

1 g des Rohproduktes wurde mit Wasser ausgekocht, nach dem Erkalten die Mutterlauge abgossen, der Rückstand in Essigsäure gelöst und mit Wasser die Substanz ausgefällt, wobei hellgelbe Flocken erhalten wurden

Reduktionsvermögen vor der Hydrolyse: 0.1986 g Sbst.: 6.78 ccm n_{10} -KMnO₄ = 10.87 % Glykose.

Optische Bestimmungen:

$$[\alpha]_D^{20} = -0.96^\circ \times 11.9852 / 0.4990 \times 0.8148 = -28.3^\circ \text{ in Alkohol,}$$

$$[\alpha]_D^{22} = -0.80^\circ \times 18.2028 / 1.481 \times 0.3448 = -28.5^\circ \text{ in Chloroform.}$$

Verseift man die Substanz (4 g) in Chloroform-Lösung mit Natriummethylat, wie beim Quercitrin-acetat beschrieben, so gewinnt man nach dem Eindampfen kein schwerlösliches Produkt; deshalb wurde der mit Wasser aufgenommene Rückstand mit 5-proz. Salzsäure auf dem Wasserbade hydrolysiert, wobei nach 1.5 Stdn. das gebildete Quercetin sich völlig ausschied. Erhalten 1 g Quercetin, statt der theoretischen Menge von 1.6 g.

Zum Vergleich wurde aus 5 g Quercitrin die durch Hydrolyse erhältliche Menge Quercetin bestimmt. Erhalten 3.4 g statt 3.37 g der theoretischen Menge.

Spaltung des Quercetin-glykosid-acetats mit Eisessig-Bromwasserstoff: Bildung von Tetraacetyl-quercetin.

4 g Substanz wurden in 15 ccm Chloroform gelöst, mit 15 ccm Eisessig-Bromwasserstoff versetzt und 6 Stdn. stehen gelassen; dabei beginnt schon die Ausscheidung des Tetraacetyl-quercetins. Die Aufarbeitung ist ähnlich, wie oben bei der Darstellung des Tetraacetyl-quercetins beschrieben. Ausbeute 1.7 g statt der theoretischen Menge von 2.5 g.

391. Erik Troell:

Über einige β -disubstituierte Chlorhydrinsäuren.

(Eingegangen am 26. Oktober 1928.)

Zur Darstellung von Chlorhydrinsäuren gibt es verschiedene Methoden. Eine von diesen ist die Addition von Chlorwasserstoff an eine Glycidsäure. Das Ziel vorliegender Arbeit war ursprünglich, durch Addition von Chlorwasserstoff an einige β -disubstituierte Glycidsäuren entsprechende Chlorhydrinsäuren darzustellen und sie zu untersuchen.

G. Darzens¹⁾ und ungefähr gleichzeitig L. Claisen²⁾ haben Methoden zur Herstellung von β -disubstituierten Glycidsäure-estern angegeben. Durch Kondensation von Monochlor-essigsäure-äthylester mit einem Keton erhält man einen β -disubstituierten Glycidsäure-äthylester. Als Kondensationsmittel benutzt Darzens Natriumäthylat, Claisen dagegen Natriumamid. Bei den von mir unternommenen Kondensationen nach beiden Verfahren hat sich herausgestellt, daß Claisens Methode die besseren Ausbeuten ergibt.

Folgende β -disubstituierte Chlorhydrinsäuren sind von mir hergestellt worden: α -Oxy- β -chlor- β -methyl-buttersäure, α -Oxy- β -chlor- β -phenyl-buttersäure und α -Oxy- β -chlor- β , β -diphenyl-propionsäure. Die letztere Säure ist noch nicht in ganz reiner Form erhalten worden

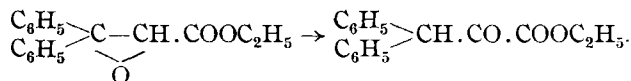
¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **139**, 1214 [1904].

²⁾ B. **38**, 699 [1905].

Eine Untersuchung der Zersetzungsgeschwindigkeit der α -Oxy- β -chlor- β -methyl-buttersäure in alkalischer Lösung ergab, daß diese Reaktion im Gegensatz zur alkalischen Zersetzung der monosubstituierten Chlorhydrinsäuren³⁾ keine einfache bimolekulare Reaktion ist.

Alle Versuche, Salze der Säuren herzustellen, sind bisher negativ ausgefallen. An Stelle des Na-, Cu- und Ag-Salzes erhält man NaCl resp. CuCl und AgCl und ein übelriechendes Reaktionsprodukt, das neutral reagiert, aber allmählich Lauge verbraucht.

