

FRIEDRICH CRAMER und HANS HETTLER

Zur Chemie der „energiereichen Phosphate“, IV¹⁾

Ester der Trimetaphosphorsäure

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

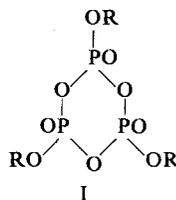
(Eingegangen am 24. Februar 1958)

Der Methyl- und Äthylester der Trimetaphosphorsäure (I) werden auf einem die Konstitution beweisenden Wege dargestellt. Die Struktur wird weiterhin durch quantitativ verfolgte Hydrolyse und die dabei isolierten Zwischenprodukte bestätigt. Die Aminolyse folgt entsprechend der theoretischen Voraussage dem „unsymmetrischen“ Weg (2b in Schema A). Aus den Ergebnissen wird geschlossen, daß die sog. Metaphosphorsäureester in Wirklichkeit Trimetaphosphate sind.

Ester der cyclischen Trimetaphosphorsäure (I, R = H) sind bisher nicht bekannt; im Zusammenhang mit Arbeiten über die Hydrolyse von biologisch wichtigen Polyphosphaten²⁾ erschien es wünschenswert, definierte und in ihrer Konstitution gesicherte Trimetaphosphorsäureester zu bereiten, ihre Solvolyse zu untersuchen und sie mit den in der Literatur zahlreich beschriebenen, wenig definierten Alkylmetaphosphaten zu vergleichen.

1. DARSTELLUNG DER ESTER

Zur Darstellung mußten wir von einem gesicherten Derivat der Trimetaphosphorsäure (I, R = H) ausgehen und dieses unter Bedingungen umsetzen, die eine Erhaltung des P-O-Sechsrings während der Reaktion gewährleisten. Vorversuche zeigten, daß eine Darstellung der freien, wasserfreien Trimetaphosphorsäure über Ionenaustauscher³⁾ und anschließendes Konzentrieren nicht möglich war, es hinterblieb Orthophosphat; die Möglichkeit der Veresterung der freien Säure mit Diazoalkanen schied also aus. Es kam daher als einzige Methode die Umsetzung des Silberosalzes von I, R = H, mit Alkylhalogeniden in Betracht (CLERMONT⁴⁾-Methode). Das Verfahren ist von THILO⁵⁾ zur Bereitung des Pentaäthyltriphosphates benützt worden. Frühere Versuche zur Darstellung von „Äthylmetaphosphat“ waren vergeblich^{6,7)}, denn erst in neuerer Zeit ist die Chemie der kondensierten Phosphate mit Hilfe moderner Methoden



- 1) III. Mitteil.: F. CRAMER und A. VOLLMAR, Chem. Ber. **91**, 919 [1958].
- 2) Diplomarb. R. WITTMANN, Univ. Heidelberg 1958; W. DIETSCH, Heidelberg, unveröffentlicht; F. CRAMER und A. R. TODD, Nature [London], im Druck.
- 3) C. W. DAVIES und C. B. MONK, J. chem. Soc. [London] **1949**, 413; A. SIMON und E. STEGER, Z. anorg. allg. Chem. **277**, 209 [1954].
- 4) P. DE CLERMONT, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **39**, 338 [1854].
- 5) E. THILO und R. RÄTZ, Z. anorg. allg. Chem. **272**, 333 [1953].
- 6) L. JAWEIN und A. THILLOT, Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 654 [1889].
- 7) K. LANGHELD, F. OPPMANN und E. MEYER, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 3753 [1912].

(Papierchromatographie⁸⁾, Röntgenographie) soweit geklärt, daß von einheitlichen Ausgangsmaterialien ausgegangen werden konnte^{9,10}.

