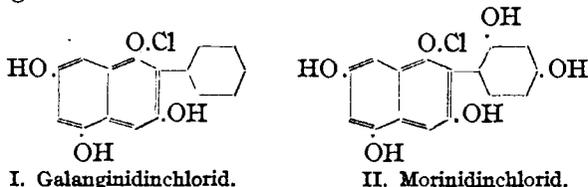


379. Richard Willstätter und Otto Th. Schmidt: **Synthese neuer Anthocyandine.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 9. Oktober 1924.)

Die zuerst an den Beispielen des Pelargonidins und Cyanidins¹⁾ ausgeführte Synthese von Anthocyandinen dehnen wir durch Addition weiterer Aryl-magnesiumhalogenide an Trimethoxy-cumarin auf neue Phenyl-benzopyrylium-Verbindungen aus. Die Vereinigung mit Brom-benzol führt zum niedrigeren Sauerstoff-Homologen des Pelargonidins, dem 2-Phenyl-3.5.7-trioxy-benzopyryliumchlorid (I), die Reaktion mit Jod-resorcin-dimethyläther ergibt das Isomere des Cyanidins mit Metastellung der Hydroxylgruppen, das 2-Resorcyl- oder -[2'.4'-Dioxy-phenyl]-3.5.7-trioxy-benzopyryliumchlorid (II). Nach der Beziehung zu den Flavonol-Farbstoffen Galangin und Morin erscheint es zweckmäßig, diese Pyrylium-Verbindungen als Galanginidin²⁾ und Morinidin zu bezeichnen und ihren noch unbekanntem Glykosiden die Namen Galanginin und Morinin vorzubehalten.



Die Beschreibung der beiden aus natürlichem Vorkommen noch nicht bekannten anthocyanidin-artigen Farbstoffe soll die Abhängigkeit der Farbe und der Reaktionen von der Substitution durch Hydroxylgruppen vollständiger erkennen lassen. Das Isomere des Cyanidins ist in den Farberscheinungen viel mehr dem sauerstoff-ärmeren Pelargonidin als dem Cyanidin ähnlich. Der Eintritt eines Hydroxyls in die Metastellung zur Hydroxylgruppe des Pelargonidins hat also viel geringeren Einfluß als die Substitution durch das zweite Hydroxyl in Orthostellung. Das sauerstoff-ärmere Galanginidin ist nicht mehr rot, sondern in wäßrig-saurer Lösung scharlachgelb, in alkohol. Lösung orangefarbig. Die schöne Farbe der Anthocyane wird also von der Substitution des Phenylrestes durch mindestens ein Hydroxyl bedingt. Wesentlich unterscheidet sich das Galanginidin von den anderen Anthocyanidinen durch das Fehlen des blauen (oder violetten) Alkalifarbsalzes: die violette amyalkohol. Lösung der Farbbase, des Oxonium-Betains, gibt mit Natriumcarbonat oder Natronlauge keinen Farbumschlag in Blau und gibt die Substanz nicht an das Alkali ab. Man könnte dieses Verhalten so deuten, daß abweichend von der durch Willstätter und A. E. Everest³⁾

¹⁾ vergl. voranstehende Abhandlung.

²⁾ D. D. Pratt und R. Robinson, Soc. **125**, 188, und zwar 191, bezeichnen den von ihnen beschriebenen Trimethyläther des 2-Phenyl-3.5.7-trioxy-benzopyryliumchlorids als Galangidin-trimethyläther. Die Bezeichnung Galanginidin wird aber wohl wegen der Analogie zu den bekannten Anthocyanidinen und mit Rücksicht auf die Namenbildung der zugehörigen Anthocyane den Vorzug verdienen.

³⁾ A. **401**, 189, und zwar 201 [1913].

gegebenen Erklärung die blauen Alkaliverbindungen der Anthocyane im Phenylkern chinoid konstituiert seien, wie es E. M. Heilbron⁴⁾ annimmt. Allein gegen diese Annahme und gegen die von H. Th. Bucherer⁵⁾ vorgezogene im Phenylrest chinoide Formulierung der Anthocyane sprechen die analogen Farberscheinungen bei gewissen Methyläthern (Malvidin und Önidin), die nicht in solchen chinoiden Formeln möglich sind.

