

278. F. Reindel: Über eine neue Klasse indigoider Farbstoffe.

[I. (vorläufige) Mitteilung; aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]
(Eingegangen am 24. Juni 1924.)

Die Bearbeitung des Indol-indigos sowie seiner zahlreichen Derivate ist in den letzten 20 Jahren nach jeder Richtung hin technisch und wissenschaftlich fortgesetzt worden. Meist von technischen Erwägungen ausgehend, hat man in das Indigo-Molekül alle möglichen Substituenten eingeführt, die zu einer Anzahl gut brauchbarer neuer Farbstoffe führten. Während man nun schon frühzeitig daran gegangen ist, den Pyrrol-Ring im Indigo durch den Thiophen-Fünfring und andere 5- und 6-gliedrige Ringsysteme zu ersetzen, ein sehr fruchtbarer Gedanke, der teils zu einer fast unermeßlichen Zahl kostbarer und besonders lichtechter Thioindigo-Farbstoffe, teils zu Derivaten von hohem wissenschaftlichen Interesse führte, sind Arbeiten, die den Kohlenstoff-Sechsring im Indigo als ganzes durch ein anderes Sechsringsystem ersetzen, bis jetzt nicht bekannt geworden. In Verfolgung dieses Grundgedankens wurde zunächst der Benzolring des Indigo-Moleküls durch den Pyridinring ersetzt.

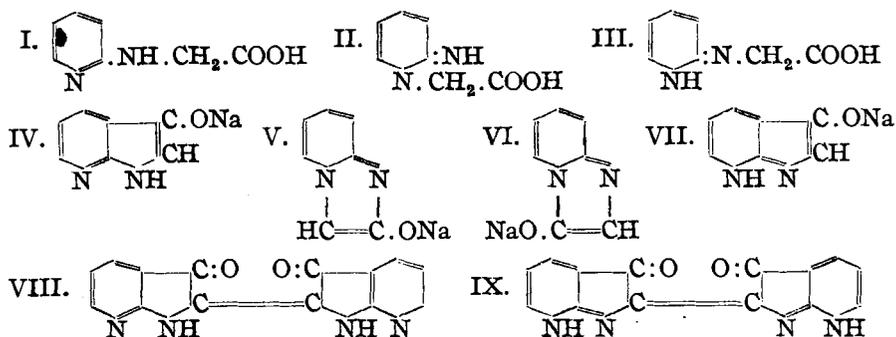
Dieses Ziel ist der experimentellen Bearbeitung gut zugänglich geworden, nachdem durch die ausgezeichnete Methode von Tschitschibabin¹⁾ das α -Amino-pyridin ein leicht zugänglicher Körper geworden ist. In überraschend glatter Weise ließ sich nun aus dem α -Amino-pyridin über eine Reihe von Zwischenstufen ein indigoider Farbstoff der Pyridinreihe synthetisieren. Man erhält zunächst aus α -Amino-pyridin und monochlor-essigsäurem Natrium oder Kalium mit 85% Ausbeute einen in weißen Nadeln krystallisierenden Körper von der Zusammensetzung $C_7H_5O_2N_2$, der beim Erhitzen mit starkem Alkali unter Wasserverlust übergeht in ein Natriumsalz der Form $C_7H_5ON_2Na$, das in wäßriger Lösung durch Oxydation (Kaliumferricyanid) in den bis jetzt nur amorph vorliegenden indigoiden Farbstoff der Pyridinreihe übergeführt wird.

So glatt die Synthese des Farbstoffes verläuft, so erforderte doch die Zuweisung bestimmter Konstitution für die einzelnen Zwischenstufen und den Farbstoff selbst eine eingehendere experimentelle Bearbeitung. Zwar liegt es nahe, dem Umsetzungsprodukt von Monochlor-essigsäure mit Amino-pyridin eine dem *N*-Phenyl-glycin analoge Struktur eines Pyridyl-glycins zu geben. Wie jedoch Tschitschibabin²⁾ und andere Forscher gezeigt haben, verläuft die Alkylierung des α -Amino-pyridins keineswegs eindeutig, indem er bei der Methylierung mit Methyljodid je nach der angewandten Methode entweder Derivate des α -Amino-pyridins oder Abkömmlinge des isomeren α -Pyridon-imids erhielt. Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse müssen für das Umsetzungsprodukt von Monochlor-essigsäure mit α -Amino-pyridin die Konstitutionsformeln I—III bzw. deren innere Salze mit in Erwägung gezogen werden. Für II spricht insbesondere der bei der direkten Alkylierung des α -Amino-pyridins beobachtete Reaktionsverlauf, während III analog gebaut ist den Körpern, die E. Diepolder³⁾ erhielt, bei der Einwirkung von α -Chlor-pyridin auf *o*-Amino-phenole; gegen beide Formeln kann die hohe Alkalibeständigkeit des erhaltenen Produktes ein-