Das Natriumsalz von I, R = H¹¹), läßt sich leicht in das Silbersalz überführen¹²), welches mit 1 Mol. Wasser kristallisiert. Beim Entwässern wird die Struktur des Salzes nicht geändert, wie die in allen Stufen durchgeführte chromatographische Kontrolle zeigte. Die Reaktion des Silbersalzes mit Alkyljodid wird am besten in Acetonitril unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß ausgeführt. Einige Schwierigkeiten bereitete das anfallende, zum Teil kolloidal gelöste Silberjodid, welches sich schließlich durch Schütteln mit Quecksilber weitgehend entfernen ließ. Der Methyl-ester (I, R = CH₃) ist eine kaum gelblich gefärbte, wenig viskose Flüssigkeit, die rasch Luftfeuchtigkeit anzieht und dann sauer reagiert. Methoxylwert und Mol.-Gewichtsbestimmung entsprechen der Theorie, während der Phosphorgehalt etwas zu niedrig gefunden wird. Der Äthylester (I, R = C₂H₅) zeigt den richtigen Phosphorgehalt, dagegen treten bei der Äthoxyl- und Mol.-Gewichtsbestimmung dieselben Schwierigkeiten wie bei anderen Phosphorsäureestern auf¹³). Die Ester weisen keinen charakteristischen Geruch auf; sie lösen sich in Chloroform und Acetonitril, sehr wenig in Benzol und gar nicht in Äther. Beim Versuch der Destillation zersetzen sie sich; es gehen Trialkylester der Monophosphorsäure und Tetraalkylester der Diphosphorsäure über, im Rückstand verbleiben P₄O₁₀ und verharzte Produkte. Der pyrolytische Abbau entspricht dem des Pentaäthyltriphosphates¹⁴).

2. SOLVOLYSE

Zum Beweis der cyclischen Struktur wurden die Ester hydrolysiert; ähnliche Hydrolysen hat THILO am Langheld-Ester ausgeführt¹⁵). Je nach den Hydrolysebedingungen sollten nacheinander Trialkyltriphosphat, Dialkylpyrophosphat und schließlich Monoalkylphosphat gebildet werden. Nach THILO¹⁵) bleibt bei einstündigem Kochen unter Rückfluß im Falle des Langheld-Esters die Hydrolyse zu einem geringen Prozentsatz auf der Stufe des Dialkylpyrophosphates stehen. Wir beobachteten eine vollständige Hydrolyse, wobei als einziges Produkt Dimethylphosphat entstand. Wäre bei der Hydrolyse Dimethylphosphat aufgetreten, so hätte man auf die Anwesenheit linearer Polyphosphorsäureester schließen müssen, da nur diese eine Endabsättigung mit dialkyliertem Phosphorsäurerest aufweisen. Die Titration zeigte, daß 5.7 % des nach der Gleichung



⁸) Zur Papierchromatographie von kondensierten Phosphaten siehe J.-P. EBEL und Y. VOLMAR, C.R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **233**, 415 [1951]; J.-P. EBEL, ebenda **234**, 621 [1952]; Bull. Soc. chim. France **1953**, 991; E. THILO und H. GRUNZE, Die Papierchromatographie der kondensierten Phosphate, Akademie-Verlag, Berlin 1955; H. HETTLER, J. Chromatogr. **1** [1958], im Druck.

⁹) K. KARBE und G. JANDER, Kolloid-Beih. **54**, Heft 1–4 [1942].

¹⁰) E. THILO, IUPAC-Kolloquium, Münster 1954, S. 242, Verlag Chemie, Weinheim; E. THILO, Angew. Chem. **63**, 508 [1951]; ebenda **64**, 510 [1952].

¹¹) E. THILO und R. RÄTZ, Z. anorg. allg. Chem. **258**, 33 [1949].

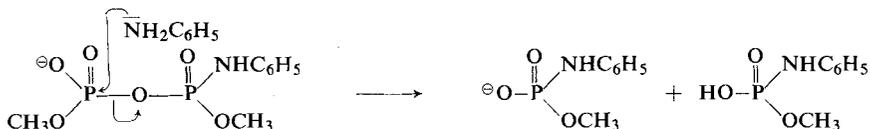
¹²) T. FLEITMANN und R. HENNEBERG, Liebigs Ann. Chem. **65**, 307 [1848].

