

wie die Baeyer-Villiger'sche. Nur gilt die meinige für das unverdünnte Product, während die von Baeyer und Villiger festgestellten Thatsachen sich auf die verdünnte Caro'sche Säure beziehen. Damit ist aber nicht gesagt, dass die unverdünnte Säure ausschliesslich aus dreifachen Molekülen besteht, während die verdünnte nur einfache Moleküle enthält. Die oben angegebene Analyse einerseits und der Bamberger'sche Versuch andererseits zeigen, dass beide Formen sowohl in dem unverdünnten, wie in dem verdünnten Reagens existiren. Nur sind in Ersterem mehr dreifache Moleküle vorhanden, als in Letzterem.

Genf. Privatlaboratorium.

511. L. Tschugaeff: Ueber das Thujen, ein neues bicyclisches Terpen¹⁾.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des bacteriologischen Instituts der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in d. Sitzung von Hrn. C. Harries.)

I.

Alle bisher veröffentlichten Versuche, welche in der Absicht unternommen wurden, um das Thujon in das entsprechende (bicyclische) Terpen zu verwandeln, blieben insofern erfolglos, als entweder die dahin zielende Reaction nicht bewerkstelligt werden konnte, oder das Reactionsproduct kein unmittelbares Thujonderivat vorstellte.

So versuchte Semmler²⁾, der Entdecker des Thujons, das in Rede stehende Terpen durch Salzsäureabspaltung aus dem Thujolchlorid darzustellen. Indessen erwies sich das betreffende Chlorid als dermaassen beständig, dass es auch bei mehrstündigem Kochen mit Anilin nicht zersetzt werden konnte.

Ein anderer Weg, welcher ebenfalls von Semmler und unabhängig von ihm auch von Wallach³⁾ zu demselben Zwecke eingeschlagen wurde, lieferte einen Kohlenwasserstoff, welcher seinen Eigenschaften gemäss als ein monocyclisches Terpen und folglich als ein Isomerisationsproduct des unmittelbaren, bicyclischen, vom Thujon derivirenden Terpens anzusprechen ist. Es wurden für das neue, von

¹⁾ Vorgetragen in der Sitzung der Russischen phys.-chem. Gesellschaft am 4. Mai 1900. Vergl. Protocoll No. 5 S. 54.

²⁾ Semmler, diese Berichte 25, 3343.

³⁾ Wallach, Ann. d. Chem. 272, 111, 286, 107.

seinen Entdeckern Thujen resp. Tanaceten genannte Terpen folgende physikalische Constanten angegeben:

	von Wallach,		
Sdp. 172—175°	$d_{20} = 0,840$	$n_D = 1,4761$	$M_R^D = 45,67$
	von Semmler,		
Sdp. 60—63° (14 mm) .	$d_{20} = 0,8408$	$n_D = 1,476$	$M_R^D = 45,65.$

Für ein bicyclisches Terpen lässt sich die Zahl $M_R^D = 43,54$ berechnen.

Offenbar findet bei der trocknen Destillation des salzsauren Thujylamins eine Isomerisation des ursprünglichen Reactionsproductes in eine monocyclische Verbindung statt, was auch nicht besonders Wunder nehmen kann, da dieser Vorgang bei hoher Temperatur und namentlich in Gegenwart von freier Salzsäure verläuft.

Es soll hier besonders darauf hingewiesen werden, dass ein Isomeres des Thujylamins, das vom Isothujon derivirende Isothujonamin (oder vielmehr Isothujylamin) nach einer von Wallach herrührenden Angabe, bei der trocknen Destillation seines salzsauren Salzes ebenfalls ein Terpen liefert, welches auf Grund seiner Eigenschaften höchst wahrscheinlich mit dem oben erwähnten sogen. Thujen von Wallach und Semmler identificirt werden kann. Demnach steht das bisher als Thujen bekannte Terpen in unmittelbarer Beziehung zum Isothujon, dem hochsiedenden Isomeren des Thujons, und dürfte darum vorläufig als Isothujon bezeichnet werden, zumal das echte bicyclische Thujen, wie wir sogleich sehen werden, bereits dargestellt ist.

Die negativen Ergebnisse obiger Versuche veranlassten mich, für die Darstellung des eigentlichen Thujens meine Xanthogenmethode zu verwenden.