¹⁾ H. 46, 1216 [1914]; siehe auch Wibaut, R. 42, 240 [1923] u. D. R. P. 362446, 374291.

²⁾ B. 54, 814 [1921]. ³⁾ J. pr. [2] 98, 396 [1916], 106, 41—65 [1923].

gewendet werden. Wie oben erwähnt, erhält man aus dem Pyridyl-glycin durch Kochen mit Natronlauge in quantitativer Ausbeute ein in rein weißen Blättchen krystallisierendes Natriumsalz, dem in Analogie mit der Konstitution des Ausgangskörpers die isomeren Formeln: IV, V bzw. VI, VII zuerteilt werden müssen. Hier ergeben sich nun grundlegende Unterschiede. Während IV und VII Derivate des noch unbekanntes Pyrindols sind, leiten sich V und VI von dem ebenfalls noch nicht dargestellten Pyrimidazol ab. Mit allen drei Formeln ist der Übergang des Natriumsalzes in alkalischer Lösung in den Farbstoff bei Oxydation mit Kaliumferricyanid leicht verständlich. Eine nähere Einsicht in die Konstitution des dem Natriumsalz zugrunde liegenden Körpers ließ sich durch die Benzoylierung gewinnen. Die Konstitutionsformel muß Rechnung tragen der Bildung eines alkalilöslichen und eines alkaliunlöslichen Mono-, eines alkaliunlöslichen Dibenzoylderivates, der leichten Überführung des Mono- in das Dibenzoylderivat und der Rückverwandlung in das Ausgangsnatriumsalz bei Verseifung. Die Monobenzoylprodukte von V und VI müßten alkaliunlöslich sein; außerdem geben die Formeln keinen Raum für die Unterbringung einer zweiten Benzoylgruppe, wenn man nicht die bei Imidazol beobachtete Ringaufspaltung bei Benzoylierung in Erwägung ziehen will; diese ist jedoch im vorliegenden Falle nach der ganzen Darstellungsweise, sowie dem Bau der Körper höchst unwahrscheinlich. In guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen stehen demnach nur die Formeln IV und VII des Natriumsalzes. Der einzige Einwand gegen die Formeln IV und VII ist die bekannte Reaktionsträgheit der β -Stellung des Pyridins; doch ist zu bedenken, daß hier ein substituiertes Pyridin vorliegt, und daß außerdem die Neigung zur Bildung des Fünfringes so groß ist, daß die Reaktionsträgheit überwunden wird. Eine endgültige Entscheidung zwischen den Formeln IV eines Natriumsalzes des Pyrindoxyls und VII konnte auf Grund der bisher vorliegenden Ergebnisse nicht getroffen werden.



Aus dem Natriumsalz des Pyrindoxyls bzw. seines Isomeren konnte in einfacher Weise das salzsaure Salz, sowie das Pikrat gewonnen werden. Die wäßrige Lösung des Natriumsalzes wird an der Luft verändert. Die Oxydation mit Hilfe von Luft-Sauerstoff führt jedoch nicht direkt zum Farbstoff; sie bleibt bei einem krystallisierten gelben Natriumsalz stehen, dessen Konstitution in Bearbeitung genommen ist. Glatt verläuft die Überführung in den Farbstoff in alkalischer Lösung mit Kaliumferricyanid; aus der rotviolettten Lösung läßt sich der Farbstoff durch Ansäuern mit verd. Essigsäure in Form von braunroten amorphen Flocken gewinnen. Ent-

sprechend der Konstitution der Vorstufe wird man dem Farbstoff zunächst die Konstitutionsformel VIII bzw. IX zuteilen müssen. Da er jedoch bis jetzt allen Versuchen, ihn krystallisiert zu erhalten, getrotzt hat, so kann die Frage seiner endgültigen Struktur noch keineswegs als abgeschlossen gelten. Insbesondere ist die Möglichkeit, daß der Farbstoff eine dem Indirubin entsprechende Struktur besitzt, nicht von vornherein auszuschließen; ferner fehlt noch eine formelmäßige Erklärung für die leichte Löslichkeit schon im sehr verd. Alkali.