Anthocyane des Galanginidins und Morinidins sind noch nicht bekannt, aber es ist wohl möglich, daß sich etwa in scharlachroten Blüten oder Früchten Glykoside des Morinidins auffinden lassen. Unsere Synthese und die im Folgenden gegebene genaue Beschreibung soll die Auffindung und Identifizierung der Farbstoffe erleichtern. Die bisher untersuchten Anthocyane leiten sich bekanntlich von den drei Grundstoffen Pelargonidin, Cyanidin und Delphinidin ab. Aber unsere Untersuchung der Blüten-, Beeren- und Wurzelfarbstoffe ist ein Torso; die größer angelegte Arbeit ist nämlich durch den Kriegsausbruch unterbrochen und dann mit weitgehender Einschränkung unvollkommen zu Ende geführt worden.

Die Veröffentlichung dieser und der voranstehenden, vor einigen Jahren geschriebenen Mitteilung wurde dadurch veranlaßt, daß Hr. Prof. R. Robinson (Manchester) uns auf der Innsbrucker Naturforscher-Versammlung mitteilte, er habe seine so erfolgreich begonnenen Synthesen von Benzopyryliumsalzen⁶⁾ auf die Derivate des Phloroglucin-aldehyds, die Anthocyanidine, ausgedehnt und auch schon eine größere Anzahl derselben aufgebaut. Die Synthesen von R. Robinson und seinen Schülern und die unsrigen ergänzen einander: denn die Methode unserer englischen Kollegen ist die Kondensation von Oxy-benzaldehyden mit Verbindungen, welche die Gruppe $-\text{CO}\cdot\text{CH}_2-$ enthalten. Dieser Weg, der eine der beiden von H. Decker und Th. v. Fellenberg⁷⁾ beschrieben, war zuerst, schon im Jahre 1907, von W. H. Perkin und R. Robinson⁸⁾ angebahnt worden.

Beschreibung der Versuche.

Trimethoxy-cumarin mit 4-Jod-resorcin-dimethyläther.

Die Jodverbindung, nach H. Kauffmann und F. Kieser⁹⁾ aus Resorcin-dimethyläther in alkohol. Lösung mit Jod und Quecksilberoxyd gewonnen, war erst nach wiederholtem Umkrystallisieren aus niedrigsiedendem Petroläther von Quecksilberjodid frei. Sie reagierte mit aktiviertem Magnesium heftig. 3 g Jod-resorcin-dimethyläther wurden in 9 ccm Äther gelöst und mit 0.9 g Magnesium versetzt. Die sofort einsetzende Reaktion dauerte etwa 10 Min., sie wurde durch kurzes Erwärmen zu Ende geführt. Dann dekantierten wir die Lösung der Magnesiumverbindung vom Metall,

⁴⁾ Journ. soc. chem. Ind. **43**, 89 [1924], zitiert nach C. **1924**, II 59.

⁵⁾ H. Th. Bucherer, Lehrbuch der Farbenchemie, II. Aufl. (1921), S. 546.

⁶⁾ D. D. Pratt und R. Robinson, Eine Synthese von Pyryliumsalzen des Anthocyanidin-Typus, I. Teil, Soc. **121**, 1577 [1922]; dieselben, II. Teil, Soc. **123**, 745 [1923]; dieselben, III. Teil, Soc. **125**, 188 [1924]; dieselben und P. L. Williams, IV. Teil, Soc. **125**, 199 [1924]. In der III. Abhandlung ist bereits die Synthese des Pelargonidins angeführt. Ferner R. Robinson, H. C. Crabtree, Ch. K. Das, W. Lawson, R. W. Lunt, B. H. Roberts und P. N. Williams, Einige Derivate des Benzopyryliums, Soc. **125**, 207 [1924]; L. R. Ridgway und R. Robinson, Einige Benzopyryliumsalze, Soc. **125**, 214 [1924].

⁷⁾ A. **356**, 281 [1907] und **364**, 1 [1908].