Als Ausgangsmaterial benutzte ich ein von Schimmel & Co. bezogenes, an und für sich bereits genügend reines Thujon, welches behufs weiterer Reinigung noch sorgfältig in vacuo fractionirt wurde.

Es besass folgende physikalische Constanten: $[\alpha]_D = 79,26^\circ$.

$d_4^{20} = 0,9166$; $n_D = 1,45252$ (Brühl¹⁾ giebt für zwei reine Thujonpräparate:

$$d_4^{20} = 0,9162; n_D = 1,45220 \text{ und } d_4^{20} = 0,9163; n_D = 1,45297).$$

Für die Molekularrefraction berechnet sich die Zahl 44,78. Ein bicyclisches Keton ohne Doppelbindung verlangt $M_R^D = 44,11$.

Der Thujylalkohol wurde durch Reduction des Thujons nach Semmler (mit Natrium in absolut-alkoholischer Lösung) als dickflüssiges, angenehm riechendes Liquidum erhalten, welches nach sorg-

¹⁾ Brühl, diese Berichte 32, 1222.

fältigem Trocknen mit geglühtem Kaliumcarbonat durch Destillation im luftverdünnten Raume gereinigt, folgende Eigenschaften besass:

$$[\alpha]_D = + 69.49^\circ. \quad d_4^{20} = 0.9210.$$

$n_D^{20} = 1.46350$, woraus sich für die Molekularrefraction die Zahl $M_R^R = 46.10$ statt der theoretischen 45.45 berechnet. Zur Darstellung des Thujylxanthogensäuremethylesters wird am besten folgendermassen verfahren:

50 g Thujylalkohol wurden mit 100—150 g Toluol oder Xylol verdünnt und während 20 Stdn. mit 8 g Natrium auf dem Sandbade zum Sieden erhitzt. Die von Natrium abgegossene Lösung wird in gewöhnlicher Weise mit Schwefelkohlenstoff und Jodmethyl behandelt und der resultierende Thujylxanthogensäuremethylester durch Wasserdampfdestillation von den flüchtigen Beimengungen befreit.

Es hinterbleibt im Destillirkolben ein bläulich gefärbter Syrup, welcher nicht in krystallisirtem Zustande erhalten werden konnte. Derselbe wird in Aether aufgenommen, getrocknet und nach Abreiben des Aethers als solcher der trocknen Destillation unterworfen. Letztere wird so lange fortgesetzt, bis die Temperatur der Flüssigkeit, welche durch ein eingesenktes Thermometer controllirt wird, auf 190° steigt¹⁾. Das gelblich gefärbte Destillat wird auf übliche Weise durch Rectification und Kochen über metallischem Natrium gereinigt. Man erhält so eine leicht bewegliche Flüssigkeit von zartem, an Thuja und Tanne erinnerndem Geruch, welche hauptsächlich bei 151° — 152.5° siedet und das specifische Gewicht $d_4^{20} = 0.8275$ zeigt. Sie dreht die Polarisationsebene schwach nach links und besitzt bei 20° den Refraktionsindex $n_D = 1.45042$, woraus sich für die Molekularrefraction die Zahl $M_R^D = 44.21$, berechnet. Die Theorie verlangt für ein monocyclisches Terpen 43.54. Bei der Analyse wurden auf die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ stimmende Zahlen erhalten:

$$C_{10}H_{16}. \quad \text{Ber. C } 88.24, \text{ H } 11.76.$$

$$\text{Gef. } \approx 88.44, \approx 12.07.$$

Es liegt hier somit ein neues bicyclisches Terpen vor, welches sich durch seine physikalische Eigenschaften, namentlich durch den Siedepunkt und das specifische Gewicht von allen bekannten Terpenen wesentlich unterscheidet. Aus noch näher zu erörternden Gründen werde ich dasselbe im Nachstehenden einfach als Thujen bezeichnen.

Auch in seinen chemischen Eigenschaften unterscheidet sich das Thujen von allen anderen Terpenen. Es liefert kein krystallisirtes Nitroschlorid. Die Einwirkung von 2 Atomen Brom verläuft unter

¹⁾ Der im Destillirkolben zurückbleibende Rückstand besteht aus einer verhältnissmässig schwerer zersetzbaren Xanthogenverbindung, welche ich an einem anderen Orte näher beschreiben werde.

