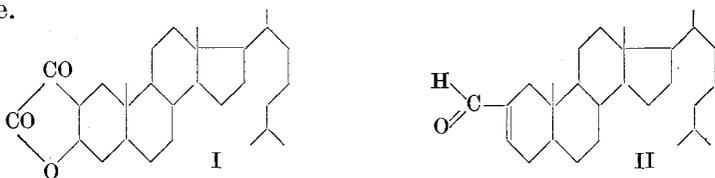


70. Über ein neues Verfahren zur Herstellung α, β -ungesättigter Aldehyde

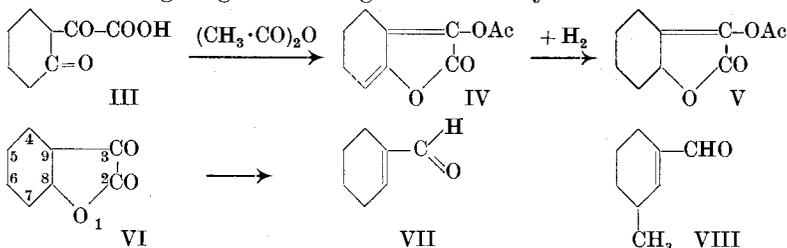
von Pl. A. Plattner und L. M. Jampolsky.

(13. II. 43.)

Vor einiger Zeit haben wir bei Untersuchungen in der Sterin-Reihe die Beobachtung gemacht, dass das Lacton der Cholestanol-(3)-oxalylsäure-(2) (I) beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt recht glatt unter Kohlendioxydabspaltung in einen α, β -ungesättigten Aldehyd, das Δ^1 -2-Formyl-cholesten (II) übergeht¹⁾. Es wurde schon damals darauf hingewiesen, dass hier wohl eine allgemeine Reaktion der α -Keto- γ -lactone vorliegt, die somit für die Herstellung α, β -ungesättigter Aldehyde in manchen Fällen von Interesse sein könnte. Die Reaktionsfolge, die ausgehend von einem cyclischen Keton zu einem um ein Kohlenstoffatom reicheren Aldehyd führt, ist deshalb von uns noch an zwei einfachen Beispielen überprüft worden. Als Ausgangsprodukte wurden Cyclohexanon und o-Methyl-cyclohexanon gewählt, da deren Umwandlung zu bekannten Aldehyden, zu Δ^1 -Tetrahydrobenzaldehyd (VII) und Δ^1 -Tetrahydro-m-toluylaldehyd (VIII) führen musste.



Der Verlauf der von Cyclohexanon ausgehenden Synthese ist in den Formeln III—VII dargestellt. Bei o-Methyl-cyclohexanon führen die Umwandlungen ganz analog zum Aldehyd VIII.



Die Cyclohexanon-oxalylsäure (III) ist nach *Kötz* und *Michels*²⁾ durch Kondensation des Ketons mit Oxalester und saure Verseifung gut zugänglich. Sie kann, wie wir fanden, durch Behandlung mit Acetanhydrid am besten in Gegenwart von etwas Bromwasserstoffsäure in das Enol-acetat (IV) des 4,5,6,9-Tetrahydro-cumarandions-(2,3) übergeführt werden.

¹⁾ Plattner und Jampolsky, *Helv.* **24**, 1459 (1941).

²⁾ A. **350**, 211 (1906).

Die Hydrierung der Verbindung IV wurde etwas eingehender untersucht. Mit *Raney*-Nickel in Feinsprit fand bei Zimmertemperatur und gewöhnlichem Druck keine Wasserstoff-Aufnahme statt, dagegen hydrierte Platin (*Adams*) in Menge von 7% rasch unter Verbrauch von 3 Mol Wasserstoff. Die dabei entstandenen flüssigen Reaktionsprodukte wurden nicht identifiziert (vgl. darüber den experimentellen Teil).