¹³) G. M. KOSOLAPOFF, Organophosphorus Compounds, J. Wiley & Sons, New York 1950, S. 347, sowie experimenteller Teil.

¹⁴) A. SIMON und C. STÖLZER, Chem. Ber. **89**, 2253 [1956].

¹⁵) R. RÄTZ und E. THILO, Liebigs Ann. Chem. **572**, 173 [1951].

scheinliche Reaktionsweg anzunehmen. Das aus Ia entstehende Pyrophosphorsäurederivat III trägt als Anion einer starken Säure am einen Phosphatrest eine negative Ladung. Der nucleophile Angriff desamins wird an demjenigen Phosphoratom erfolgen, das bei der Spaltung nach dem Abzug des Elektronenpaares des Brückensauerstoffs als Phosphoryliumion zurückbleibt. Dafür kommt bevorzugt der die negative Ladung tragende Phosphatrest in Frage, da hier das Kation stabilisiert werden kann¹⁶⁾.

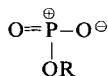


Das gleiche gilt für den Zerfall von Ia.

Mit Hilfe der Papierchromatographie war das Verfahren des Ausschlusses von Verbindungen zum Beweis des Reaktionsweges 2b wirklich möglich. Als einziges Aminolyseprodukt wurde das Bariumsalz des Phosphorsäure-monomethylestermonoanilids gefunden. Sämtliche möglichen Endprodukte wurden zu Vergleichszwecken synthetisiert.

4. DIE SOG. METAPHOSPHORSÄUREESTER

Bei zahlreichen Reaktionen von Phosphorsäureestern entstehen die sog. Metaphosphorsäureester, $(\text{ROPO}_2)_n$ ¹⁷⁾, und zwar immer dann, wenn auf irgendeine Weise die „polymerisationsfähige“ Einheit



mit der Koordinationszahl 3 am Phosphor erzeugt wird¹⁸⁻²³⁾. Diese kann sich auf folgende Weise stabilisieren:

1. durch lineare Polymerisation,
2. durch Bildung von Makroringen,
3. durch Bildung von Tri- und Tetrametaphosphat.

Da wir den Trimetaphosphatrest als eine besonders stabile Verbindung betrachten dürfen, liegt die Möglichkeit 3. besonders nahe.

Wir sind der Ansicht, daß alle sog. Alkylmetaphosphate, soweit es sich nicht um endgruppenhaltige definierte Polyphosphorsäureester handelt, trimere Alkylmetaphosphate sind²³⁾. Diese Behauptung müßte für jedes beschriebene Metaphosphat

¹⁶⁾ Vgl. Diplomarb. R. WITTMANN, Universität Heidelberg 1958.

¹⁷⁾ Vgl. I. c.¹³⁾, dort sind alle Substanzen der Summenformel $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OPO}_2)_n$ als eine einzige Verbindung behandelt.

¹⁸⁾ R. ANSCHÜTZ, Liebigs Ann. Chem. **228**, 308 [1885]; **346**, 312 [1906]; R. ANSCHÜTZ und E. MOLINEUS, ebenda **415**, 51 [1918].

¹⁹⁾ K. LANGHELD, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 2076 [1911].

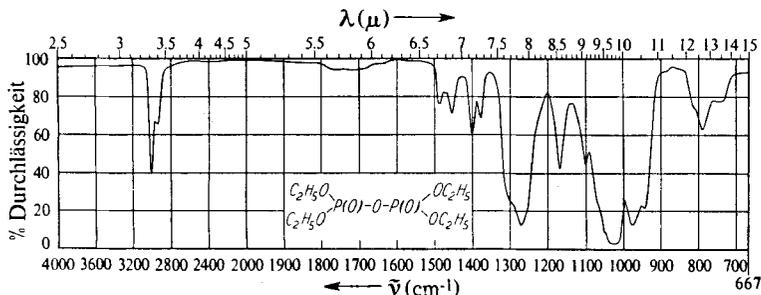
²⁰⁾ D. BALAREW, J. prakt. Chem. **104**, 368 [1922].