Bromwasserstoffentwicklung und führt zu einem rothbraun gefärbten Syrup, welcher in Alkohol mit intensiv rother Farbe löslich ist. Diese Reaction kann für die Erkennung des Thujens verwendet werden. Die bekannte Reaction, welche von anderen Terpenen mit verschiedener Intensität gezeigt wird, nämlich die Rothfärbung durch Essigsäureanhydrid und concentrirte Schwefelsäure, tritt beim Thujen besonders charakteristisch hervor¹⁾. Das Thujen ist ein ausserordentlich unbeständiges Terpen. An der Luft wird es sehr bald unter theilweiser Verharzung oxydirt, Permanganat entfärbt es fast momentan. Säuren, selbst in verdünntem Zustande, greifen es sehr leicht, meist unter Dunkelfärbung an. Die nähere Untersuchung der dabei stattfindenden Veränderungen ist noch nicht abgeschlossen, es liegt aber die Vermuthung nahe, dass wir hier, abgesehen von den gewöhnlichen Polymerisationserscheinungen, es mit einer Umwandlung des bicyclischen Thujens in monocyclische Verbindungen zu thun haben.

Schliesslich sei hier noch eine interessante Reaction des Thujens kurz erwähnt, welche allerdings, nach meinen vorläufigen Beobachtungen, auch von gewissen anderen Terpenen (z. B. Pinen, Limonen) gezeigt wird.

Schüttelt man nämlich 1—2 ccm Thujen mit einer heissen, concentrirten, essigsäurehaltigen Quecksilberacetatlösung, so bildet sich in wenigen Minuten eine schöne, perlmutterglänzende, krystallinische Substanz, welche in den meisten organischen Solventien, sowie auch in Wasser unlöslich ist. Bisher ist es mir noch nicht gelungen, unverändertes Thujen aus dieser Verbindung zu regeneriren²⁾.

II.

Wenn die Beziehungen, welche zwischen Thujon und Thujen existiren, durch die eben angeführten Thatsachen noch nicht vollständig klargelegt sind -- dazu ist eine eingehende Untersuchung der Abbauproducte des Thujens (namentlich durch vorsichtige Oxydation) nöthig --, so besitzen wir doch bereits jetzt gewichtige Gründe, um die Existenz einer innigen genetischen Beziehung der beiden Substanzen und die Zugehörigkeit des Thujens zur Thujonreihe als sehr wahrscheinlich annehmen zu dürfen.

Was in erster Linie die Bildungsweise des von mir beschriebenen Thujens anbetrifft, so habe ich vor Kurzem an zwei Beispielen nach-

¹⁾ Aehnliche Färbung wird auch durch Trichloressigsäure hervorgerufen.

²⁾ Vielleicht gehören diese Verbindungen zu denjenigen quecksilberhaltigen Körpern, welche in der letzten Zeit von Pesci, Denigès, Hofmann u. A. beschrieben worden sind.

gewiesen¹⁾, dass die Xanthogenmethode jedenfalls mehr Garantie für einen glatten Reactionsverlauf zu geben scheint, als alle anderen, zur Zeit bekannten Vorgänge, welche einen Uebergang von einem Alkohol (resp. Keton) zu dem entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoff gestatten. Andererseits liefern die physikalischen Eigenschaften des neuen Terpens zahlreiche Beweise für die Zugehörigkeit desselben zu der Reihe des Thujons.

Betrachten wir in erster Linie die Molekularrefraction des Thujens, so kommen wir zum Schlusse, dass wir es mit einem bicyclischen Terpen zu thun haben. Indessen liegt in diesem Falle der beobachtete Werth der Molekularrefraction etwas höher, als es die Rechnung für ein bicyclisches Terpen verlangt, und zwar liegt der Unterschied jedenfalls ausserhalb der gewöhnlichen Versuchsfehler.

Die Ursache dieses anomalen Verhaltens des reinen Terpens kann nicht etwa an einer Verunreinigung liegen, um so weniger, als auch alle übrigen Derivate der Thujonreihe ein analoges Refractionsincrement aufweisen.

In der folgenden Tabelle ist eine Reihe diesbezüglicher Daten zusammengestellt. Mit Ausnahme von Thujylamin sind die betreffenden Zahlen aus meinen eigenen Bestimmungen berechnet. Die Berechnung der theoretischen Werthe der Molekularrefraction geschah (wie auch überall in dieser Abhandlung) unter Zugrundelegung der bekannten Conrady'schen Zahlen.

