

DEPARTAMENTO DE QUIMICA ORGANICA DE LA
UNIVERSIDAD DE GRANADA.

“ACIDOS RESINICOS DE LA MADERA DE JUNIPERUS SABINA L.
Y JUNIPERUS OXYCEDRUS L.”

A.F. Barrero, J.F. Sánchez y J. Altarejos

RESUMEN

La fracción ácida del extracto de hexano de la madera de *Juniperus sabina* L., está constituida mayoritariamente por ácido *trans*-comúnico y además contiene ácido *cis*-comúnico, isocuprésico y sandaracopimárico. La fracción ácida del extracto hexánico de la madera de *Juniperus oxycedrus* L., presenta como componentes mayoritarios *trans*-comúnico e isocuprésico y también están presentes ácido agático, 15-0-metilisocuprésico, 13-oxo-14,15-dinor-labd-8(17)-en-19-oico, abiético, dehidroabiético, palústrico, neoabiético y sandaracopimárico.

SUMMARY

Acidic fraction of hexane extract from wood of *Juniperus sabina* L. mainly contains *trans*-communic acid. Furthermore *cis*-communic, isocupressic and sandaracopimaric acids have been isolated and identified. Equivalent fraction from wood of *Juniperus sabina* L. mainly contains isocupressic and *trans*-communic acids. Furthermore agatic, 15-0-methylisocupressic, 13-oxo-14,15-dinor-labd-8(17)-en-19-oic, abietic, dehydroabietic, palustric, neoabietic and sandaracopimaric acids, are present into this extract.

INTRODUCCION

Juniperus sabina L. es un arbusto que crece entre 1.400 y 2.300 m. en Europa, Asia y Norteamérica y es conocido como sabina común y sabina. La "herba sabina" de la farmacopea constituida por esta especie, se emplea exclusivamente en Veterinaria, siendo tóxica. Los principios tóxicos se encuentran en la parte resinosa y especialmente en la esencia, que es muy irritante, no sólo de la mucosa sino de la piel, habiéndose considerado abortiva. De esta especie existen antecedentes bibliográficos sobre la composición química de las hojas (1,2), extracto hexánico de las arcéstidas (3) y aceite esencial de las mismas (4).

Juniperus oxycedrus L. es un árbol de hasta 8 m. de altura, muy ramificado y con dos bandas blanquecinas en el haz de las hojas. Tiene un área de dispersión circunmediterránea, llegando hasta el Cáucaso, Irán septentrional e Islas Madera. La madera se emplea mediante destilación seca para la preparación del "aceite de cade", utilizado en Farmacia y Veterinaria. Se ha estudiado la composición de sus hojas (5), la del extracto hexánico de las arcéstidas (6,7) y la del aceite esencial de éstas (8).

En este trabajo, para completar el estudio químico de ambas especies, presentamos los resultados obtenidos en la investigación de los componentes de las maderas.

RESULTADOS Y DISCUSION

La madera seca y triturada de *J. sabina* se extrajo con hexano en sistema Soxhlet. Después de descercar con metanol en frío y por formación de clatros, queda un extracto (2.93% sobre planta seca) que se fracciona con disolución acuosa de hidróxido sódico, siendo el estudio de la fracción ácida el objeto de este trabajo. Para favorecer las separaciones se esterifica con diazometano y por cristalización en metanol del crudo esterificado, se aísla un sólido que representa el 50.3% de la fracción ácida, identificado como *trans*-comunato de metilo *I* por comparación de sus propiedades físicas y de sus valores espectroscópicos (IR, UV, ¹H-RMN), con los datos bibliográficos (9). Su espectro de ¹³C-RMN aparece en la Tabla 1 y la asignación de las señales se ha realizado con la ayuda de la técnica de irradiación "off resonance", y mediante el estudio comparativo de los valores de desplazamientos químicos en diterpenos similares. La configuración axial del grupo metoxicarbonilo queda unívocamente establecida en base a los desplazamientos químicos del carbono carbonílico y del metilo geminal (entre 177.0-177.7 y 28.5-28.8 ppm respectivamente), ya que los metilésteres con disposición ecuatorial presentan desplazamientos químicos para los grupos anteriores a 178.9-179.1 y 16.6-17.0 ppm.

