

1.5 g salzsaurer kristallisierter *l*-Alaninester wurden mit 4.3 g einer 33-proz. alkoholischen Lösung von Trimethylamin (entsprechend 2.5 Mol. der Base) übergossen und ungefähr noch das gleiche Volumen Alkohol hinzugegeben, bis klare Lösung eintrat. Nachdem die Flüssigkeit 24 Stunden bei Zimmertemperatur gestanden hatte, verdampfte man sie unter vermindertem Druck, um Trimethylamin und Alkohol zu entfernen, und verdampfte den Rückstand mehrmals in einer Platinschale mit Salzsäure auf dem Wasserbade, um den Alaninester zu verseifen. Der kristallinische Rückstand, der 1.2 g salzsaures Alanin enthalten mußte, wurde in 10.8 g Wasser gelöst, so daß die Lösung 10-prozentig war. Sie drehte im 1-dcm-Rohr 1° nach rechts. Mithin war keine nennenswerte Racemisation des Alaninesters unter den obigen Bedingungen eingetreten.

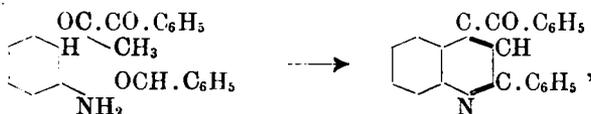
Schließlich sage ich Hrn. Dr. Walter Axhausen für die wertvolle Hilfe bei diesen Versuchen besten Dank.

**729. W. Borsche und J. Camper Titsingh:
Über die Synthese von Pyrrol- und Piperazin-derivaten
aus den drei Nitro-anilinen.**

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 12. Dezember 1907.)

Im Verlauf einer noch nicht abgeschlossenen Untersuchung, die die Darstellung von Cinchoninsäureketonen aus *o*-Diketonen mit der Atomgruppierung $\text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, Aldehyden und primären aromatischen Basen mit Hilfe einer Reaktionsfolge analog der bekannten Döbnerschen Synthese α -substituierter Cinchoninsäuren zum Ziele hatte:



fanden wir, daß die drei isomeren Nitroaniline sich ganz anders verhielten wie die übrigen angewandten Amine. Wir sahen uns dadurch veranlaßt, das Verhalten der Nitroaniline bei der Döbnerschen α -Alkylicinchoninsäuresynthese selbst zu untersuchen, und haben dann, da sich hier ebenfalls unerwartete Resultate ergaben ¹⁾, unsere Versuche auch auf einige durchsichtiger verlaufende Synthesen hetero-

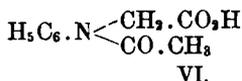
¹⁾ Über diese hoffen wir demnächst in anderem Zusammenhange berichten zu können.

Trotzdem blieb in allen drei Fällen die Reaktion auf der ersten Stufe stehen: wir erhielten nicht die cyclischen Verbindungen, sondern ausschließlich die Produkte aus je einem Molekül Äthylenbromid und zwei Molekülen Nitroanilin, die drei Äthylendi-nitroaniline:

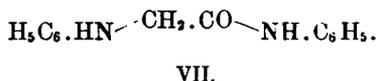


Und zwar machte sich dabei, anders wie bei der Pyrrolsynthese, der Einfluß der gegenseitigen Stellung von Amido- und Nitrogruppe und der dadurch bedingten Veränderung der Basizität auf den Reaktionsverlauf in sehr auffallender Weise geltend: die Umsetzung lieferte gute Ausbeuten nur bei der *m*-Nitroverbindung, erheblich geringere beim *p*-Nitroanilin und versagte unter genau denselben Verhältnissen fast vollständig beim *o*-Isomeren, — vermutlich, weil mit der Abnahme der Basizität auch die Tendenz zur Bildung quaternärer Ammoniumverbindungen, die der Entstehung der Äthylendianiline aller Wahrscheinlichkeit nach vorangeht, sich vermindert. Dazu kommt dann beim *o*-Nitroanilin als weiteres, der Reaktion ungünstiges Moment die sterische Hinderung durch die Nitrogruppe.