Durch Herabsetzung der Katalysator-Menge und Unterbrechung der Hydrierung nach Aufnahme von etwas mehr als 1 Mol Wasserstoff konnte in der Hauptsache das gesuchte Dihydroprodukt (V) erhalten werden. Bei einem zweiten Hydrierungsversuch, bei dem die Wasserstoff-Aufnahme etwas weiter getrieben wurde, liess sich aus den Mutterlaugen der Verbindung $C_{10}H_{12}O_4$ (V) ein Produkt der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O_4$ isolieren, in welchem ein 3-Acetoxy-hexahydro-cumaranon-(2) vorliegen dürfte.

Die Verseifung des Enol-acetates (V) zum Hexahydro-cumarandion (VI) bereitete keine Schwierigkeiten.

Für die von o-Methyl-cyclohexanon ausgehende Synthese des Aldehyds VIII war das Zwischenprodukt vom Typus der Formel IV bereits durch die Untersuchungen von *Kötz* und *Meyer*¹⁾ bekannt. Bei den in α -Stellung zum Carbonyl substituierten Cyclohexanonen bzw. den daraus entstehenden Oxalylsäuren bilden sich offenbar die Enol-lactone viel leichter, sodass sie unter den von *Kötz* für die Kondensation mit Oxalester angegebenen Bedingungen an Stelle der Oxalylsäuren direkt erhalten werden. Da ein Versuch zur Hydrierung des so erhaltenen 7-Methyl-4,5,6,9-tetrahydro-cumarandions-(2,3) nicht glatt verlief, wurde das Produkt zur weiteren Verarbeitung in sein 3-Enol-acetat¹⁾ übergeführt. Dieses liess sich analog wie im vorigen Beispiel durch Hydrierung und Verseifung in 7-Methyl-hexahydro-cumarandion (entsprechend Formel VI) umwandeln.

Die thermische Spaltung des Hexahydro-cumarandions wurde am besten durch Destillation bei gewöhnlichem Druck im Kohlendioxyd-Strom vorgenommen. Der entstandene Tetrahydro-benzaldehyd konnte durch Überführung in das Oxim vom Smp. 97—99° und das Semicarbazon (Smp. 213—216°) identifiziert werden. Diese Schmelzpunkte stimmen mit den Angaben von *Wallach*²⁾ und anderen Autoren überein. Das Zersetzungsprodukt des 7-Methyl-hexahydro-cumarandions bildete ein Semicarbazon, das nach Schmelzpunkt und Analyse mit dem ebenfalls von *Wallach*³⁾ beschriebenen Semicarbazon des Δ^1 -Tetrahydro-m-toluylaldehyds identisch sein dürfte.

Es ergibt sich somit, dass auch in diesen einfachen Beispielen die Zersetzung der α -Keto- γ -lactone zu den erwarteten α,β -ungesättigten Aldehyden führte.

¹⁾ J. pr. [2] **88**, 267 (1913). ²⁾ A. **359**, 292 (1908); **347**, 337 (1906).

³⁾ A. **347**, 344 (1906). *Wallach* hat den Aldehyd als Δ^6 -Verbindung formuliert, während die Redaktion des *Beilstein* Δ^1 - und Δ^6 -Lage der Doppelbindung als gleich wahrscheinlich betrachtet.

Im Laufe dieser Untersuchung haben wir auch die Absorptionsspektren einiger Zwischenprodukte untersucht und zur Deutung der Umsetzungen herbeigezogen. Die Maxima der Absorptionsbanden der Verbindung IV und des entsprechenden, in Stellung 7 methylierten Produktes liegen bei 275 bzw. 287 m μ ; log ϵ = 4,2 (Fig. A, Kurve 1 bzw. 2). Sie absorbieren wie der analoge, früher¹⁾ beschriebene Enol-methyläther (285 m μ ; log ϵ = 4,2), der ausgehend von Cholestenon erhalten worden war. Diese Absorption entspricht ungefähr derjenigen doppelt ungesättigter Säuren²⁾, wobei die Unterschiede in der Lage der Maxima durch die Zahl und Art der Substituenten am konjugierten System und durch dessen spezielle Lage im Ringsystem bedingt sein können.