Las aguas madres resultantes de la cristalización de *I*, se someten a varias separaciones cromatográficas sobre SiO₂ y SiO₂-AgNO₃, y por cristalización

en metanol de las fracciones menos polares se obtiene un sólido cuyas características coinciden con las descritas para el sandaracopimarato de metilo 3 (9). Asimismo, su espectro de ^{13}C -RMN, cuyos valores aparecen en la Tabla 1, responde a la estructura indicada (10). A continuación se aisló *cis*-comunato de metilo 2 mediante saponificación selectiva de una fracción cromatográfica que contenía, además, ésteres metílicos de ácidos lineales y 3. Los espectros de esta sustancia coinciden con los valores bibliográficos (9). Su espectro de ^{13}C -RMN muestra valores muy similares a los de 1, excepto, lógicamente, los correspondientes a los de la cadena lateral, observándose un $\Delta \delta$ entre 1 y 2 de -10.4 ppm para los C-14 y +7.7 ppm para los C-16. En ambos esteroisómeros se produce un desplazamiento a campo más alto para el carbono que queda más próximo al metileno en C-11, confirmándose de esta forma la estereoquímica de los dobles enlaces en Δ^{12} , para 1 y 2.

En tercer lugar se aísla un éster resínico con grupo hidroxilo primario alílico y que se identifica como isocupresato de metilo 4a (11). El espectro de ^{13}C -RMN muestra señales con valores de desplazamientos para sistemas bicíclicos de labdano, muy similares a los vistos para 1 y 2. Se confirma la naturaleza de la cadena lateral, así como la estereoquímica E, por comparación con los valores establecidos para los monoterpenos geraniol y nerol (12). Finalmente la estructura de 4a, se ha confirmado también por preparación de su acetilderivado.

Al eluir con Cl_2CH_2 -AcOEt 9:1 se obtiene, como producto más polar del extracto, una mezcla constituida casi al 50% dofilina 5a β -metilpeltatina B 5b, identificados por comparación de sus propiedades espectroscópicas con las de muestras auténticas aisladas de las hojas de *J. sabina* y *J. thurifera*. La presencia de estas sustancias neutras en la fracción ácida, tiene justificación si se considera una saponificación de la agrupación γ -lactónica en el medio alcalino donde se efectuó la separación de los compuestos ácidos y neutros. La posterior acidulación de la mezcla de sales sódicas produce espontáneamente la relactonización.

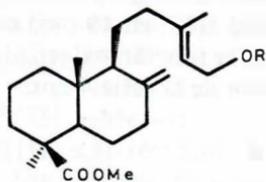
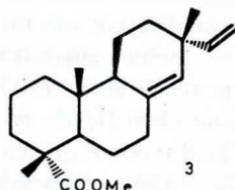
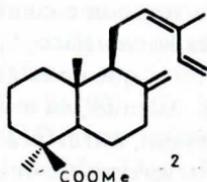
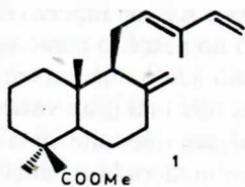
La madera seca y triturada de *J. oxycedrus* se sometió a un procedimiento extractivo similar al indicado para *J. sabina*. La fracción ácida se esterificó con diazometano y después de cristalizar en metanol, tras repetidas cromatografías se separaron 1 y 4a como productos mayoritarios (30.4% y 35.4% de la fracción ácida respectivamente). También se identificaron por comparación de sus propiedades físicas y espectroscópicas con las bibliográficas, los abietanos: dehidroabietato de metilo 6 (9,13), una mezcla de abietato de metilo 7, palustrato de metilo 8 y neobietato de metilo 9(9, 14, 15); los labdanos: agatato de metilo 10 (13,16), 15-0-metiliscupresato de metilo 4b, 13-oxo-14,15-dinor-labd-8(17)-en-19-oato de metilo 11 (17) y el isopimarano, sandaracopimarato de metilo 3.