Das in der vorliegenden Arbeit beschriebene Gebiet der neuen indigoiden Farbstoffklasse kann nach vielen Richtungen hin erweitert werden. Neben der Aufklärung der Konstitution des Farbstoffes scheinen vor allem die Gewinnung des zweikernigen Grundsystems der ganzen Reihe, sowie des entsprechenden Isatins die nächstwichtigen Ziele zu sein.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Hrn. Prof. Dr. Hans Fischer für die Überlassung von Material meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Beschreibung der Versuche.

Umsetzung von Monochlor-essigsäure mit α -Amino-pyridin⁴⁾ zu Pyridyl-glycin I, II oder III⁵⁾: 30 g Monochlor-essigsäure werden in der Kälte in 200 ccm Wasser gelöst und mit fester Pottasche oder Soda bis zum Aufhören der Kohlensäure-Entwicklung versetzt. Nach Zufügen von 30 g α -Amino-pyridin kocht man am Wasserbad 3—4 Stdn. Beim Abkühlen scheidet sich das Pyridyl-glycin mit 85% Ausbeute ab. Aus heißem Wasser erhält man es in seidenglänzenden, weißen Nadeln. Schmp. 250° (unt. Zers.).

5.235 mg Sbst. (zieml. schwer verbrennb.): 10.570 mg CO, 2.600 mg H₂O. — 4.261 mg Sbst.: 0.706 ccm N₂ (16°, 713 mm).

C₇H₈O₂N₂. Ber. C 55.26, H 5.3, N 18.4. Gef. C 55.08, H 5.5, N 18.4.

Der Körper ist unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, aus dem er umkrystallisiert werden kann. Entsprechend seinem amphoteren Charakter löst sich das Pyridyl-glycin leicht in Mineralsäure und wäßrigen Alkalien, dagegen ist es unlöslich in 20-proz. Essigsäure. Aus seiner alkalischen Lösung kann es daher durch Zusatz von Essigsäure wieder erhalten werden. Seine Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln, sowie sein hoher Schmelzpunkt weisen auf eine innere Salzform hin.

Überführung in das Natriumsalz des Pyrindoxyls (IV bzw. VII).

5 g Pyridyl-glycin werden im Erlenmeyer-kolben in 100 ccm etwa 30-proz. Natronlauge suspendiert und über der Flamme erhitzt. Nachdem kurz vor Beginn des Siedens Lösung eingetreten ist, scheidet sich nach 1—2 Min. langem Kochen das neue Natriumsalz in stark exothermer Reaktion in Form von perlmutterglänzenden, weißen Schuppen ab. Nach dem Erkalten saugt man ab (Nutsche mit Filter aus gesintertem Glas). Ausbeute quantitativ. Das schwach gelblich gefärbte Salz läßt sich aus wenig Wasser, dem einige Körnchen Hydrosulfit zugesetzt sind, oder aus viel absol. Alkohol umkrystallisieren.

0.1526 g Na-Salz: 0.0690 g Na₂SO₄. — C₇H₅ON₂Na. Ber. Na 14.7. Gef. Na 14.6.

Das Salz ist sehr schwer löslich in Natronlauge, auch in der Hitze; Löslichkeit in kaltem Wasser (15°): 1 Tl. Natriumsalz löst sich in 5 Tln. Wasser. Solange es überschüssi-

⁴⁾ Dargestellt nach Tschitschibabin, l. c.

⁵⁾ Die ersten Versuche wurden zusammen mit Hrn. Fink ausgeführt.

ges Alkali enthält, ist es ohne wesentliche Farbänderung an der Luft haltbar; das umkrystallisierte reine Salz färbt sich schon nach wenigen Sekunden intensiv rot.

Die Angliederung des 2. Ringes gelingt auch mit sauren Kondensationsmitteln (z. B. Essigsäure-anhydrid), worüber später berichtet werden soll.