²¹⁾ M. WALCZYNSKA, Roczniki Chem. **6**, 110 [1926].

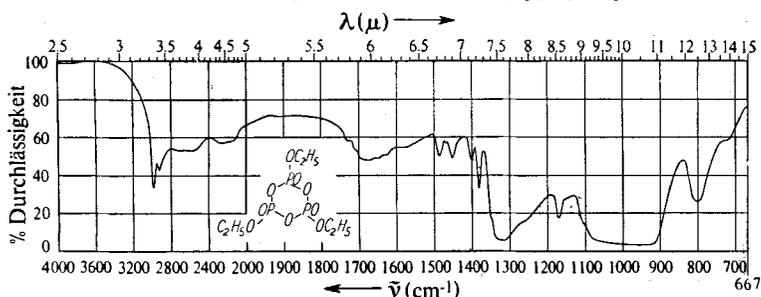
²²⁾ D. BALAREW, Z. anorg. allg. Chem. **99**, 187, 190 [1922].

²³⁾ Vgl. A. MICHAELIS, Liebigs Ann. Chem. **326**, 129 [1903].

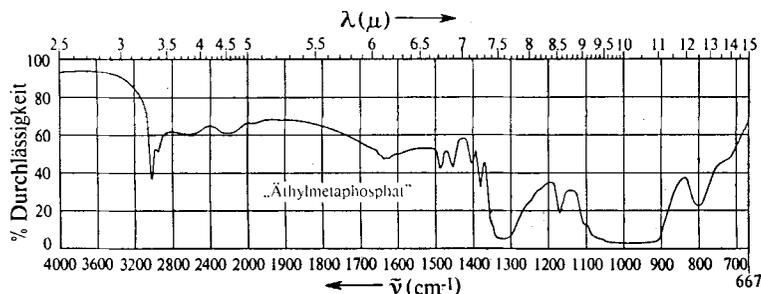
besonders bewiesen werden. Es wurde deshalb Metaphosphat nach BALAREW^{20, 22)} dargestellt und mit unserem authentischen Ester verglichen. Die Ester verhalten sich



Abbild. 1. IR-Spektrum von Tetraäthylpyrophosphat

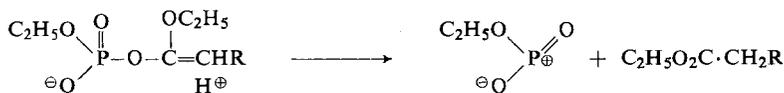


Abbild. 2. IR-Spektrum von Trimetaphosphorsäure-triäthylester (I, R = C₂H₅)



Abbild. 3. IR-Spektrum von „Äthylmetaphosphat“ nach BALAREW

in jeder Hinsicht gleich. Die Infrarotspektren (Abbild. 2 und 3) stimmen in allen Einzelheiten überein. Beim Vergleich mit einem linearen Polyphosphat (Abbild. 1)²⁴⁾ fällt besonders die Bande bei 1330 cm⁻¹ auf, durch welche sich das cyclische Triphosphat von dem linearen unterscheidet. Auch ein anderes Äthylmetaphosphat zeigt das gleiche IR-Spektrum; dieses wurde nach folgender Reaktion erhalten²⁵⁾:



²⁴⁾ A. SIMON, C. STÖLZER und H. DUTZ, Chem. Ber. **89**, 2260 [1956].

²⁵⁾ D. VOGES, Diplomarb., Univ. Heidelberg 1957.

Auch hier tritt als Zwischenprodukt das „monomere Metaphosphat“ auf, welches sich sofort trimerisiert.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die Unterstützung dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Silbertrimetaphosphat*, $Ag_3P_3O_9 \cdot H_2O$: 135 g *Silbernitrat* (ca. 0.8 Mol) wurden in der eben notwendigen Menge Wasser (etwa 120 ccm) gelöst. Dann löste man 49 g *Natriumtrimetaphosphat*²⁶⁾ (0.15 Mol) in 350 ccm Wasser und gab $\frac{1}{10}$ der Silbernitratlösung zu. Man filtrierte von dem in wechselnder Menge auftretenden gelblichen Niederschlag ab, bis das Filtrat blank erschien, und gab die übrige Silbernitratlösung langsam zu. Zur völligen Auskristallisation ließ man einige Tage im Eisschrank stehen. Ausb. 93.8% d. Th.