15-0-metil-iscupresato de metilo 4b aparece descrito por primera vez en 1984, identificado por Raldugin et al (18) como componente de las hojas de *Pinus sibirica*. Nosotros lo hemos identificado por comparación de sus pro-

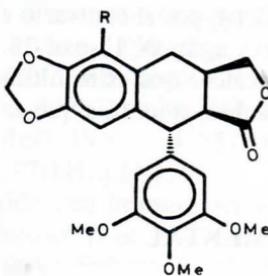
TABLA I. Desplazamientos químicos de ^{13}C expresados en ppm, empleando TMS como referencia.

n ^o C	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4a</u>	<u>4b</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>10</u>
1	39.3	39.0	38.4	39.1	39.3	38.1	38.4	39.2
2	20.0	19.7	18.2	19.9	20.0	18.6	18.2	20.0
3	38.3	38.0	37.0	38.1	38.4	36.7	37.2	38.3
4	44.4	44.0	47.5	44.3	44.4	47.7	46.6	44.4
5	56.5*	56.4*	49.2	56.3	56.5	45.0	45.2	56.4
6	26.1	25.7	24.9	26.2	26.3	21.8	25.7	26.3
7	38.5	38.3	35.5	38.4	38.6	30.0	120.6	38.8
8	147.9	147.5	136.6	147.9	148.1	134.7	135.6	147.3
9	56.3*	56.0*	50.6	55.5	55.7	147.0	51.1	55.5
10	40.1	39.9	37.3	40.1	40.3	37.0	34.6	40.3
11	23.3	22.0	18.6	21.9	22.1	124.2	22.5	21.8
12	133.7	133.5	34.6	38.7	38.9	123.9	27.5	39.8
13	133.4	131.1	37.8	139.6	140.9	145.8	145.1	160.9
14	141.6	131.2	129.1	123.4	120.6	126.9	122.5	115.1
15	109.8	112.8	148.8	59.1	69.1	33.5	34.9	167.3
16	11.6	19.3	110.2	16.2	16.5	24.0	20.9	18.9
17	107.6	107.4	26.1	106.3	106.4	24.0	21.4	106.5
18	28.8	28.5	179.1	28.7	28.9	179.1	178.9	28.8
19	177.4	177.0	17.0	177.6	177.7	16.6	16.6	177.7
20	12.6	12.3	15.2	12.5	12.6	25.1	14.0	12.6
MeO-15	—	—	—	—	57.8	—	—	50.2
MeO-18	—	—	51.7	—	—	51.8	51.7	—
MeO-19	50.9	50.6	—	51.0	51.1	—	—	51.2

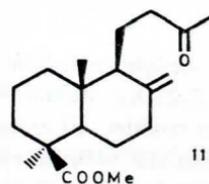
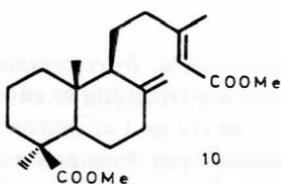
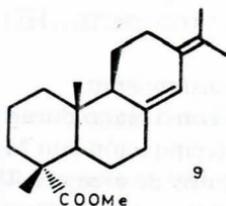
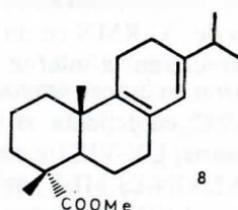
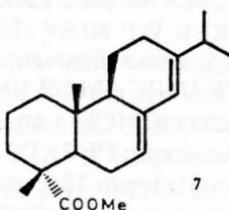
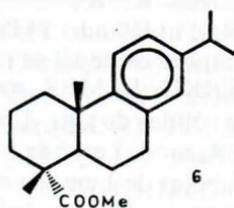
* Asignaciones intercambiables



4b : R = Me-



5b : R = MeO-



propiedades físicas y espectroscópicas con las de una muestra auténtica obtenida por tratamiento de *4a* con NaH y MeI.