Substanz	d_4^{20}	n_D	M_R^D Gef.	M_R^D Ber.	Δ
Thujon	0.9166	1.45252	44.78	44.11	+ 0.67
Thujylalkohol . . .	0.9210	1.46350	46.10	45.45	+ 0.65
Thujyl-Methyläther .	0.8771	1.44541	50.94	50.21	+ 0.73
Thujen	0.8275	1.45042	44.21	43.54	+ 0.67
Thujylamin ²⁾	0.8735	1.4608	48.04	47.43 ³⁾	+ 0.61
Thujylamin ⁴⁾	0.8743	1.462	48.11		+ 0.67
Im Mittel					+ 0.67

Alle Thujonderivate zeigen somit ein ziemlich constantes Refractionsincrement, welches im Mittel 0.67 beträgt.

Diese Verhältnisse deuten eine Eigenthümlichkeit in der Constitution dieser Reihe an, andererseits aber liegt hier ein neues, wich-

¹⁾ Diese Berichte 32, 3332 und 33, 735. Ein weiteres Beispiel stellt die Umwandlung von Borneol in das entsprechende Terpen vor. Journ. russ. phys.-chem. Ges. 32, Nr. 5. Vgl. Wagner und Brickner, diese Berichte 33, 2121.

²⁾ Wallach, a. a. O.

³⁾ Für die Atomrefraction des Aminstickstoffs ist hier die Zahl 2.45 angenommen.

⁴⁾ Semmler, a. a. O.

tiges Argument für die Zugehörigkeit des neuen Terpens zur Thujonreihe vor.

Berücksichtigen wir jetzt die Molekularvolumina der Thujonderivate, so sehen wir auch hier ähnliche Verhältnisse hervortreten: Sämmtliche Glieder der Thujonreihe zeigen im Verein mit anderen bicyclischen Terpenderivaten das kleinste Molekularvolum, resp. das niedrigste specifische Gewicht.

Am deutlichsten treten die vorhandenen Unterschiede hervor, wenn man anstatt der specifischen Gewichte die entsprechenden Molekularvolumina unter einander und mit den nach der Traube'schen Methode berechneten Zahlen vergleicht, wie es in der nachstehenden Tabelle¹⁾ geschehen ist:

Substanz	d_{20}	M_T	M_V	Δ ²⁾
Thujen	0.8275	172.6	164.2	8.4
Pinen	0.858	172.6	158.2	14.1
Fenchon	0.864	172.6	157.4	15.2
Camphen ³⁾	0.8715	172.6	156.1	16.5
Thujon	0.9166	179.8	165.8	14.0
Thujylmethyläther	0.8771	202.1	191.5	10.6
Fenchon ⁴⁾	0.9465	179.8	160.6	19.2
Bornylacetat ⁵⁾	0.9855	214.3	198.9	15.4
Bornyläthyläther ⁶⁾	0.9008	218.2	202.2	16.0

Die Thujonderivate nehmen somit auch vom Standpunkte der volumetrischen Verhältnisse, gegenüber sämmtlichen, bisher bekannten, bicyclischen Verbindungen, eine Sonderstellung ein. Dem gegenüber ist es von besonderem Interesse, dass man mit Hülfe der kürzlich von Kanonnikoff⁷⁾ angegebenen Methode für das »echte Molekularvolumen« des Thujens die Zahl 418.9 erhält, welche das neue Terpen als eine bicyclische Verbindung charakterisirt (berechnet für $C_{10}H_{16}$ 420.2; gefunden für das Pinen z. B. 421.17).

¹⁾ M_T bedeutet das nach Traube berechnete, M_V das echte Molekularvolumen. Der Thujylalkohol ist wegen des störenden Einflusses der Association aus der Tabelle ausgeschlossen worden.

²⁾ Die Werthe M_T sind ohne Berücksichtigung der durch die Ringbildung entstehenden Decremente berechnet. Letztere sind in der Colonne Δ enthalten. Es ist leicht ersichtlich, dass den Thujonderivaten die kleinsten Werthe Δ entsprechen. Dass dieselben bei Thujen und Thujon nicht gleich sind, soll uns nicht wundern, da ähnliche Unterschiede auch in anderen Reihen (z. B. zwischen Fenchon und Fenchon) bestehen.