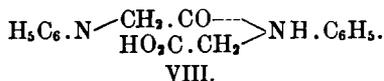
Im Anschluß an diese Versuchsreihe haben wir endlich auch noch das Verhalten der drei Nitroaniline gegen Monochloressigsäure unter ähnlichen Verhältnissen geprüft. Anilin gibt nach Hausdörfer¹⁾, mit Chloressigsäure und wasserfreiem Natriumacetat erhitzt, Acetylphenylglycin (VI), Phenylglycin-anilid (VII), Phenylglycylphenylglycin (VIII) und Diphenyl-diacipiperazin (IX):



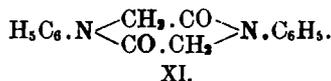
VI.



VII.



VIII.



XI.

Wir erhielten bei unseren Versuchen, die übrigens gelegentlich noch einmal in größerem Maßstabe wiederholt werden sollen, aus *m*- und *p*-Nitroanilin an Stelle dieser vier Körper nur zwei, viel Nitrophenylglycin (X) neben etwas Nitrophenylglycin-nitroanilid (XI):



Das angewandte *o*-Nitroanilin dagegen wurde fast völlig unverändert zurückgewonnen; nur ein kleiner Teil davon war in *o*-Nitrophenylglycin umgewandelt worden.

¹⁾ Diese Berichte **22**, 1797 [1889].

Experimentelles.

I. Die drei Nitroaniline und Phenacyl-acetessigester.

a) 2-Methyl-5-phenyl-1-(*m*-nitrophenyl)-pyrrol-3-carbonsäureäthylester aus *m*-Nitroanilin.

10 g *m*-Nitroanilin wurden in 40 ccm Eisessig gelöst, 10 g Phenacylacetessigester hinzugefügt, einige Minuten zum Sieden erhitzt und dann erkalten gelassen. Da sich aus dem Reaktionsgemisch auch nach längerem Stehen freiwillig nichts abschied, wurde mit Wasser verdünnt, das dadurch ausgefällte, orangefarbene, schwere Öl durch Dekantieren von der Mutterlauge getrennt und mit etwas Methylalkohol auf dem Wasserbade digeriert; dabei erstarrte es sehr bald zu einer Krystallmasse. Sie wurde scharf abgesaugt, mit etwas Alkohol, in dem sie auch in der Wärme nur mäßig leicht löslich ist, ausgewaschen und dann durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol gereinigt. Die neue Verbindung bildete dann citronengelbe, rhombische Täfelchen vom Schmp. 146—147°. Die Ausbeute daran betrug etwa 10 g = 70% der Theorie.

0.1612 g Sbst.: 0.4044 g CO₂, 0.0800 g H₂O.

C₂₀H₁₈O₄N₂. Ber. C 68.53, H 5.18.

Gef. > 68.42, > 5.55.

Durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure läßt sich aus dem Nitroester leicht die zugehörige Base,

2-Methyl-5-phenyl-1-(*m*-amidophenyl)-pyrrol-3-carbonsäureäthylester,

gewinnen: 3.5 g der Nitroverbindung wurden in 70 ccm Alkohol gelöst und mit 8 g krystallisiertem Zinnchlorür und 16 ccm rauchender Salzsäure eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde mit Wasser verdünnt, entzinnt und aus dem Filtrat vom Schwefelzinn die Base mit Natriumcarbonatlösung in Freiheit gesetzt. Sie krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadelchen vom Schmp. 145° und läßt sich in salzsaurer Lösung leicht diazotieren und mit Phenol zu einer Oxyazoverbindung kuppeln: orangefarbene Flocken, leicht löslich in den meisten organischen Solvenzien, aber nicht sonderlich krystallisationsfähig.

0.1553 g Sbst.: 0.4254 g CO₂, 0.0926 g H₂O.

C₂₀H₂₀O₂N₂. Ber. C 74.93, H 6.29.

Gef. > 74.74, > 6.67.

b) 2-Methyl-5-phenyl-1-(*p*-nitrophenyl)-pyrrol-3-carbonsäureäthylester aus *p*-Nitroanilin.

Je 10 g der beiden Komponenten wurden in 40 ccm Eisessig einen halben Tag lang auf dem Wasserbade erhitzt. Aus der Reaktionsflüssigkeit setzte sich beim Erkalten zunächst etwas unverändertes *p*-Nitroanilin ab. Es wurde abfiltriert und das Filtrat, mit dem halben Volumen Wasser verdünnt, bei Seite gestellt, worauf das Pyrrol allmählich auskrystallisierte. Gelbrote, dicke Täfelchen, die nach dem Auswaschen und Umkrystallisieren aus Alkohol bei 116—117° schmolzen. Ausbeute etwa 8 g.