Si se comparan los resultados expuestos con los publicados acerca de los componentes ácidos de las arcéstidas de las dos especies de *Juniperus*, se observan diferencias tanto cualitativas como cuantitativas. Así, en madera de *J. sabina* hemos encontrado ácido isocuprésico, labdano no descrito como componente de las arcéstidas, mientras que de éstas se aisló ácido mirceocomúnico, no identificado en madera. Además, en arcéstidas hay una gran variedad de ácidos con esqueleto de abietano, estructura diterpénica que falta en la madera. En lo que respecta al *J. oxycedrus*, se observa en madera la ausencia de ácido mirceocomúnico, que es el componente mayoritario en arcéstidas, y de los ácidos saturados en la cadena lateral de tipo labdano (imbricatólico, imbricatálico y junicédrico); por el contrario en las arcéstidas no están presentes 15-0-metil-isocuprésico, agático, 13-oxo-14,15-dinor-labd-8(17)-en-19-oico ni los abiéticos. Es de destacar que estos últimos contienen la función oxigenada en C-18 para *J. oxycedrus*, mientras que en *J. sabina* son de la serie 4-*epi*.

PARTE EXPERIMENTAL

Los espectros de ^1H -RMN se registraron en un espectrómetro BRUKER WP 80 SY (80MHz) y en un HITACHI-PERKIN-ELMER R20B (60MHz) y los de ^{13}C -RMN en un BRUKER WP 80 SY (20.15MHz), utilizando TMS como referencia interna y CDCl_3 como disolvente. Los espectros de IR se realizaron en espectrómetros PYE UNICAM SP 1000 y PERKIN-ELMER, modelo 782, en película, en disolución (CHCl_3) y en pastillas sólidas de KBr. Los espectros UV-VIS fueron realizados en PERKIN-ELMER, mod. Lambda 5 y en PERKIN-ELMER, mod. Double beam 124, usando cubetas de 1 cm. de espesor y EtOH absoluto como disolvente. Los poderes rotatorios en un polarímetro PERKIN-ELMER, mod. 141, en disoluciones de CHCl_3 , y los puntos de fusión, en un microscopio de platina caliente REICHERT y en un BUCHI, tipo TOTTOLI.

Juniperus sabina. Extracción, fraccionamiento y aislamiento.

2.21 Kg. de madera seca y triturada se extrajeron con hexano durante 24 h. en soxhlet. El extracto (64.74 gr.) se desceró por precipitación con MeOH en frío (19.54% de extracto) y por formación de clatratos de urea (15.43%). La disolución se fraccionó por extracción con solución acuosa de NaOH al 4%, esterificando con diazometano la fracción ácida (42.79%).

Trans-comunato de metilo (1). Por cristalización en MeOH de la fracción ácida esterificada se separan 14.09 gr. Presenta p.f. 105-106°C, $(\alpha)_D^{20} = +45.0^\circ$ (c. 1.55). UV λ máx. (EtOH) = 232nm ($\epsilon = 25000$). IR: 3080, 3010, 1728, 1642, 1595, 1225, 1152, 990 y 895 cm^{-1} . ^1H -RMN con

señales a δ : 0.55 (3H,s,Me-10); 1.17 (3H,s,Me-4); 1.75(3H,s,Me-13); 3.26(3H,s,MeO-19); 4.47 y 4.83(2H,2sa,H-17); 4.80-5.15(2H,m,H-15); 5.41(1H,t,J=7Hz,H-12); 6.17, 6.30, 6.39, 6.52(1H,q,H-14).