Zur Entwässerung wurde in einer dunklen Trockenpistole über P_4O_{10} getrocknet. Bis 50° ging nur sorptiv gebundenes Wasser ab, ab 65° das Kristallwasser. Die Trocknung war nach 60 Stdn. bei 78° beendet. Die gefundene Wasserabnahme entspricht 0.9 Moll.

$Ag_3O_9P_3$ (560.6) Ber. Ag 57.77 P 16.63 Gef. Ag 56.7 P 16.8

2. *Trimetaphosphorsäure-trimethylester*: In einem 1-l-Dreihalskolben mit aufgesetztem Kühler, durch den vorher einige Stdn. trockener Stickstoff geleitet worden war, wurden 109 g wasserfreies *Silbertrimetaphosphat* in 200 ccm Acetonitril suspendiert. Das Lösungsmittel war mehrmals über P_4O_{10} und anschließend über Kaliumcarbonat destilliert worden. Während $3\frac{1}{2}$ Stdn. ließ man unter Rühren 100 g *Methyljodid* eintropfen. Wenige Min. nach Beginn des Eintropfens färbte sich das suspendierte Silbersalz gelb. Anschließend wurde 14 Stdn. bei ca. 60° gerührt, wobei die Gelbfärbung sich verstärkte. Das Reaktionsgefäß war gegen direktes Licht geschützt. Das ausgefallene Silberjodid wurde über eine Glasfritte mit Filterpapierauflage unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt, das orange gefärbte Filtrat mit trockenem metallischem Quecksilber 2 Stdn. geschüttelt und im verschlossenen Gefäß 8 Tage aufbewahrt. Dann wurde erneut filtriert. Nach dem Abdampfen des Acetonitrils hinterblieben 48 g (87.5% d. Th.) eines kaum gefärbten, mäßig viskosen Öles. n_D^{25} 1.4408.

$C_3H_9O_9P_3$ (282.0) Ber. P 32.95 OCH_3 33.01 Gef. P 29.7 OCH_3 33.5

Mol.-Gew. (ebullioskop. in Chlf.) 291

3. *Trimetaphosphorsäure-triäthylester*: 90 g wasserfreies *Silbertrimetaphosphat* suspendierte man in 350 ccm Acetonitril und ließ während 75 Min. 120 g *Äthyljodid* zutropfen. Danach wurde 8 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 1 Stde. auf 55° erwärmt. Dabei färbte sich das Reaktionsprodukt intensiv gelb. Es wurde wie beim Methylester aufgearbeitet. Der Ester ist ein gelbliches, mäßig viskoses Öl; Ausb. 61.5 g (85% d. Th.). n_D^{21} 1.4435.

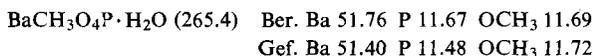
$C_6H_{15}O_9P_3$ (324.1) Ber. P 28.65 Gef. P 28.51

Die Äthoxylbestimmung scheint bei den Estern kondensierter Phosphate falsche Werte zu liefern. Statt des berechneten Wertes (42.12%) erhalten wir für unseren Ester 37.5%, für den Ester von BALAREW^{20,22)} (s. unter 8b) 38.02%. Die ebullioskopischen Mol.-Gewichtsbestimmungen sind hier ebenfalls nicht brauchbar.

4. *Saure Hydrolyse*: Die Hydrolyse wurde in Anlehnung an THILO¹⁵⁾ ausgeführt. Die unter Erwärmen hergestellte Lösung von 0.9323 g *Trimethyltrimetaphosphat* (0.0033 Mol) in 30 ccm

²⁶⁾ Dargestellt nach l. c.¹¹⁾; alle Debye-Scherrer-Linien stimmten mit den von THILO angegebenen überein.