Benzoylierung: a) Alkalilösliches Monobenzoylderivat. 1 g Natriumsalz werden in 15 ccm Wasser, dem einige Tropfen Natriumlauge zugesetzt sind, gelöst und unter stetem Schütteln tropfenweise mit 1 g Benzoylchlorid versetzt. Nachdem bei alkalischer Reaktion das in kleinen Mengen mitgebildete Dibenzoylderivat abfiltriert ist, fällt man das Monobenzoylderivat durch Einleiten von Kohlensäure. Das sehr schön krystallisierte Rohprodukt kann aus Amylalkohol oder Pyridin umkrystallisiert werden. Es sintert bei 275° zu einer dunklen Masse, die bei 293° unt. Zers. schmilzt.

6.080 mg Sbst.: 15.77 mg CO₂, 2.416 mg H₂O. — a) 2.785 mg Sbst.: 0.294 ccm N₂ (15°, 722 mm). — b) 5.445 mg Sbst.: 0.5812 ccm N₂ (15°, 722 mm).

C₁₄H₁₀O₂N₂. Ber. C 70.6, H 4.2, N 11.8. Gef. C 70.8, H 4.4, a) N 11.9, b) N 12.0.

Das Benzoylderivat ist in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer bzw. unlöslich; es löst sich leicht in verd. Natronlauge. Seine alkalische Lösung gibt mit Kaliumferricyanid keine Rotfärbung.

Durch weitere Benzoylierung wird es glatt übergeführt in das: b) alkaliunlösliche Dibenzoylderivat. Dieses entsteht auch aus dem Natriumsalz des Pyrimidoxyls bei Anwendung eines Überschusses von Benzoylchlorid. Das amorphe Reaktionsprodukt wird beim öfteren Durchkneten mit verd. Alkali körnig. Nach dem sorgfältigen Auswaschen mit Wasser kann es aus Alkohol oder aus Xylol umkrystallisiert werden. Zugespitzte weiße Nadeln, Schmp. 172—173°.

5.676 mg Sbst.: 15.400 mg CO₂, 2.307 mg H₂O. — 4.021 mg Sbst.: 0.300 ccm N₂ (16°, 723 mm).

C₂₁H₁₄O₃N₂. Ber. C 73.7, H 4.1, N 8.2. Gef. C 74.0, H 4.5, N 8.4.

Die beiden Benzoylgruppen sind nicht gleichwertig; während das Dibenzoylderivat durch Natriumalkoholat schon in der Kälte rasch in das Monobenzoylderivat unter Abspaltung von Benzoesäure übergeführt wird, wird das Monobenzoylderivat selbst bei stundenlangem Kochen mit alkoholischem Natrium nicht angegriffen. Erst beim Erhitzen im Einschußrohr auf etwa 140—160° wird auch die zweite Benzoylgruppe wieder abgespalten unter Rückbildung des Ausgangssalzes (Farbreaktion mit Kaliumferricyanid).

c) Alkaliunlösliches Monobenzoylderivat: Ganz anders verläuft die Benzoylierung in Pyridin-Lösung; sie führt zu dem isomeren alkaliunlöslichen Monobenzoylderivat. Zu 1 g Pyrimidoxyl-Natrium, in 10 ccm trocknen Pyridin suspendiert, wurden langsam 2 g Benzoylchlorid gegeben. Sobald die Hauptreaktion vorüber, erwärmt man noch schwach und läßt einige Stunden stehen. Beim Hinzufügen von 50 ccm Wasser erhält man das krystallisierte Rohprodukt. Aus sehr wenig Alkohol weiße büschelförmige Nadeln. Schmp. 130°.

6.607 mg Sbst.: 17.170 mg CO₂, 2.605 mg H₂O.

C₁₄H₁₀O₂N₂. Ber. C 70.6, H 4.2. Gef. C 70.9, H 4.4.

Das Produkt ist in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich; unlöslich in Alkali; löslich in Salzsäure. Die Benzoylgruppe wird schon unter sehr gelinden Bedingungen wieder abgespalten. (Rückbildung des Ausgangsnatriumsalzes.) Durch Behandeln mit viel Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann erhält man das Dibenzoylderivat (Schmp. 172—173°) in schlechter Ausbeute.

Salze des Pyrindoxyls.