Cis-comunato de metilo (2). Obtenido por saponificación selectiva con KOH/MeOH 30% a reflujo durante 12 h., de una mezcla de 2 y 3, eluida con hexano-éter 7:3 de una cromatografía en columna sobre Si gel-AgNO₃ 20%. (1.75 gr.). P.f. 42-43°C. (α)_D²⁵ = +48.2° (c. 1.05). UV λ máx.(EtOH) = 236 nm (ϵ = 21300). IR: 3080, 1728, 1642, 1595, 1225, 1152, 990 y 895 cm⁻¹. ¹H-RMN con señales a δ : 0.57(3H,s, 1.20(3H,s,Me-4); 1.78(3H,sa,Me-13); 3.62(3H,s,MeO-19); 4.51, 4.87(2H,2sa,H-17); 4.84-5.30(2H,m,H-15); 5.32(1H,t,J=7Hz,H-12); 6.63, 6.76, 6.85, 6.98(1H,q,H-14).

Sandaracopimarato de metilo (3). Eluido con hexano-éter 95:5 en cromatografía sobre Si gel-AgNO₃ 20%. (850 mg.). P.f. 63-64°C. (α)_D²⁷ = -19.83°(c.0.81). IR: 3080, 1728, 1665, 1640, 1245, 1180, 1140, 995 y 910 cm⁻¹. ¹H-RMN con señales a δ : 0.85(3H,s,Me-10); 1.05(3H,s,Me-13); 1.20(3H,s,Me-4); 3.66(3H,s,MeO-19); 4.75-5.03(2H,m,H-16); 5.22(1H,sa,H-14); 5.61, 5.74, 5.84, 5.97(1H,q,H-15).

Isocupresato de metilo (4a). Eluido con hexano-éter 1:1 sobre Si gel, se obtienen 175 mg. de un producto aceitoso. (α)_D¹⁰ = +40.1°(c.1). IR: 3400, 3060, 1728, 1660, 1640, 1230, 1155, 995 y 890 cm⁻¹. ¹H-RMN con señales a δ : 0.52(3H,s,Me-10); 1.20(3H,s,Me-4); 1.69(3H,s,Me-13); 3.62(3H,s,MeO-19); 4.16(2H,d,J=7Hz,H-15); 4.52, 4.85(2H,2sa,H-17); 5.38(1H,t,J=7Hz,H-14).

Desoxipropodofilina y β -metil-Peltatina B (5a + 5b). Se obtienen 64 mg. de 5a y 5b por elución con cloruro de metileno-acetato de etilo 9:1. UV λ máx.(EtOH): 213, 238, 285nm. IR: 3030, 3000, 1770, 1595, 1505, 1485, 1460, 1240, 1130, 1040 y 840 cm⁻¹. ¹H-RMN con señales a δ : -asignables a 5a: 3.78(6H,s,MeO-); 3.83(3H,s,MeO-); 4.35(2H,m,-CH₂O-OC-); 5.92(2H,m,-O-CH₂O-); 6.35(2H,s,aromáticos); 6.60(1H,s,aromático); 6.68(1H,s,aromático). -asignables a 5b: 3.78(6H,s,MeO-); 3.83(3H,s,MeO-); 4.05(3H,s,MeO-); 4.35(2H,m,CH₂-O-OC-); 5.92(2H,m,-O-CH₂-O-); 6.35(3H,s,aromáticos).

Juniperus oxycedrus. Extracción, fraccionamiento y aislamiento.

Partiendo de 980 gr. de madera seca, se obtiene un extracto de 50.97 gr. sobre el que se aplica el mismo fraccionamiento descrito anteriormente (12.7% de ceras). La fracción ácida (29.5%), esterificada con diazometano, depositó, por cristalización en MeOH, 4.57 gr. de *trans-comunato de metilo 1*. El resto de los componentes fueron separados por cromatografía sobre Si gel y Si gel-AgNO₃ 20% eluyendo con mezclas de hexano-éter de polaridad creciente.

