.: Larock, R. C. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1995**, *16*, 859.