Salzsaures Salz: 2 g Pyrindoxyl-Natrium werden in möglichst wenig Wasser gelöst, mit konz. Salzsäure bis zur kongosauren Reaktion versetzt und die Lösung zur Trockne verdampft. Das staubfein gepulverte Gemisch von salzsaurem Pyrindoxyl und NaCl wird im Soxhlet-Apparat einer etwa 1-tägigen Extraktion mit absol. Alkohol unterworfen, bis der Rückstand in alkalischer Lösung keine Rotfärbung mit Kaliumferricyanid mehr zeigt. Ausbeute: 1.6 g rund 65 %. Das in unregelmäßigen weißen Plättchen erhaltene Produkt läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren. Schmp. 243° unt. Zers. (ab 230° Dunkelfärbung).

7.683 mg Sbst.: 13.980 mg CO₂, 3.050 mg H₂O. — 4.088 mg Sbst.: 0.6105 ccm N₂ (17°, 721 mm).

C₇H₇ON₂Cl. Ber. C 49.5, H 4.1, N 16.5. Gef. C 49.6, H 4.4, N 16.7.

Löslichkeit: Sehr leicht löslich in Wasser; schwer löslich in Alkohol. Das salzsaure Salz zeigt, mit Alkali und Kaliumferricyanid versetzt, die intensive Farbreaktion. Die Gewinnung des freien Indoxyls aus dem salzsauren Salz ist in Angriff genommen.

Pikrat: Am besten aus dem salzsauren Salz mit wäßriger Pikrinsäure; aus Wasser hellgelbe prismatische Nadeln: Zersetzungspunkt 207—208°.

3.796 mg Sbst.: 0.6693 ccm N₂ (18°, 720 mm). — 2.786 mg Sbst.: 0.4929 ccm N₂ (17°, 717 mm).

C₁₈H₉O₈N₅. Ber. N 19.3. Gef. 19.6, 19.6.

Das Pikrat gibt bei Zugabe von Natronlauge eine tiefdunkelbraunrote Farbe.

Außer dem Natriumsalz bildet das Indoxylderivat mit einer Reihe von anderen Metallen Verbindungen, so mit Ba, Cu, Pb, Co, Ni und anderen. Besonders interessant verspricht die Kupferverbindung zu werden, weil sie nach Entfernung des Kupfers mit Schwefelwasserstoff in eine isomere Reihe führt. Die Versuche hierüber sind noch nicht abgeschlossen.

Farbstoffdarstellung: 4 g Pyrindoxyl-Natrium werden in 250 ccm Wasser gelöst und langsam unter Rühren mit 20 ccm einer 40-proz. Kaliumferricyanid-Lösung versetzt. Nach kurzem Stehen säuert man mit verd. Essigsäure an. Der abgesaugte rohe Farbstoff wird zur Reinigung wiederholt aus Amoniak und Essigsäure umgefällt und getrocknet. Ausbeute: bis zu 80 %.

Zur Analyse wurde der wiederholt umgefällte, amorphe, sehr schwer verbrennliche Farbstoff bei 150° im Vakuum getrocknet.

6.008 mg Sbst.: 13.890 mg CO₂, 2.295 mg H₂O. — 5.064 mg Sbst.: 11.668 mg CO₂, 1.852 mg H₂O. — 4.267 mg Sbst.: 0.779 ccm N₂ (16°, 724 mm). — 3.832 mg Sbst.: 0.717 ccm N₂ (16°, 719 mm).

C₁₄H₈O₂N₄. Ber. C 63.6, H 3.0, N 21.2. Gef. C 63.1, 62.9, H 4.2, 4.1, N 20.6, 20.9.

Der Farbstoff löst sich mit rotvioletter Farbe leicht in Ammoniak, Natronlauge, Soda, in Mineralsäuren, in starker (etwa 50-proz.) Essigsäure. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist er unlöslich; etwas löst er sich in der Hitze in Pyridin, Chinolin, Alkohol, Amylalkohol, Anilin und Nitrobenzol; aus keinem dieser Lösungsmittel konnte er bis jetzt krystallisiert erhalten werden; bei längerem Kochen mit Alkohol oder Pyridin wird er verändert. Die Lösung des Farbstoffes zeigt einen starken Absorptionsstreifen im Grün vom λ 480—540 mm. Erhitzen in alkalischer oder saurer Lösung verändert den Farbstoff nicht. Bei etwa 2-stdg. Erhitzen oder 4-wöchigem Stehen in alkalischer Lösung wird der Farbstoff zerstört. In saurer Lösung ist er wesentlich beständiger.