Dehidroabietato de metilo (6).

Obtenido en elución hexano-éter 99:1 (50 mg.).

$^1\text{H-RMN}$ con señales a δ : 1.17(3H,s,Me-10); 1.22(6H,d,J = 7Hz,Me-15,Me'-15); 1.27(3H,s,Me-4); 3.65(3H,s,MeO-18); 6.83-7.22(3H,m,H-11,12,13).

Abietato de metilo (7), 8,13-abieta-dien-18-oato de metilo (8), 8(14),13(15)-abieta-dien-18-oato de metilo (9). Eluidos con hexano-éter 98:2 (295 mg.).

$^1\text{H-RMN}$ con señales correspondientes a 7 (~ 230 mg.): 0.83(3H,s,Me-10); 1.01(6H,d,J = 7Hz,Me-15,Me'-15); 1.26(3H,s,Me-4); 3.62(3H,s,MeO-18); 5.36(1H,m,H-7); 5.77(1H,s,H-14).

$^1\text{H-RMN}$ con señales debidas a 8 (~ 40 mg.): 0.98(3H,s,Me-10); 1.03(6H,d,J = 7Hz, Me-15, Me'-15); 1.22(3H,s,Me-4); 3.66(3H,s,MeO-18); 5.38(1H,s,H-14).

$^1\text{H-RMN}$ con señal debida a 9 (~ 25 mg.): 6.19(1H,sa,H-14).

Sandaracopimarato de metilo (3). Eluido con hexano-éter 95:5 (375 mg.).

Agatato de metilo (10). Eluyendo con hexano-éter 92:18 se obtuvieron 315 mg. de un aceite de (α) $_D^{20} = +61.77^\circ$ (c. 0.62). UV λ máx. (EtOH) = 220.5nm ($\epsilon = 2000$). IR: 3060, 1720, 1640, 1600, 1220, 1140 y 800 cm^{-1} . $^1\text{H-RMN}$ con señales a δ : 0.50(3H,s,Me-10); 1.18(3H,s,Me-4); 2.13(3H,d,J = 1.22Hz,Me-13); 3.61(3H,s,MeO-19); 3.68(3H,s,MeO-15); 4.49, 4.87(2H,2sa,H-17); 5.63 (1H,d,J = 1.22Hz,H-14).

15-metoxi-labda-8(17),13E-dien-19-oato de metilo (4b). Obtenido por elución con hexano-éter 9:1 (145 mg.). (α) $_D^{20} = +46.32^\circ$ (c. 0.68). IR: 3060, 1717, 1660, 1633, 1215, 1140 y 870 cm^{-1} . $^1\text{H-RMN}$ con señales a δ : 0.50(3H,s,Me-10); 1.18(3H,s,Me-4); 1.67(3H,s,Me-13); 3.33(3H,s,MeO-15); 3.62(3H,s,MeO-19); 3.93(2H,d,J = 7.2Hz,H-15); 4.52, 4.85(2H,2sa,H-17) 5.32(1H,t,J = 7.2Hz,H-14).

Obtención de 4b a partir de Isocupresato de metilo 4a. A 210 mg. de 4a, disueltos en 10 ml de THF anhidro, se añaden 20 mg. de NHa a temperatura ambiente. Al cabo de una hora de agitación se adicionan, gota a gota, 100 mg. de MeI disueltos en 10ml de THF. El proceso se sigue por CCF, siendo necesario, al cabo de 10 h. de agitación, poner el sistema a reflujo durante 2 h. más. La disolución se lleva a sequedad y se extrae con éter obteniéndose 200 mg. de una mezcla de 4a y 4b.