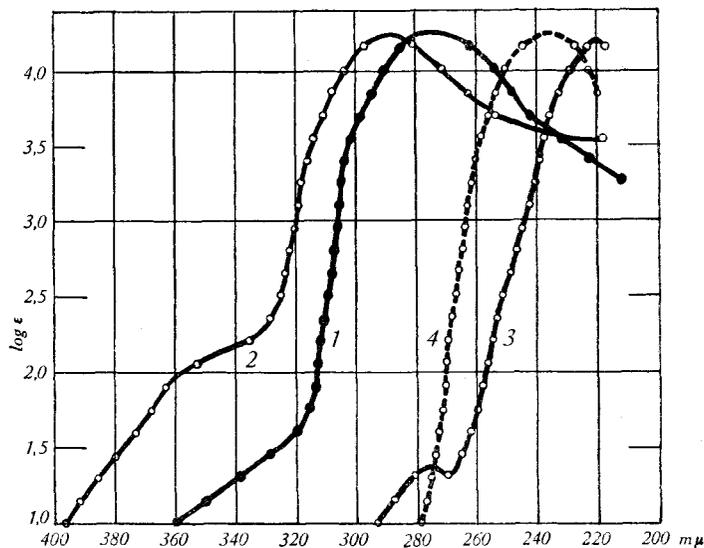


Fig. A.

$$\epsilon = \frac{1}{c \cdot d} \cdot \log \frac{J^0}{J}; \quad c = \text{molare Konzentration} \\ d = \text{Schichtdicke in cm}$$

- Kurve 1: 4,5,6,9-Tetrahydro-cumarandion-(2,3)-enol-acetat-(3) (IV)
 2: 7-Methyl-4,5,6,9-tetrahydro-cumarandion-(2,3)-enol-acetat-(3)
 3: Hexahydro-cumarandion-(2,3)-enol-acetat-(3) (V)
 4: Hexahydro-cumarandion-(2,3) (VI)

Das Enol-acetat (V) des Hexahydro-cumarandions, das nur mehr eine einzige Doppelbindung in Konjugation zur Lactongruppe besitzt, zeigt eine bedeutend kurzwelligere Absorption (220 m μ ; log ϵ = 4,2; Fig. A, Kurve 3), wie sie etwa einfach α , β -ungesättigten Estern eigen ist. Das Hexahydro-cumarandion (VI) selbst kann auf Grund seines Spektrums als praktisch vollständig enolisiert angesehen werden. Seine Absorption (Fig. A, Kurve 4) weicht stark ab von derjenigen

¹⁾ Ruzicka und Plattner, Helv. **21**, 1720 (1938). Fig. A, Kurve 3.

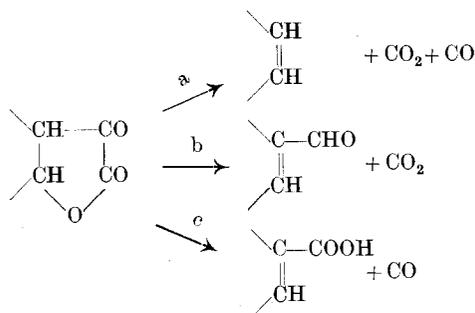
²⁾ Vgl. die Zusammenstellung bei Dimroth, Angew. Ch. **52**, 545 (1939).

aliphatischer α -Keto-ester, wie z. B. des Brenztraubensäure-äthyl-esters¹⁾, und gleicht derjenigen α, β -ungesättigter Ketone.

Die meisten der hier beschriebenen Enole und deren Acetate sind sehr zersetzliche Substanzen²⁾ und besonders empfindlich gegen Sauerstoff- und Lichteinwirkung. Sie sollten deshalb möglichst rasch weiter verarbeitet werden.