³⁾ $t = 19^0$. Wallach, Ann. d. Chem. 263. Vgl. Heusler, S. 57.

⁴⁾ Diese Berichte 31, 1775.

⁵⁾ Diese Berichte 24, 3377, 3313.

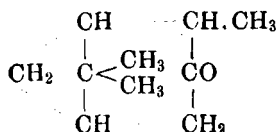
⁶⁾ Nach Riban, Ann. chim. phys. [5] 6, 357 extrapoliert.

⁷⁾ Journ. russ. phys.-chem. Gesellschaft 31, 573.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass auch die Siedepunktverhältnisse in der Thujonreihe für die bicyclische Natur, resp. die Zugehörigkeit des Thujens zu der Thujonreihe sprechen. Besonders sei hervorgehoben, dass das um ca. 20° höher siedende Isothujen zu dem Thujen in demselben Verhältniss zu stehen scheint, wie z. B. das Dipenten zu Pinen.

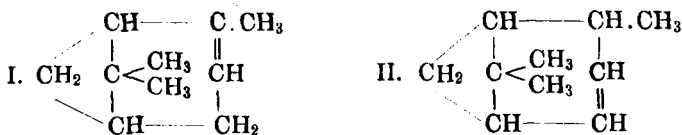
Aus dem obigen Thatsachenmaterial lassen sich, wie es mir scheint, folgende Schlussfolgerungen in Bezug auf die Constitution des Thujons und dessen Derivate ziehen:

1. Das Thujon, und folglich das Thujen, steht in keiner unmittelbaren Beziehung zum Pinen. Diese Folgerung ergibt sich aus dem auffallenden Unterschiede, welcher (namentlich im specifischen Gewicht resp. Molekularvolumen) zwischen Pinen und Thujen besteht, und ist für die Constitution des Thujons insofern von Interesse, als sie eine von G. Wagner vor einigen Jahren aufgestellte Thujonformel



so gut wie ausschliesst.

Aus dieser Formel lassen sich nämlich für das Thujen nur die beiden folgenden Structurmöglichkeiten ableiten:



Nun entspricht aber die Formel I nach den Untersuchungen von G. Wagner und A. v. Baeyer höchstwahrscheinlich dem Pinen. Andererseits ist wohl aber auch die Structur II für das Thujen unzulässig, denn es ist kaum anzunehmen, dass durch die blosse Verschiebung einer Doppelbindung eine derartige Veränderung im specifischen Gewichte, in der Molekularrefraction und anderen physikalischen Constanten stattfinden kann, wie sie beim Uebergang von Pinen zu Thujen thatsächlich beobachtet wird.

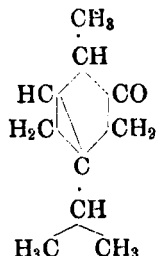
2. Sämmtliche Verbindungen, welche das unveränderte Kohlenstoffskelett des Thujons enthalten, besitzen eine eigenthümliche, ringförmige Atomgruppierung, welche durch ein Refractionsincrement von ca. 0.6 Einheiten und ferner durch ein auffallend niedriges specifisches Gewicht charakterisirt wird.

Am zutreffendsten scheint mir die Annahme zu sein, dass die Thujonderivate einen Trimethylenring enthalten. Die allerdings dürftigen Angaben, welche über das optische Verhalten der Trimethylenverbindungen vorliegen, scheinen unzweideutig für das Vorhandensein eines Refraktionsincrementes zu sprechen, wie aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist¹⁾:

Substanz	d^{20}_D	n_D	M gef.	M ber.	Δ
Trimethylencarbonsäure ²⁾ . . .	1.0879	1.43754	20.68	20.12	0.56
1.1-Dimethyltrimethylen ³⁾ . . .	0.6604	1.3659	23.74	23.02	0.72
Dichlortrimethylen ⁴⁾	1.2071	1.44021	23.70	24.18	0.48
Caron ⁵⁾	0.9567	1.47877	44.99	44.11	0.88
				im Mittel	0.66

Eine nähere Übereinstimmung zwischen einzelnen Werthen von Δ ist allerdings nicht vorhanden⁵⁾. Dennoch liegt der Mittelwerth 0.66 derjenigen Zahl sehr nahe, welche von uns für die Thujonreihe ermittelt worden ist.