0.1707 g Sbst.: 0.4276 g CO₂, 0.0822 g H₂O.

C₂₀H₁₈O₄N₂. Ber. C 68.53, H 5.18.

Gef. » 68.31, » 5.38.

2-Methyl-5-phenyl-1-(*p*-amidophenyl)-pyrrol-3-carbonsäureäthylester, auf dieselbe Weise wie die *m*-Amidoverbindung dargestellt, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen, verfilzten Nadelchen vom Schmp. 161—162° und ist namentlich in unreinem Zustande wenig haltbar.

c) 2-Methyl-5-phenyl-1-(*o*-nitrophenyl)-pyrrol-3-carbonsäureäthylester aus *o*-Nitroanilin.

Wenn man *o*-Nitroanilin unter denselben äußeren Bedingungen wie die *p*-Verbindung mit Phenylacetessigester reagieren läßt und nach ein tägiger Einwirkung das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt, erhält man ein braunes, schweres Öl, das unter der essigsäuren Mutterlauge auch bei längerem Stehen nicht erstarrt, wohl aber, wenn man es mit Alkohol aufnimmt und diesen dann freiwillig wieder verdunsten läßt. Es bleibt eine öldurchtränkte Krystallmasse zurück, die sich durch Aufstreichen auf Ton und öfteres Umkrystallisieren leicht weiter reinigen läßt und schließlich schöne, gelbe Nadelchen vom Schmp. 96—97° liefert.

0.1604 g Sbst.: 0.4038 g CO₂, 0.0788 g H₂O. — 0.1978 g Sbst.: 13.5 ccm (16°, 764 mm).

C₂₀H₁₈O₄N₂. Ber. C 68.53, H 4.18, N 8.01.

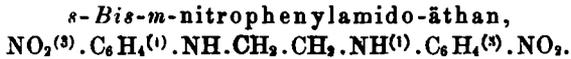
Gef. » 68.65, » 5.49, » 8.00.

2-Methyl-5-phenyl-1-(*o*-amidophenyl)-pyrrolcarbon-säureäthylester-chlorhydrat ist schwer löslich in verdünnter, wäßriger Salzsäure; es wird fast quantitativ und zinnfrei gefällt, wenn man die Nitroverbindung in der oben angegebenen Weise reduziert und die alkoholische Lösung dann mit Wasser verdünnt. Die daraus durch Ammoniak in Freiheit gesetzte Base ist äußerst unbeständig; sie färbt sich beim Liegen an der Luft schnell rot und verschmiert.

Ihren Schmelzpunkt fanden wir nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 109°.

II. Die drei Nitroaniline und Äthylenbromid.

a) *m*-Nitroanilin und Äthylenbromid:



27.6 g feingepulvertes *m*-Nitroanilin wurden mit 37.6 g Äthylenbromid und 55 g krystallisiertem Natriumacetat im Ölbad am Rückflußkühler fünf Stunden auf etwa 150° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Schmelze zur Entfernung der Natriumsalze und des unverbrauchten Nitroanilins nach einander mit Wasser und Alkohol ausgekocht. Dabei blieb ein rotes Krystallpulver zurück, unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, löslich in Aceton und Anilin. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus einem der letzteren beiden Solvenzien schmolz es bei 206—208°. Die Ausbeute daran betrug ca. 22 g = 75 % der Theorie, die analytische Untersuchung ergab der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$ entsprechende Werte:

0.1652 g Sbst.: 0.3370 g CO_2 , 0.0730 g H_2O . — 0.1567 g Sbst.: 26.2 ccm N (20°, 740 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$. Ber. C 55.59, H 4.66, N 18.58.
Gef. > 55.63, > 4.94, > 18.68.

Die Verbindung ist, wie wir nachträglich ermittelten, bereits von Gattermann und Hager¹⁾ durch eintägiges Erhitzen gleicher Mengen *m*-Nitroanilin und Äthylenbromid im Einschlußrohr erhalten und zu *s*-Bis-*m*-amidophenylamido-äthan reduziert worden. Wir haben dieses ebenfalls dargestellt und dabei die früheren Angaben über seine Eigenschaften und die Eigenschaften der Dinitroverbindung bestätigt gefunden.