Wie wir bereits in unserer früheren Mitteilung bemerkten, ist die thermische Spaltung von α -Keto- γ -lactonen auch von anderer Seite schon untersucht worden. So wiesen *Erlenmeyer jr.* und *Lux*³⁾ nach, dass beim Erhitzen des β, γ -Diphenyl- α -keto-butyrolactons neben anderen Produkten Stilben entsteht. Bei einem analogen Verlauf der Spaltung müsste in den von uns untersuchten Fällen Cyclohexen bzw. Methyl-cyclohexen entstehen. Es ist auch sehr wohl möglich, dass diese Kohlenwasserstoffe sich in den Thermolyseprodukten auffinden lassen. Wir haben dieser Frage keine besondere Aufmerksamkeit geschenkt.

Interessant ist ferner, dass, wie *Hall, Hynes* und *Lapworth*⁴⁾ fanden, aus β -Phenyl- α -keto-butyrolacton beim Erhitzen auf 220° Atropasäure gebildet wird. Es ist möglich, dass in dieser Säure ein primäres Reaktionsprodukt vorliegt. Die Zersetzung wäre dann unter Abspaltung von Kohlenoxyd und Umlagerung des intermediären β -Lactons zur ungesättigten Säure vor sich gegangen. Neben der von *Erlenmeyer jr.* und Mitarbeitern festgestellten Zerfallsreaktion von α -Keto- γ -lactonen, die nach a unter Verlust von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd verläuft und der hier beschriebenen Bildungsweise α, β -ungesättigter Aldehyde nach b, wäre dann noch eine dritte Reaktionsweise nach c anzunehmen.



Es ist aber auch denkbar, dass die Atropasäure sich aus intermediär entstehendem Atropa-aldehyd gebildet haben könnte, wobei also die thermische Spaltung des β -Phenyl- α -keto-butyrolactons analog wie in den von uns untersuchten Fällen verlaufen würde.

¹⁾ Vgl. z. B. *Helv.* **25**, 1350 (1942).

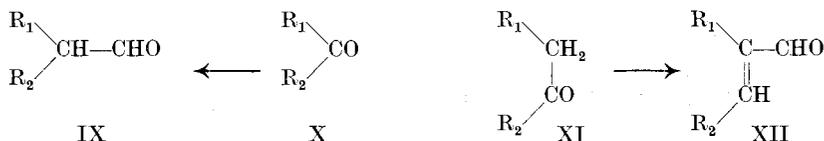
²⁾ Über analoge Beobachtung mit entsprechenden Derivaten der Sterin-Reihe vgl. *Helv.* **24**, 1460 (1941).

³⁾ *B.* **31**, 2223 (1898); *A.* **333**, 173 (1904).

⁴⁾ *Soc.* **107**, 140 (1915).

Wir möchten in diesem Zusammenhang noch darauf hinweisen, dass beim Cumarandion, wo die Spaltung, wie leicht ersichtlich, keinen der drei eben diskutierten Reaktionswege nehmen kann, nach *Fries* und *Pfaffendorf*¹⁾ ein polymeres Salicylid gebildet wird, das bei der Verseifung Salicylsäure gibt.

Der hier beschriebene Aufbau eines Aldehyds aus einem um ein Kohlenstoffatom ärmeren Keton erinnert in gewissem Sinne an das bekannte Glycidester-Verfahren zur Herstellung von Aldehyden der Formel (IX) aus Ketonen der Formel (X)²⁾.



Abgesehen davon, dass aus den α -Keto-lactonen α, β -ungesättigte Aldehyde entstehen, besteht aber ein wichtiger Unterschied auch noch darin, dass beim Verfahren von *Darzens* die Aldehyd-Gruppe an dasjenige C-Atom zu stehen kommt, das ursprünglich die Carbonyl-Gruppe bildete, während hier ein zum ursprünglichen Carbonyl benachbartes C-Atom die Aldehyd-Gruppe des Endproduktes trägt (vgl. die Formeln XI und XII).

Da α -Keto- γ -lactone von verschiedenen Ausgangsstoffen aus recht gut zugänglich sind, so dürfte die neue Methode eine für manche Fälle erwünschte Bereicherung der bekannten Verfahren zur Herstellung α, β -ungesättigter Aldehyde darstellen.