Von allen bis jetzt vorgeschlagenen Thujonformeln scheint mir die letzte, von Semmler⁶⁾ aufgestellte



¹⁾ Es sei hier bemerkt, dass der bekannte Kenner der Spectrochemie, Prof. W. Brühl (diese Berichte 32, 1222), das Refraktionsincrement des Thujons als abnorm ansieht und die Vermuthung ausspricht, dass wir es hier mit der Erscheinung einer partiellen »Enolisation« zu thun haben. Es will mir aber scheinen, dass diese Annahme überflüssig erscheint, nachdem dasselbe abnorme optische Verhalten auch beim Thujen, Thujylalkohol u. s. w. beobachtet worden ist, wo ja von einer Enolisation keine Rede sein kann. — Die Möglichkeit eines Einflusses des Trimethylenringes auf die Refraction wird übrigens auch von Prof. Brühl selbst zugegeben.

²⁾ Brühl, diese Berichte 32, 1222.

³⁾ Gustavson und Popper, Journ. für prakt. Chem. [2] 58, 258.

⁴⁾ Brühl, diese Berichte 25, 1952.

⁵⁾ Es soll uns dieses aber auch nicht besonders wundern, da die Reindarstellung der Trimethylenverbindungen bekanntlich mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist.

⁶⁾ Semmler, diese Berichte 33, 275.

am meisten den obigen Ausführungen zu entsprechen. Inwiefern sie mit der Constitution der Abbauproducte des Thujons und des Thujens in Einklang zu bringen ist, sollen weitere Untersuchungen entscheiden¹⁾.

512. K. A. Hofmann und E. Strauss: Radioactives Blei und radioactive seltene Erden.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 1. November.)

Durch die Untersuchungen von Becquerel²⁾, Schmidt³⁾, S. und P. Curie⁴⁾ und Debierne⁵⁾ ist bekannt geworden, dass Uran- und Thor-Verbindungen, sowie die aus Pechblende isolirten Baryum-, Wismuth- und Titan-Präparate die Fähigkeit besitzen, im Dunkeln ohne vorherige Belichtung auf die photographische Platte zu wirken. Von besonderem Interesse sind die baryumhaltigen Substanzen deswegen, weil sich bei ihnen die erwähnte Wirkung durch Umkrystallisiren des activen Baryum-Bromids oder -Chlorids sehr erheblich steigern lässt und weil Demarçay⁶⁾ in den stärkst wirksamen Krystallisationen durch das Funkenspectrum die Existenz eines neuen Elementes, Radium genannt, wahrscheinlich machte. Auch hat Mme. P. Curie⁷⁾ das Aequivalentgewicht in dem am stärksten activen Radiumchlorid bestimmt und so festgestellt, dass das Atomgewicht des Radiums mindestens gleich 174, wahrscheinlich aber noch höher ist. Vielleicht liegt hier das höhere Homologe des Baryums vor. Allem Anscheine nach haftet hier die strahlende Wirkung an einem dem Baryum sehr ähnlichen Elemente, und zwar geht sie auch bei langem Aufbewahren im Dunkeln nicht verloren. Das radioactive Wismuth verliert seine Fähigkeit bei monatelangem Verweilen im Lichte, wie im Dunkeln; für

¹⁾ Die von E. Fromm und W. Lischke vorgeschlagene Formulirung der α -Tanacetogendicarbonsäure scheidet mir durch die Versuche der betreffenden Forscher jedenfalls nicht genügend begründet zu sein. Denn eine Constitutionsbestimmung, welche mit Hilfe trockner Destillation (zwischen 200–240°) einer ungesättigten Verbindung von saurem Charakter ausgeführt worden ist, kann wohl nicht ohne Weiteres als einwandfrei betrachtet werden. (Vgl. diese Berichte 33, 1192.)

²⁾ Compt. rend. 122, 420, 501 ff.

³⁾ Wied. Ann. 65, 141; s. a. S. Curie, Compt. rend. 126, 1101.

⁴⁾ Compt. rend. 127, 175, 1215.

⁵⁾ Compt. rend. 129, 593 und 130, 906.

⁶⁾ Compt. rend. 127, 1218.

⁷⁾ Compt. rend. 131, 382.