⁸⁾ P. Ch. S. **23**, 149 [1907]. ⁹⁾ B. **45**, 2333 [1912].

verdünnten sie mit 20 ccm Äther und trugen sie in Anteilen, jedesmal unter längerem Schütteln, in die Lösung von 0.9 g Trimethoxy-cumarin in 180 ccm Benzol ein. Die Flüssigkeit wurde gelb, dann orangerot und schied gelbe Flocken einer Magnesiumverbindung ab. Das Zwischenprodukt zerlegten wir durch Schütteln mit 40 ccm 20-proz. Salzsäure, die schließlich mit leuchtend roten, krystallinen Flocken erfüllt war. Dieses Farbsalz enthielt ziemlich viel von einem dunkelfarbigem, sehr schwer löslichen, ebenfalls krystallinen Nebenprodukt, das beim Auflösen in warmer 0.5-proz. Salzsäure zurückblieb. Das Filtrat schied beim Versetzen mit konz. Salzsäure und Abkühlen den Pentamethyläther in voluminösen Flocken langer, meist haarförmig gebogener Nadeln ab, die in mikroskopischer Durchsicht bläulichrote Farbe zeigten. Die Ausbeute betrug 0.8 g, d. i. mehr als die Hälfte der Theorie.

Das Salz verlor im Exsiccator Wasser und vermehrte dann an der Luft sein Gewicht (0.0326 g auf 0.1831 g) um 18%, entsprechend der Aufnahme von 4 H₂O. Die Analysenwerte waren unscharf. Die Methoxyl-Bestimmung ergab bei Gegenwart von Phenol viel zu niedrige Zahlen, nur bei Zusatz von Essigsäure-anhydrid einen wenigstens annähernd richtigen Wert.

0.2345 g exsiccator-trockne Sbst.: 0.4631 g AgJ (nach Zeisel). — 0.1288 g Sbst.: 0.0534 g AgCl.

C₂₀H₂₁O₆Cl. Ber. 5 OCH₃ 39.5, Cl 9.03. Gef. OCH₃ 36.2, Cl 10.26.

Das Salz des Morinidinäthers löst sich in 1/2-proz. Salzsäure mit etwas gelbstichig tieferer Farbe, nicht violett tingierend, in Alkohol sehr ähnlich, aber mit schwachem violettem Tingieren. Die Farbe der alkohol. Lösung ist auch ohne Säurezusatz tagelang beständig. Dagegen wird das Salz von Wasser zersetzt; die Farbe verblaßt, die trübe Flüssigkeit scheidet farblose Flöckchen der Pseudobase ab. Mit Natronlauge gibt diese eine beständige citronengelbe Lösung, die mit Säure wieder Farbsalz zurückbildet.

Morinidinchlorid, C₁₅H₁₁O₆Cl.

Zur Entmethylierung erhitzen wir 0.4 g Methyläthersalz mit einer zur Lösung ausreichenden Menge Phenol (1 g) und 15 ccm Jodwasserstoffsäure (D. 1.7) unter fortwährendem Schütteln 30 Min. lang im Bade auf 135—140°; dann verdünnten wir die Flüssigkeit mit 15 ccm heißem Wasser. Bei langsamem Erkalten schied sich ein flockiger, brauner Niederschlag ab, der mit einem Gemisch von Petroläther und Äther, dann mit reinem Äther gewaschen wurde. Die Ausbeute an reinem Jodid betrug 0.25 g. Es bestand aus braunroten, langen, öfters gekrümmten, spießförmigen Krystallen. Das in chlorwasserstoffhaltiger alkohol. Lösung mit gefällttem Chlorsilber gewonnene salzsaure Salz krystallisierte je nach den Bedingungen in verschiedenen Hydraten.

1. Aus heißer 7-proz. wäßriger Salzsäure schieden sich, und zwar einheitlich bei raschem Abkühlen, eisenhydroxyd-ähnliche Flocken aus, die sich im Laufe einiger Stunden in Aggregate sehr kleiner, gerader Nadelchen von rotbrauner Farbe verwandelten. Das lufttrockne Präparat gab schon im Exsiccator 1/2 H₂O ab und erlitt im Hochvakuum bei 105° nur einen kleinen Gewichtsverlust, dann nahm es an der Luft 2 H₂O auf. Die an der Luft wieder konstante Substanz diente zur Analyse; nach dem etwas zu niedrigen Chlor-Gehalt dürfte bei 105° Chlorwasserstoff verloren worden sein.

0.1380 g Sbst. (luft-tr.) verl. im Exsiccator 0.0101 g, d. i. 7.32%, sodann bei 105° im Hochvak. 0.0022 g, d. i. 1.59%. — 0.1108 g Sbst. (hochvak.-tr.) nahmen a. d. Luft auf 0.0115 g, d. i. 10.38%, ber. für C₁₅H₁₁O₆Cl 11.17% = 2 H₂O.