Bei der Bereitung des Tetraamins verfahren wir folgendermaßen:

10 g Nitrokörper wurden mit 30 ccm Alkohol durchfeuchtet, eine Lösung von 52 g krystallisierten Zinnchlorür in 50 ccm rauchender Salzsäure hinzugefügt und solange auf dem Wasserbade digeriert, bis die roten Partikelchen des Ausgangsmaterials völlig verschwunden waren. Nach dem Erkalten wurde die auskrystallisierte Zindoppelverbindung der Base abgesaugt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus der vom Schwefelzinn abfiltrierten Flüssigkeit fielte überschüssiges Alkali farblose, glänzende Blättchen, die aus stark verdünntem Methylalkohol in flachen Nadeln vom Schmp. 107° krystallisierten und sich

¹⁾ Diese Berichte 17, 778 [1884].

an der Luft rasch violett färbten. Bei einstündigem Kochen mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid lieferten sie eine Tetraacetylverbindung, farblose, bei 272° schmelzende Nadeln (nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol).

0.1650 g Sbst.: 0.3904 g CO₂, 0.0970 g H₂O. — 0.1561 g Sbst.: 19.2 ccm N (26°, 757 mm).

C₁₄H₁₄N₄(COCH₃)₄. Ber. C 64.38, H 6.34, N 13.65.
Gef. » 64.52, » 6.57, » 13.59.

N-Di-(*m*-nitrophenyl)-piperazin,
O₂N⁽⁸⁾.C₆H₄⁽¹⁾.N< $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array}$ >N⁽⁴⁾.C₆H₄⁽⁹⁾.NO₂.

5 g *Bis*-(*m*-nitrophenylamido)-äthan wurden mit 5 g Äthylenbromid und 5 g krystallisiertem Natriumacetat einen Tag lang im Einschlußrohr bis 145° erhitzt. Der rote Nitrokörper ging dadurch in ein braunes Pulver über, das ausgewaschen, getrocknet und durch Krystallisation aus Aceton gereinigt wurde. So wurden schließlich in mäßiger Ausbeute bräunlichgelbe Nadelchen erhalten, die bei 220° schmolzen und auf die Formel C₁₆H₁₆O₄N₄ stimmende Analysenwerte lieferten:

0.1404 g Sbst.: 0.3015 g CO₂, 0.0674 g H₂O.

C₁₆H₁₆O₄N₄. Ber. C 58.49, H 4.91.
Gef. » 58.56, » 5.37.

b) *p*-Nitroanilin und Äthylenbromid:

s-*Bis*-*p*-nitrophenylamido-äthan,
NO₂⁽⁴⁾.C₆H₄⁽¹⁾.NH.CH₂.CH₂.NH⁽¹⁾.C₆H₄⁽⁴⁾.NO₂.

27.6 g *p*-Nitroanilin wurden unter denselben Bedingungen wie die *m*-Verbindung mit 37.6 g Äthylenbromid in Reaktion gebracht. Nach dem Auskochen der Schmelze mit Wasser und Alkohol blieben 7 g eines hellbraunen Krystallpulvers zurück, dessen Löslichkeitsverhältnisse denen der *m*-Verbindung glichen. Es schmolz nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Aceton bei 220—221°.

0.1376 g Sbst.: 0.2814 g CO₂, 0.0588 g H₂O.

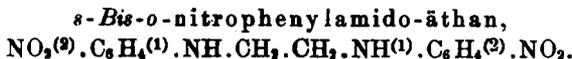
C₁₄H₁₄O₄N₄. Ber. C 55.59, H 4.66.
Gef. » 55.76, » 4.78.

Bis-*p*-nitrophenylamidoäthan ist bereits von Jedlicka aus *p*-Nitroanisol oder *p*-Nitrobrombenzol und einem Überschuß von Äthylendi-amin im Einschmelzrohr dargestellt worden¹⁾. Er gibt für ein aus Nitrobenzol umkrystallisiertes Präparat den Schmp. 216° an. Seine

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 48, 193 [1893].