Wir danken der *Rockefeller Foundation* in New York und der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil³⁾.

1. Δ^1 -Tetrahydro-benzaldehyd aus Cyclohexanon.

Cyclohexanon-(1)-oxalylsäure-(2): Die Säure wurde mit kleinen Abänderungen nach der Vorschrift von *Kötz* und *Michels*⁴⁾ hergestellt. Aus Wasser umkrystallisiert, zeigte sie einen Schmelzpunkt von 125—126°. Ausbeute ca. 75%. Das U.V.-Absorptionsspektrum in Alkohol besitzt Maxima bei 240 und 290 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3,85$ bzw. 3,5).

Die nach *v. Auwers*⁵⁾ hergestellte 4,5,6,7-Tetrahydro-indazol-3-carbonsäure schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 250°.

4,5,6,9-Tetrahydro-cumarandion-(2,3)-enol-acetat-(3) (IV).

11,64 g Cyclohexanon-oxalylsäure wurden $1\frac{1}{2}$ Stunden mit 20 cm^3 Essigsäure-anhydrid und 0,5 cm^3 30-proz. Bromwasserstoff-Eisessig unter Rückfluss gekocht. Das Essigsäure-anhydrid wurde unter Vakuum verdampft und der krystallisierte Rückstand zuerst

¹⁾ B. 45, 156 (1912).

²⁾ Vgl. z. B. *Darzens*, C. r. 139, 1214 (1904); *Claisen*, B. 38, 699 (1905).

³⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

⁴⁾ A. 350, 211 (1906). ⁵⁾ A. 453, 232 (1927).

aus Essigester, dann zur Analyse aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute ca. 60%. Smp. 89—92°. Die Substanz gab mit Tetranitromethan eine deutliche Gelbfärbung, mit Eisen(III)-chlorid dagegen keine Reaktion. Das Produkt ist ohne Zersetzung destillierbar. Das 4,5,6,9-Tetrahydro-cumarandion-3-enol-acetat ist sehr unbeständig und färbt sich am Licht sehr rasch dunkel-orange. Die Substanz zeigt im U.V.-Absorptionsspektrum eine Bande mit Maximum bei 275 m μ ; log ϵ = 4,2. Kurve 1, Fig. A.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 50° getrocknet.

3,606 mg Subst. gaben 8,14 mg CO₂ und 1,72 mg H₂O

C ₁₀ H ₁₀ O ₄	Ber. C	61,80	H	5,18%
	Gef. „	61,58	„	5,34%

Hydrierung von 4,5,6,9-Tetrahydro-cumarandion-enol-acetat-(3).

Bei der Hydrierung von 800 mg des Enol-acetats in 50 cm³ Feinsprit mit 60 mg Platin (*Adams*) wurden ziemlich gleichmässig 3 Mol Wasserstoff aufgenommen. Das Hydrierungsprodukt konnte durch Destillation in 2 Fraktionen getrennt werden, deren Analysen auf die Zusammensetzung C₁₀H₁₆O₃ bzw. C₈H₁₂O₃ hindeuten. Da beide Präparate nicht krystallisiert erhalten werden konnten, wurde auf eine nähere Untersuchung verzichtet.

Hexahydro-cumarandion-(2,3)-enolacetat-(3) (V). 12,3 g 4,5,6,9-Tetrahydro-cumarandion-enol-acetat wurden in 400 cm³ Feinsprit gelöst und nach Zusatz von 135 mg Platin bei 20° hydriert. Nach 40 Stunden waren 1530 cm³ Wasserstoff aufgenommen (ber. für 1 Mol H₂ 1418 cm³). Die Hydrierung wurde unterbrochen, das Platin abfiltriert und die Lösung im Vakuum bis auf ca. 50 cm³ eingedampft. Die beim Stehen ausfallenden Krystalle wurden abgenutscht und aus Alkohol umkrystallisiert, wobei weisse Nadeln vom Smp. 100—101° erhalten wurden. Das Produkt gab zum Unterschied vom Ausgangsmaterial mit Tetranitromethan keine Färbung. Auch Eisen(III)-chlorid gab keine Reaktion.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 75° sublimiert.