0.0894 g Sbst. (wieder luft-konst.): 0.1657 g CO₂, 0.0302 g H₂O. — 18.745 mg Sbst.: 6.820 mg AgCl.

C₁₅H₁₁O₆Cl + 2 H₂O. Ber. C 50.20, H 4.22, Cl 9.89. Gef. C 50.55, H 3.78, Cl 9.00.

2. Wenn die chlorwasserstoff-haltige alkohol. Lösung des Farbsalzes mit 10-proz. wäßriger Salzsäure versetzt und der Alkohol zum größten Teil verdampft wurde, schied sich das Morinidin in garbenähnlich vereinigten, langen und derben, abgeschrägten Prismen von hellrotbrauner Farbe ab, anscheinend als Hydrat mit 3 H₂O.

21.480 mg Sbst. (luft-tr.): 37.735 mg CO₂, 9.820 mg H₂O.

C₁₅H₁₁O₆Cl + 3 H₂O. Ber. C 47.80, H 4.55. Gef. C 47.91, H 5.11.

3. Wurde der Alkohol vollständig abgedampft und die Chlorwasserstoffsäure stärker konzentriert, so bedeckte sich die Flüssigkeit mit einer Krystallhaut, die aus feinen, teils geraden, teils gebogenen Nadelchen von violettstichig brauner Farbe bestand. Hier lag ein Hydrat mit 1 Mol. H₂O vor, welches das Wasser schon im Exsiccator verlor.

0.1217 g Sbst. (luft-tr.) verloren im Exsiccator 0.0062 g. — 19.520 mg Sbst. (luft-tr.): 7.820 mg AgCl.

C₁₅H₁₁O₆Cl + H₂O. Ber. H₂O 5.29, Cl 10.41. Gef. H₂O 5.09, Cl 9.91.

Bei 105° im Hochvakuum wurde ein Teil des Chlorwasserstoffs, fast die Hälfte (5.5%), verloren; die Substanz nahm dann an der Luft wieder 1 H₂O auf (5.4%) und ergab bei der Analyse Zahlen (C 55.05, H 4.54, Cl 6.01), die für das chlor-ärmere Hydrat annähernd stimmten.

Morinidin ist in 0.1-proz. Salzsäure auch in der Hitze sehr wenig löslich, in 1-proz. heiß beträchtlich, kalt außerordentlich schwer, in 7-proz. heiß noch leichter und auch reichlicher als Cyanidin und Pelargonidin. In der Kälte wird aber auch die 7-proz. Säure nicht angefärbt. Dagegen löst sich Morinidin in 0.5-proz. alkohol. Chlorwasserstoff sehr leicht.

Die Farbe des Morinidins in 0.1-proz. wäßriger Salzsäure ist pfirsichblütenrot, viel blautichiger, anscheinend infolge hydrolytischer Dissoziation, als in konzentrierteren Säuren. In 1- und 7-proz. Salzsäure ist Morinidin scharlachrot, viel mehr gelbstichig, weniger blau als das isomere Cyanidin, es ist also in diesen Lösungen (aber nicht in 0.1-proz. Salzsäure) viel ähnlicher dem hydroxyl-ärmeren Pelargonidin. Indessen tingiert sogar die salzsaure Lösung des Pelargonidins noch etwas mehr bläulich als die von Morinidin.

Auf reichlichen Zusatz von Alkohol wird die Lösung des Morinidins in 1-proz. Salzsäure weit blautichiger rot, ganz ähnlich der entsprechenden alkohol-haltigen Cyanidin-Lösung und etwas blautichiger als Pelargonidin unter gleichen Bedingungen. In den Lösungen in 7-proz. Salzsäure ist die Farbänderung auf reichlichen Zusatz von Alkohol am größten bei Cyanidin. Morinidin und Pelargonidin, in diesem Falle einander sehr ähnlich, sind hier entschieden viel weniger blautichig als in der mit Alkohol versetzten 1-proz. Salzsäure und als Cyanidin unter gleichen Umständen. Die Farbe des Morinidins in 0.5% Chlorwasserstoff enthaltendem Alkohol ist ähnlich wie die des Pelargonidins, schön bläulich rot, während Cyanidin in demselben Lösungsmittel noch weit mehr blautichig, violett-rot tingierend ist.