Verküpfung: Durch Hydrosulfit wird die rotviolette Alkalilösung rasch in eine gelbe Küpe verwandelt, die die typische rote „Blume“ zeigt. Die Verküpfungsbedingungen sind jedoch nur schwer einzuhalten; äußerst leicht erfolgt eine weitergehende Reduktion über die Indigweiß-Stufe hinaus

wahrscheinlich bis zum entsprechenden Indileucin-Derivat; eine Rückverwandlung durch den Luft-Sauerstoff gelingt dann nicht mehr. Glatt verläuft die Verküpfung dagegen mit Zinkstaub: 0.1 g Farbstoff werden in 10 ccm 5-proz. Natronlauge gelöst, im Wasserbad auf etwa 40° angewärmt und 0.7 g Zinkstaub in kleinen Portionen zugesetzt. Die Farbstofflösung wird allmählich hellgelb, wobei eine intensiv grün gefärbte Zwischenstufe durchschritten wird. Durch Schütteln mit Luft wird der Farbstoff zurück-erhalten. Durch Ansäuern der alkalischen Küpe mit Essigsäure in indifferentem Gas erhält man das entspr. Indigweiß in Form von gelben amorphen Flocken, worüber später berichtet werden soll.

Färbeversuche: Der Farbstoff zieht auf mit Tannin-Brechweinstein gebeizte Baumwolle in Form eines himbeerroten Tones auf, der sehr lichtecht ist; jedoch ist die Verwandtschaft zur Faser so gering, daß er schon durch sehr verdünnte Seifenlösung wieder entfernt wird. Ausfärbungen aus der Zinkstaubküpe waren etwas waschechter, doch genügen auch sie kaum den Anforderungen der Technik.

In der Absicht, ein kristallisiertes Derivat des Farbstoffes zu gewinnen, wurde er zu benzoylieren versucht; dabei wurde einmal ein bei 225—232° schmelzendes, in rein weißen Nadeln kristallisierendes Benzoylderivat erhalten, das durch Verseifen den roten Farbstoff zurücklieferte. Leider war der Versuch nicht reproduzierbar, sodaß nähere Angaben über dieses interessante Derivat nicht gemacht werden können.

Die Überführung des Pyrindoxyl-Natriums in den Farbstoff gelingt auch mit anderen Oxydationsmitteln, z. B. Brom, Kaliumpermanganat, Ferrichlorid; dagegen verläuft die Oxydation durch den Luft-Sauerstoff nicht glatt. Sie führt zu einem in gelben Nadeln kristallisierenden Natriumsalz, das schon zwei Indoxylreste enthält.

274. A. Windaus, A. Bohne und A. Schwieger: Über Digitalinum verum (II).

[Aus d. Allgem. chem. Univ.-Laborat. Göttingen.]

(Eingegangen am 19. Juli 1924.)

Das Digitalinum verum ist bisher das einzige rein dargestellte, glykosidische Herzgift aus dem Samen von Digitalis purpurea. Kiliani¹⁾ hat ihm die Formel $C_{35}H_{56}O_{14}$ (oder $C_{36}H_{58}O_{14}$) erteilt und es in Digitaligenin, Glykose und Digitalose zerlegt. Für die Spaltung bevorzugt er die folgende Gleichung: $C_{35}H_{56}O_{14} = C_{22}H_{30}O_3 + C_6H_{12}O_6 + C_7H_{14}O_5$.

Wie wir vor einem Jahre gezeigt haben²⁾, besitzt das Digitaligenin die Formel $C_{24}H_{32}O_3$, es ist ein dreifach ungesättigtes Monooxy-lacton und enthält eine sekundäre Alkoholgruppe. Seitdem haben wir uns mit der Untersuchung von Digitalinum verum selbst beschäftigt und zunächst versucht, die Formel einwandfrei festzustellen.

Einen Anhaltspunkt für die Ermittlung der Molekulargröße liefert der Umstand, daß das Digitalinum verum (ebenso wie Cymar³⁾) Methoxyl enthält, und zwar berechnet sich aus dem Methoxyl-Gehalt des Glykosids ein Mindest-Molekulargewicht von 700. Eine Molekulargewichts-Bestimmung in Eisessig als Lösungsmittel ergab den Wert 716. Einen weiteren Hinweis für

¹⁾ B. 31, 2461 [1898].

²⁾ Windaus u. Bandte, B. 56, 2004 [1923].

³⁾ B. 48, 991 [1915].