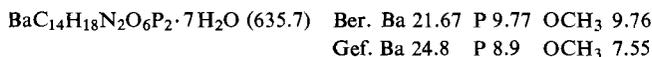
Wasser wurde 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Die anschließende Titration mit $n/10$ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (Faktor 1.458) ergab einen Verbrauch von 84 ccm. Für die Reaktion zum Monomethylphosphat berechnet sich ein Verbrauch von 68.11 ccm. Die Differenz von 15.89 ccm muß durch Verseifung von Methoxylgruppen und Bildung von sek. Bariumphosphat entstanden sein. Gegen Ende der Titration mit Phenolphthalein als Indikator fiel ein Niederschlag von anorganischem Bariumphosphat aus. Es wurden 0.1317 g Bariumphosphat, entsprechend einem Laugeverbrauch von 12.7 ccm isoliert. Nach längerem Aufbewahren im Eisschrank wurde filtriert und i. Vak. auf 20 ccm eingeeengt. Nach Zugabe von 20 ccm Äthanol und 24 stdg. Aufbewahren im Eisschrank erhielt man eine Fällung, die durch weiteren Äthanolzusatz noch vermehrt werden konnte. Alle diese Fraktionen zeigten im Papierchromatogramm ausschließlich den Fleck des Monomethylphosphates. Es wurden 2.390 g *Bariummonomethylphosphat*, $(\text{CH}_3\text{OPO}_3)\text{Ba} \cdot \text{H}_2\text{O}$, erhalten. Nach Abzug des sek. Bariumphosphates müßten 2.478 g entstanden sein. Damit wurden 96.7% d. Th. bei der Aufarbeitung erfaßt. Alle Salze wurden durch Debyeogramm identifiziert.



5. *Hydrolyse in gepufferter Lösung*: 7.3897 g *Triäthyltrimetaphosphat* (0.0228 Mol), in 80 ccm Acetonitril gelöst, ließ man unter Rühren in eine Lösung von 54 g Pyridin in 150 ccm Wasser eintropfen. Die Lösung (pH 6) wurde noch 2 Stdn. gerührt und dann auf -10° abgekühlt. Dann wurde mit Lithiumhydroxydlösung gegen Phenolphthalein titriert. Faktor der Lösung 1.041, Verbrauch 73.9 ccm. Gegen Ende der Titration fielen 0.5 g anorganisches Phosphat aus, von dem nach 1 Tag bei 0° abfiltriert wurde. Die Lösung mußte 2 mal mit insgesamt 8.25 ccm Lauge nachneutralisiert werden. Danach wurden Lösungsmittel und Wasser i. Hochvak. bis auf 70 ccm abgedampft und die Lösung 3mal mit je 150 ccm Äthanol fraktioniert gefällt. Chromatographisch ließ sich in sämtlichen Fraktionen nur *Monoäthylphosphat* und *Diäthylpyrophosphat* nachweisen. Die Lithiumsalze wurden isoliert und analysiert und ihre R_F -Werte und Debyeogramme mit authentischem Material²⁷⁾ verglichen.

6. *Alkoholyse*: 1 g *Trimetaphosphorsäure-trimethylester* wurde mit 100 ccm absol. *Methanol* 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde auf -10° abgekühlt und mit Barytlauge neutralisiert. Die Destillation der Neutralfraktion ergab ca. 50% *Tetramethylpyrophosphat*. Aus der Salzfraction wurden 35% *Monomethylphosphat* als Bariumsalz isoliert. Im Chromatogramm waren keine anderen Substanzen nachzuweisen.