4,183 mg Subst. gaben 9,38 mg CO₂ und 2,31 mg H₂O

C ₁₀ H ₁₂ O ₄	Ber. C	61,21	H	6,17%
	Gef. „	61,20	„	6,18%

Die Substanz zeigt im U.V.-Absorptionsspektrum ein Maximum bei 220 m μ , log ϵ = 4,2. Kurve 3, Fig. A.

3-Acetoxy-hexahydro-cumaranon-(2). 6,8 g 4,5,6,9-Tetrahydro-cumarandion-enol-acetat-(3) wurden in ca. 300 cm³ Feinsprit gelöst und mit 90 mg Platin hydriert. Nach 88 Stunden waren 1340 cm³ Wasserstoff aufgenommen und die Hydrierung stand still. (Ber. für 2 Mol H₂ 1572 cm³.) Nach Abscheidung der auskrystallisierenden Dihydro-Verbindung wurden die eingedampften Mutterlaugen (3,02 g) im Vakuum der Wasserstrahlpumpe destilliert. In der Fraktion (1,24 g) vom Sdp. 169—190° (15 mm) trat beim Stehen Krystallisation ein. Die Krystalle wurden auf eine Tonplatte gepresst. Durch

Umkrystallisieren aus Petroläther wurden farblose Prismen erhalten, die bei 64—66° schmolzen.

Zur Analyse wurde bei 0,01 mm und 50° Badetemperatur sublimiert, wobei der Schmelzpunkt auf 66—68° stieg.

3,917 mg Subst. gaben 8,70 mg CO₂ und 2,51 mg H₂O

C ₁₀ H ₁₄ O ₄	Ber. C 60,59	H 7,12%
	Gef. „ 60,61	„ 7,17%

Das U.V.-Absorptionsspektrum zeigt bis 220 m μ keine wesentliche Absorption.

Hexahydro-cumarandion-(2,3) (VI).

1,47 g des Enol-acetats (V) wurden durch Kochen mit 20-proz. methanolischer Kalilauge verseift. Die Lösung wurde mit Salzsäure neutralisiert und im Vakuum ganz eingedampft. Der Rückstand wurde in wenig Wasser und Äther aufgenommen und die wässrige Lösung mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther wurde mit wenig Salzwasser gewaschen, getrocknet und verdampft. Der Rückstand (0,75 g) erstarrte beim Verreiben mit Äther. Er wurde mehrmals aus Äther-Pentan umkrystallisiert und zeigte dann einen Schmelzpunkt von 99—101°. Mit dem Ausgangsmaterial gemischt, zeigt das Produkt eine starke Schmelzpunktserniedrigung.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 60° getrocknet.

3,838 mg Subst. gaben 8,775 mg CO₂ und 2,237 mg H₂O

C ₈ H ₁₀ O ₃	Ber. C 62,32	H 6,54%
	Gef. „ 62,39	„ 6,52%

Das U.V.-Absorptionsspektrum zeigt ein Maximum bei 236 m μ , log ϵ = 4,2. Kurve 4, Fig. A.

Δ^1 -Tetrahydro-benzaldehyd aus Hexahydro-cumarandion.

150 mg Hexahydro-cumarandion wurden im Kohlendioxid-Strom und unter gewöhnlichem Druck destilliert. Das Destillat wurde im Vakuum der Wasserstrahlpumpe fraktioniert.

Oxim: Ein Teil der tiefst siedenden Fraktion, die stark nach Bittermandelöl roch, wurde sofort mit einer methanolischen Hydroxylamin-Lösung gemischt. Die Krystalle, die sich beim Stehen bildeten, wurden abgenutscht, mit Wasser gewaschen und dreimal aus Pentan umkrystallisiert. Smp. 98—99°.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 80° getrocknet.