Ausbeuten daran waren ähnlich unbefriedigend, wie die bei unserem Verfahren erhaltenen.

c) *o*-Nitroanilin und Äthylenbromid:



Der Versuch wurde wieder mit 27.6 g *o*-Nitroanilin in derselben Weise angesetzt, wie unter a und b, nur wurde die Reaktion in diesem Fall zwei Tage lang im Gang erhalten. Der wasserunlösliche Anteil des resultierenden Produkts löste sich völlig in heißem Alkohol, er bestand größtenteils aus unverändertem *o*-Nitroanilin. Daneben setzten sich braune Kryställchen ab, die bei nochmaliger Behandlung mit Alkohol nicht wieder in Lösung gingen, sich aber aus siedendem Aceton ganz gut umkrystallisieren ließen. Die Ausbeute daran betrug 0.3 g; sie schmolz bei 190° und zeigten auch sonst dieselben Eigenschaften wie das von Jędlicka¹⁾ beschriebene Produkt aus *o*-Nitroanisol resp. *o*-Nitrobrombenzol und Äthylenbromid.

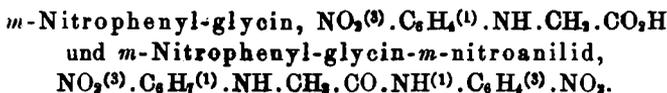
0.1608 g Sbst.: 0.3291 g CO₂, 0.0682 g H₂O.

C₁₄H₁₄O₄N₄. Ber. C 55.59, H 4.66.

Gef. > 55.81, > 4.74.

III. Die drei Nitroaniline und Monochloressigsäure.

a) *m*-Nitroanilin und Chloressigsäure:



13 g *m*-Nitroanilin, 9 g Chloressigsäure und 10 g wasserfreies Natriumacetat wurden im Ölbad vier Stunden lang bei etwa 150° mit einander digeriert, erkalten gelassen, erst mit Wasser, dann mit wäßrigem Ammoniak ausgekocht und der darin unlösliche Rückstand schließlich durch Krystallisation aus verdünnter Essigsäure gereinigt.

Der wäßrige Extrakt (es war viermal mit je 150 ccm Wasser ausgezogen worden) schied beim Erkalten eine gelbe Substanz ab, die nach zweimaligem Umlösen aus verdünntem Alkohol bei 158—159° schmolz und sich bei der analytischen Untersuchung als *m*-Nitrophenylglycin erwies:

0.1792 g Sbst.: 0.3240 g CO₂, 0.0658 g H₂O. — 0.1467 g Sbst.: 18.8 ccm N (22°, 756 mm).

C₉H₉O₄N₂. Ber. C 48.98, H 4.08, N 14.28.

Gef. > 49.30, > 4.18, > 14.43.

¹⁾ loc. cit.

Die Ausbeute daran betrug 9 g.

Der ammoniakalische Auszug wurde nach dem Erkalten mit Salzsäure angesäuert und gab eine braune amorphe Fällung, die nach dem Trocknen ca. 1 g wog und bei etwa 215° schmolz. Da sie sich wegen ihrer geringen Menge und Krystallisationsfähigkeit schlecht reinigen ließ, wurde sie vorläufig nicht weiter untersucht.

Der alkalilösliche Rückstand endlich von *m*-Nitrophenyl-glycin-*m*-nitroanilid bildete ein braunes Krystallpulver vom Schmp. 201—202°. Ausbeute 3.5 g.

0.1740 g Sbst.: 0.3372 g CO₂, 0.0628 g H₂O. — 0.1450 g Sbst.: 22.7 ccm N (21°, 761 mm).

C₁₄H₁₃O₅N₄. Ber. C 53.10, H 3.82, N 17.70.
Gef. » 52.84, » 4.03, » 17.84.

b) *p*-Nitrophenyl-glycin, NO₂⁽⁴⁾.C₆H₄⁽¹⁾.NH.CH₂.CO₂H und
p-Nitrophenyl-glycin-*p*-nitroanilid,
NO₂⁽⁴⁾.C₆H₄⁽¹⁾.NH.CH₂.CO.NH⁽¹⁾.C₆H₄⁽¹⁾.NO₂.