Sodalösung (1-proz.) nimmt Morinidin mit violettblauer bis blauvioletter, enzian-ähnlicher Farbe auf, während Cyanidin reines Blau gibt. Aus der beim Ausschütteln der salzsauren Lösung quantitativ gebildeten Amylalkohol-Lösung, die nach Anschütteln mit Natriumacetat permanganatfarbig ist, geht das Morinidin auch in Sodalösung enzianfarbig über.

Die durch 15 Min. langes Erwärmen entfärbte Lösung des Morinidins in verd. Alkohol bildete beim Erhitzen mit Salzsäure nur noch einen kleinen

Teil des Farbsalzes zurück; die Pseudobase unterliegt also weiterer Veränderung, und zwar leichter als die des Cyanidins¹⁰⁾.

Mit Eisenchlorid gibt das Morinidin zum Unterschied von Cyanidin keine Farbreaktion.

Galanginidinchlorid, $C_{15}H_{11}O_4Cl$.

Die aus 3 g Brom-benzol gewonnene Magnesiumverbindung wurde in die Lösung von 1.5 g Trimethoxy-cumarin in 300 ccm Benzol eingetragen, und das sogleich in gelben Flocken abgeschiedene Additionsprodukt durch Schütteln mit 50 ccm 20-proz. Salzsäure in leuchtend rotes Farbsalz verwandelt. Das Rohprodukt war krystallinisch und ließ sich durch Auflösen in warmer 1-proz. Salzsäure und Versetzen mit konz. Salzsäure umkrystallisieren. So erhielten wir schöne lange, gelbrote Prismen (1.3 g), die im Exsiccator unter Abgabe von Wasser (13.3%) Purpurfarbe annahmen. Das Methyläthersalz ist in 1-proz. Salzsäure kalt ziemlich leicht, heiß leicht löslich, weniger löslich in konzentrierterer Säure, leicht in Alkohol. Die Farbe der sauren Lösung ist intensiv rot ohne blaues Tingieren, verdünnt gelbrot.

Dieses Zwischenprodukt wies annähernd den Halogen-Gehalt eines Dichlorhydrats auf (gef. 17.8, 17.8, ber. für $C_{15}H_{11}O_4Cl_2$ 19.2), der Methoxyl-Gehalt wurde bei der Bestimmung nach Zeisel stets zu niedrig gefunden (z. B. gef. 21.7, statt ber. 25.2 für die angegebene Formel).

Durch Hydrolyse mit Jodwasserstoffsäure gewannen wir das Galanginidin-jodid, das gerade abgeschnittene Prismen von rotbrauner Farbe bildete. Es löst sich in Wasser nur spurenweise, gibt aber beim Erwärmen eine hellorangefarbene Lösung, die sich beim Erkalten unter Aufhellung milchig trübt. Das abgeschiedene Carbinol liefert mit Salzsäure schon in der Kälte wieder Farbsalz.

Das aus dem Jodid mit Chlorsilber erhaltene Galanginidinchlorid läßt sich durch Auflösen in chlorwasserstoff-haltigem Alkohol, Versetzen mit wäßriger Säure und Verjagen des Alkohols umkrystallisieren. Es bildet lange Prismen von leuchtend roter Farbe. In Alkohol ist das Salz mit orange-roter Farbe leicht löslich und sogar auch in Chloroform beträchtlich. Die himbeerrote Lösung in diesem entfärbt sich durch Umwandlung zur Pseudobase. Wird die amylalkohol. Lösung, die tief rot ist, mit Natriumacetat oder Soda geschüttelt, so schlägt die Farbe in Violett um. Diese Lösung der Farbbase gibt zum Unterschied von Pelargonidin und anderen Anthocyanidinen an überschüssige Soda keinen Farbstoff ab. Auch beim Eintragen der salzsauren Lösung des Galanginidins in überschüssige Soda entsteht eine farblose Flüssigkeit, die mit mehr Alkali hellgelb wird.

Die Farbe des Galanginidins in 0.5-proz. alkoholischer Chlorwasserstoffsäure sticht ab von der entsprechenden Pelargonidin-Lösung, da sie gar nicht bläulich ist; diese Lösung ist scharlachfarbig, ähnlich wie Pelargonidin in wäßriger Säure, aber noch weniger rot. 1-proz. wäßrige Salzsäure wird von Galanginidin in der Kälte beträchtlich angefärbt, viel mehr in der Wärme. Die Farbe ist scharlachgelb, noch weniger rot als in Alkohol. Die wäßrige und die alkohol. Lösung des Chlorids sind aber weniger voneinander verschieden als z. B. bei Pelargonidin.