3,730 mg Subst. gaben 9,193 mg CO₂ und 2,952 mg H₂O

2,379 mg Subst. gaben 0,243 cm³ N₂ (18°, 713 mm)

C ₇ H ₁₁ ON	Ber. C 67,17	H 8,86	N 11,19%
	Gef. „ 67,26	„ 8,86	„ 11,25%

Semicarbazon: Ein zweiter Teil wurde zur Herstellung des Semicarbazons verwendet, das dreimal aus Methanol umkrystallisiert den Smp. 213—216° zeigte.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 70° getrocknet.

4,063 mg Subst. gaben 8,555 mg CO₂ und 2,859 mg H₂O

1,930 mg Subst. gaben 0,437 cm³ N₂ (20°, 724 mm)

C ₈ H ₁₃ ON ₃	Ber. C 57,46	H 7,84	N 25,13%
	Gef. „ 57,46	„ 7,87	„ 25,13%

2. Δ^1 -Tetrahydro-m-toluyaldehyd aus 1-Methyl-cyclohexanon-(2).

**7-Methyl-4,5,6,9-tetrahydro-cumarandion-(2,3)-
enol-acetat-(3).**

Dieses Ausgangsmaterial wurde nach den Angaben von Kötz und Meyer¹⁾ hergestellt. Smp. 77—78°. U.V.-Absorptionsspektrum Kurve 2, Fig. A.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 20° getrocknet.

3,920 mg Subst. gaben 9,080 mg CO₂ und 2,049 mg H₂O

C ₁₁ H ₁₂ O ₄	Ber. C 63,45	H 5,81%
	Gef. „ 63,21	„ 5,85%

**Hydrierung und Verseifung zu 7-Methyl-hexahydro-
cumarandion-(2,3).**

1,16 g 7-Methyl-4,5,6,9-tetrahydro-cumarandion-enol-acetat wurden in 100 cm³ Feinsprit gelöst und nach Zusatz von 37 mg Platin (Adams) bei 21° hydriert. Nach 1½ Stunden waren 218 cm³ Wasserstoff aufgenommen (ber. für 1 Mol 125 cm³), und die Hydrierung wurde unterbrochen. Es wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde mit methanolischer Kalilauge verseift. Nach dem Verseifen wurde die Reaktionslösung mit Salzsäure angesäuert, verdampft und der Rückstand mit Wasser und Äther aufgenommen. Das Wasser wurde mehrmals mit Äther extrahiert, die Äther-Lösung mit Salzwasser neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (510 mg) wurde aus Äther-Petroläther umkrystallisiert, wonach er einen Schmelzpunkt von 107—108° zeigte. Mit Eisen(III)-chlorid gibt die Substanz eine starke violette Färbung.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 80° sublimiert.

3,680 mg Subst. gaben 8,613 mg CO₂ und 2,242 mg H₂O

C ₉ H ₁₂ O ₃	Ber. C 64,27	H 7,19%
	Gef. „ 63,87	„ 6,82%

**Δ^1 -Tetrahydro-m-toluyaldehyd aus 7-Methyl-hexa-
hydro-cumarandion.**

70 mg 7-Methyl-hexahydro-cumarandion wurden unter gewöhnlichem Druck mit freier Flamme destilliert. Das Destillat wurde sofort mit methanolischer Semicarbazid-Lösung versetzt. Die entstehenden Krystalle wurden zweimal aus verdünntem Methanol umkrystallisiert, wonach sie einen Schmelzpunkt von 205—206° erreichten.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 100° getrocknet.

3,679 mg Subst. gaben 8,002 mg CO₂ und 2,779 mg H₂O

C ₉ H ₁₅ ON ₃	Ber. C 59,64	H 8,34%
	Gef. „ 59,36	„ 8,45%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von den HH. Hs. Gubser und W. Manser ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

¹⁾ J. pr. [2] 88, 267 (1913).