Der Versuch wurde mit denselben Reagenzienmengen wie der vorhergehende angesetzt und in derselben Weise aufgearbeitet. In dem wäßrigen wie in den ammoniakalischen Auszügen der Schmelze fand sich nur das bereits in dem D. R.-P. 88433 der »Höchster Farbwerke« bereits beschriebene *p*-Nitrophenyl-glycin¹⁾, das aus verdünnter Essigsäure in bräunlich gelben Krystallen vom Schmp. 225° erhalten wurde. Der auf dem Filter zurückgebliebene Anteil wurde, da er von Alkohol, Äther, Benzol und Aceton fast garnicht und auch von siedendem Eisessig nur sehr wenig aufgenommen wurde, nach dem Auskochen mit letzterem und Auswaschen mit Alkohol und Äther direkt analysiert. Dabei erwies er sich als *p*-Nitrophenyl-glycin-*p*-nitroanilid; er schmolz bei 260°.

0.1466 g Sbst.: 0.2862 g CO₂, 0.0514 g H₂O. — 0.1462 g Sbst.: 23.7 ccm N (23°, 753 mm).

C₁₄H₁₃O₅N₄. Ber. C 53.10, H 3.82, N 17.70.
Gef. » 53.23, » 3.92, » 18.09.

c) *o*-Nitroanilin und Chloressigsäure:

o-Nitrophenyl-glycin, NO₂⁽²⁾.C₆H₄⁽¹⁾.NH.CH₂.CO₂H.

13 g *o*-Nitroanilin, mit den erforderlichen Mengen Chloressigsäure und Natriumacetat zwei Tage lang auf 150° erhitzt, wurden beim Ausziehen des Reaktionsprodukts mit heißem Wasser größtenteils unver-

¹⁾ Beilstein II, Ergänzungsband, S. 226.

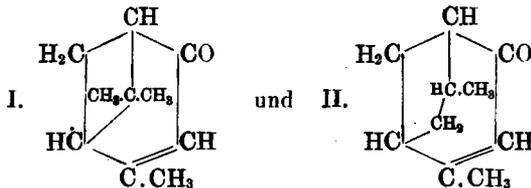
ändert zurückgewonnen. Es blieb dabei nur ein ziemlich geringer harziger Rückstand ungelöst, aus dem sich durch Digestion mit wäßrigem Ammoniak etwas *o*-Nitrophenyl-glycin mit den von Plöchl¹⁾ angegebenen Eigenschaften isolieren ließ.

730. F. W. Semmler: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Aufklärung der Konstitution des Umbellulons, C₁₀H₁₄O.)

[Mitteilung aus dem I. Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. November 1907.)

Im Anschluß an die Versuche, die die Synthese des bicyclischen neuen Systems Bicyclo-[2.2.2]-octan²⁾ herbeigeführt hatten, mußte daran liegen, nach derartigen Verbindungen unter den Bestandteilen ätherischer Öle Umschau zu halten; das Wesentliche in der Konstitution des neuen bicyclischen Systems ist eine Brücke mit zwei Kohlenstoffatomen. Nun hat Tutin³⁾ für das Umbellulon, C₁₀H₁₄O, folgende beiden Formeln in Betracht gezogen:



Tutin gibt der Formel II aus verschiedenen Gründen den Vorzug, zumal da bei der Oxydation keine Derivate des Pinens entstehen, wie sie Formel I erfordern müßte. Power und Lees⁴⁾, bezw. Lees⁵⁾ hatten kurz vorher besonders die Einwirkung des Broms auf Umbellulon und die Derivate des hierbei entstehenden Umbellulondibromids studiert. Nach Formel II findet sich im Umbellulon eine Brücke von zwei Kohlenstoffatomen. Da nun gerade das Bicyclo-[2.2.2]-octanon ebenfalls eine Brücke von zwei Kohlenstoffatomen enthält, sich aber besonders durch ein hohes Volumgewicht auszeichnet, so verglich ich das Umbellulon und seine Derivate in dieser Beziehung mit genanntem Octanon. Der Zu-

¹⁾ Diese Berichte **19**, 7 [1886].

²⁾ F. W. Semmler und K. Bartelt, diese Berichte **40**, 4844 [1907].

³⁾ Proceed. **22**, 195; Chem. Soc. **89**, 1104; Proceed. **23**, 28; Chem. Soc. **91**, 271.

⁴⁾ Proceed. **20**, 88.

⁵⁾ Proceed. **20**, 88; Soc. **85**, 629.