13-oxo-14,15-dinor-labda-8(17)-en-19-oato de metilo (11). Eluyendo con hexano-éter 9:1, se obtienen 25 mg. de 11 parcialmente impurificados con 4b. En el espectro de $^1\text{H-RMN}$ se pueden asignar las siguientes señales: 0.53(3H,s,Me-10); 1.19(3H,s,Me-4); 2.11(3H,s,Me-13); 3.62(3H,s,MeO-19); 4.45,4.75(2H,2sa,H-17).

Isocupresato de metilo (4a). Se obtienen 5.32 g, eluidos con hexano-éter 1:1.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la Junta de Andalucía la ayuda concedida (Proyecto 2/11) para la realización de este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- (1) HARTWELL, J.L.; JOHNSON, J.M.; FITZGERALD, D.B. and BELKIN, M.: (1953) *J. Am. Chem. Soc.* 75, 235.
- (2) SCHRECKER, A.W. and HARTWELL, J.L.: (1954) *J. Am. Chem. Soc.* 76, 4896.
- (3) PASCUAL TERESA, J. de; SAN FELICIANO, A.; MIGUEL DEL CORRAL, J.M. y BARRERO, A.F.: (1983) *Phytochemistry* 22, 300.
- (4) PASCUAL TERESA, J. de; BARRERO, A.F.; CABALLERO, M.C. y SAN FELICIANO, A.: (1978) *An. Quim.* 74, 1093.
- (5) PASCUAL TERESA, J. de y SANCHEZ SAEZ, J.J.: (1973) *An. Quim.* 69, 941.
- (6) PASCUAL TERESA, J. de; SAN FELICIANO, A. y MIGUEL DEL CORRAL, M.J.: (1974) *An. Quim.* 70, 1.015.
- (7) PASCUAL TERESA, J. de; SAN FELICIANO, A. y MIGUEL DEL CORRAL, M.J.: (1975) *An. Quim.* 71, 110.
- (8) PASCUAL TERESA, J. de; BARRERO, A.F.; CABALLERO, A.F. y SAN FELICIANO, A.: (1978) *An. Quim.* 74, 966.
- (9) PASCUAL TERESA, J. de; SAN FELICIANO, A.; TABERNERO, M.L.; MIGUEL DEL CORRAL, J.M.; BARRERO, A.F. y GRANDE, M.: (1978) *An. Quim.* 74, 459.
- (10) DELMOND, B.; PAPILLAUD, B.; VALADE, J.; PETRAUD, M. y BARBE, B.: (1979) *Org. Magn. Reson.* 12(4), 209.
- (11) MANGONI, L. y BELARDINI, M.: (1964) *Gazz. Chim. Ital.* 94, 1.108.
- (12) BOHLMANN, F.; ZEISBERG, R. y KLEIN, E.: (1975) *Org. Magn. Reson.* 7, 426.
- (13) WEHRLI, F.W. y WIRTHLIN, T.: *Interpretation of ¹³C-NMR spectra*. Ed. Heyden and Son Ltd., London (1976).
- (14) ZINKEL, D.F.; ZANK, L.C. y WESOLWOSKI, M.F.: (1971) *Journal of the American Oil Chemist's Society* 48(9), 455.
- (15) SMITH, W.B.: (1978) *Org. Magn. Reson.* 11(8), 427.
- (16) BASTARD, J.; DUC DO KHAC; FETIZON, M.; FRANCIS, M.J.; GRANT, P.K.; WEAVERS, R.T.; KANEKO, C.; BADDELEY, G.V.; BERNASSAU, J.M.; BURFITT, I.R.; WOVKULICH, P.M. y WENKERT, E.: (1984) *J. Nat. Prod.* 47(4), 592.
- (17) PASCUAL TERESA, J. de; SAN FELICIANO, A. y EGIDO, T.: (1976) *An. Quim.* 72, 865.
- (18) RALDUGIN, V.A. y PENTEGOVA, V.A.: (1984) *Khim. Prir. Soedin.* 1, 125.