Auch das Galanginidinchlorid bildet verschiedene Hydrate; für eines mit 4 H_2O stimmt die Analyse luft-trockner großer Prismen.

¹⁰⁾ vergl. R. Willstätter und A. E. Everest, A. 401, und zwar 230 [1913].

18.305 mg Sbst. (luft-tr.): 33.485 mg CO₂, 8.915 mg H₂O.

C₁₆H₁₁O₄Cl + 4 H₂O. Ber. C 49.64, H 5.27. Gef. C 49.89, H 5.45.

Ein durch Umscheiden erhaltenes mikrokristallines Präparat scheint ein Dihydrat zu sein; 1 Mol. H₂O wurde im Exsiccator, ein zweites im Hochvakuum bei 105° abgegeben. Danach nahm die Substanz an der Luft weniger als 1% Wasser auf; leider ist die Elementaranalyse ungenau ausgefallen.

0.04727 g Sbst. (luft-tr.) verloren im Exsiccator 0.00209 g.

C₁₆H₁₁O₄Cl + 2 H₂O. Ber. 1 H₂O 5.52. Gef. H₂O 4.43.

0.0425 g Sbst. (exsiccator-trocken) verloren bei 105° 0.00212 g.

C₁₆H₁₁O₄Cl + H₂O. Ber. H₂O 5.84. Gef. H₂O 4.98.

19.800 mg Sbst. (getr.): 44.525 mg CO₂, 8.515 mg H₂O.

C₁₆H₁₁O₄Cl. Ber. C 61.95, H 3.82. Gef. C 61.33, H 4.81.

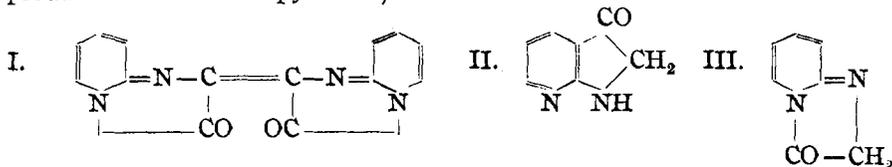
380. H. Finger und F. Kraft:

Über indigoide Farbstoffe in der Pyridin-Reihe.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 10. Oktober 1924.)

In seiner im Heft 8 dieser Berichte erschienenen Arbeit „Über eine neue Klasse indigoider Farbstoffe“¹⁾ gibt Hr. Reindel der Auffassung Ausdruck, daß der aus α -Amino-pyridin und Chlor-essigsäure erhaltene rote, indigoide Farbstoff sich von einem Pyridinol ableite. Auf die Möglichkeit, den auch von uns schon vor einiger Zeit erhaltenen Farbstoff als ein dem Glyoxalinrot Ruhemanns²⁾ verwandtes Produkt anzusprechen (I), ist von dem einen von uns gelegentlich eines Vortrages des Hrn. Reindel auf einer Tagung der südwestdeutschen Hochschul-Dozenten für Chemie³⁾ zuerst hingewiesen worden. Die Zwischenprodukte würden sonach nicht Derivate des Pyridinols, sondern des Pyrimidazols darstellen (II, III). Wir sind auch heute noch der Ansicht, daß die Auffassung vorzuziehen ist, nach welcher ein Ringschluß nicht nach der β -Stellung des Pyridin-Kerns, sondern nach dem Ring-Stickstoff zu stattgefunden hat. Analogien bieten die bekannten Löfflerschen Arbeiten über die Coniceine sowie die von Tschitschibabin letzthin beschriebenen Kondensationsprodukte des α -Amino-pyridins⁴⁾.



Mit dem Glyoxalinrot zeigt der Farbstoff nach vorläufiger Untersuchung in schwach alkalischer Lösung spektroskopisch eine weitgehende Ähnlichkeit (λ max Glyoxalinrot = 510 μ , λ max Farbstoff = 515 μ); genauere Aufnahmen der Absorptionskurven werden vorgenommen. Die Reindelsche

¹⁾ B. 57, 1381 [1924].

²⁾ Notiz: Glyoxalinrot läßt sich aus Phenyl-glyoxalidon durch Oxydation mit Eisenchlorid bequemer als nach dem Ruhemannschen Verfahren herstellen. Ruhemann bevorzugt die amidin-isomere Formel.

³⁾ Würzburg, 26. April 1924. ⁴⁾ B. 57, 1168 [1924].