7. *Aminolyse*: 2.6 g *Trimetaphosphorsäure-trimethylester* wurden mit 4.5 g *Anilin* in 15 ccm Äther $2\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei der Ester allmählich in Lösung ging. Das bräunliche Reaktionsgemisch wurde mit äther. Salzsäure vorsichtig gegen Kongopapier neutralisiert. Dann wurde vom Anilinhydrochlorid abfiltriert; im Niederschlag war keine phosphathaltige Substanz chromatographisch nachzuweisen. Der Ätheranteil wurde mit Hydrogencarbonat ausgezogen, wodurch das Anilid des Monomethylphosphats in die wäßr. Phase getrieben wurde. Nach Abdampfen des Äthers hinterblieb kein Rückstand, womit bewiesen ist, daß sich das Dianilid des Monomethylphosphats (IV in Schema A) nicht gebildet hatte. Der Hydrogencarbonatauszug wurde angesäuert und 4 mal mit Äther ausgeschüttelt. Nach Abdampfen des Äthers wurde mit Barytlauge neutralisiert und das Wasser i. Hochvak. abgedampft. Es hinterblieb das *Bariumsalz des Phosphorsäure-monomethylester-monoanilids* in 50-proz. Ausb. (als umkrist. Reinprodukt).



²⁷⁾ L. ZERVAS und I. DILARIS, Chem. Ber. 89, 925 [1956].

Die nach R. M. CAVEN²⁸⁾ hergestellte Vergleichssubstanz lieferte ähnliche abweichende Analysenwerte. Das Chromatogramm zeigte Übereinstimmung.

8. *Vergleichssubstanzen:*

a) *Barium-monoäthylphosphat* wurde durch Verseifen von Phosphorsäure-monoäthylester-dichlorid mit Barytlauge erhalten.

b) „*Äthylmetaphosphat*“ wurde nach BALAREW^{20,22)} dargestellt, n_D^{21} 1.4440. Phosphorsäure-diäthylester-chlorid erhielten wir nach MASTIN²⁹⁾ und WALCZYNSKA²¹⁾.



9. *Infrarotaufnahmen:* Die Aufnahmen wurden mit dem Leitz-Infrarotspektrographen ausgeführt.

²⁸⁾ J. chem. Soc. [London] **81**, 1362 [1902].

²⁹⁾ T. W. MASTIN, G. R. NORMAN und E. A. WEILMUNSTER, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1662 [1945].

MARGOT BECKE-GOEHRING und JOACHIM SCHULZE

Über Phosphor-Stickstoffverbindungen, IX¹⁾

Über Amide und Imide der metaphosphorigen Säure

Aus der I. Anorganischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg
(Eingegangen am 12. März 1958)

Es werden Verfahren zur Herstellung des polymeren $[HNP NH_2]_x$ sowie von Derivaten dieses Imid-amids der metaphosphorigen Säure beschrieben.

Die freie metaphosphorige Säure, $HO-P=O$, ist monomer nicht beständig. Auch die Ester dieser Säure, die von R. SCHWARZ und H. GEULEN²⁾ erhalten wurden, sind polymer. Es sollte nun möglich sein, Verbindungen herzustellen, die sich von der metaphosphorigen Säure dadurch ableiten, daß die OH-Gruppe der Säure durch NH_2 und der Sauerstoff durch die NH-Gruppe bzw. durch NR ersetzt wird: $H_2N-P=NH$.

Es war zu erwarten, daß Phosphorimid-amid bzw. dessen Derivate polymer sind, wie die anderen Abkömmlinge der metaphosphorigen Säure. Gleichzeitig war aber zu hoffen, daß diese Stoffe besonders beständige Derivate der metaphosphorigen Säure sein würden.

Als erster vermutete A. JOANIS³⁾, daß Phosphorimid-amid, $HN=P-NH_2$, entstände, wenn man Phosphorichloriddämpfe in verflüssigtes Ammoniak einleitete. Durch Zersetzung sollte daraus leicht Imidodiphosphorigsäure-diimid, $HN=P-NH-P=NH$,

¹⁾ VIII. Mitteil.: M. BECKE-GOEHRING und J. SAMBETH, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

²⁾ Chem. Ber. **90**, 952 [1957]. ³⁾ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **139**, 365 [1904].