Wenn man Benzophenon mit Monochlor-essigsäure-äthylester kondensiert, erhält man nach der Destillation einen Ester vom Sdp.₁₂ 202^o, der nach Pointet⁴⁾ Diphenyl-glycidsäure-äthylester ist. Die Untersuchungen ergaben jedoch, daß dieses Kondensationsprodukt der Ester einer α -Ketonsäure ist, die sich bei der Destillation durch Umlagerung des primär entstandenen Glycidsäure-esters gebildet hat:



Nur wenn man die Destillation bei höherer Temperatur vermeidet, erhält man den Glycidsäure-ester.

Beschreibung der Versuche.

Die Glycidsäure-ester wurden hauptsächlich nach Claisen (l. c.) dargestellt. Um jedoch so weit als möglich braungefärbte Nebenprodukte zu vermeiden, wurden die Kondensationen unter stetigem Umrühren und Kühlen mit Eiswasser, ferner ohne einen Überschuß an Natrium-amid ausgeführt. Benutzt wurden folgende Ketone: Aceton, Acetophenon und Benzophenon.

α -Oxy- β -chlor- β -methyl-buttersäure, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Cl}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$.

Aus dem reinen Dimethyl-glycidsäure-äthylester (Ausbeute ca. 30%, Sdp.₁₁ 72–75^o) wurde das Na-Salz der Säure nach Claisen hergestellt und dieses nach einem Vorschlage von Prof. Lennart Smith mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt. Das Salz befand sich in einem Kolben, der absol. Äther enthielt; dann wurde mittels einer gewöhnlichen Wasserstrahl-Pumpe in die Äther-Lösung die berechnete Menge von trockenem Chlorwasserstoff eingesaugt, der sich aus einer abgewogenen Menge von Chlorammonium und konz. Schwefelsäure entwickelte. Das Gefäß wurde während des Versuchs mit Eiswasser gekühlt. Nach beendigter Reaktion wurde das entstandene Kochsalz abzentrifugiert und die Äther-Lösung in einem Vakuum-Exsiccator über festem Kali eingedunstet. Nach einigen Tagen krystallisierte dann die Chlorhydrinsäure in tafelförmigen, rhombischen Krystallen aus. Durch Lösen des Rohproduktes in Äther und Fällen mit Petroläther wurde die Säure schließlich in reiner Form erhalten. Sie ist in Äther, Alkohol und Chloroform leicht löslich; von Wasser wird sie ebenfalls leicht gelöst, aber in der Lösung schnell zersetzt. Schmp. 80.6–81.3^o.

³⁾ I. Smith, Ztschr. physikal. Chem. **81**, 339 [1912]; siehe auch dessen Dissertat., Lund 1914.

⁴⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **148**, 417 [1909].

0.2196 g Sbst.: 0.3157 g CO₂, 0.1178 g H₂O. — 0.1018, 0.1054 g Sbst. verbr. 6.69, 6.94 ccm 0.1006-n. AgNO₃. — 0.1018 g Sbst. verbr. 5.98 ccm 0.1145-n. Lauge.

C₅H₉O₃Cl. Ber. C 39.36, H 5.95, Cl 23.25, Äquiv.-Gew. 152.5.
Gef. „ 39.21, „ 5.96, „ 23.44, 23.48, „ 148.6.

Nach einer von W. Markownikow⁵⁾ aufgestellten Regel soll bei der Addition von Chlorwasserstoff an eine Glycidsäure das Chlor-Atom an das wasserstoff-reichste Kohlenstoff-Atom treten. Die erhaltene Säure müßte nach dieser Regel die α -Chlor- β -oxy- β -methyl-buttersäure sein, die B. Prentice⁶⁾ durch Addition von Hypochlorit an Dimethyl-acrylsäure hergestellt hat. Es waren indessen auffällige Verschiedenheiten zwischen der von mir erhaltenen und der von Prentice hergestellten Säure vorhanden. Die von mir gewonnene Säure ist in fester Form stabil. Sie kann im Vakuum-Exsiccator über konz. Schwefelsäure aufbewahrt werden, ohne daß eine Spaltung zu bemerken ist. Aus seiner α -Chlor- β -oxy- β -methyl-buttersäure hat Prentice ferner einige Salze hergestellt, während alle Versuche, Salze aus der hier erhaltenen Säure herzustellen, bisher mißlungen sind.

Läßt man in absol. Alkohol oder Äther aufgeschlämmtes Natriumcarbonat mit einer äquivalenten Menge der Säure unter stetem Umrühren und Kühlen reagieren, so erhält man statt des erwarteten Salzes nur Kochsalz und ein eigentümlich riechendes Produkt, das nicht näher untersucht worden ist. Gleichartige Verhältnisse ergaben sich als man basisches Kupfercarbonat mit einer äquivalenten Menge der Säure reagieren ließ. Wenn diese Reaktion sich in Äther vollzieht, erhält man eine grüngefärbte Lösung, die beim Eindunsten im Vakuum-Exsiccator Kupferchlorür abscheidet, gleichzeitig wird ein Spaltungsprodukt mit demselben eigentümlichen Geruch wie im ersten Fall erhalten. Setzt man Silbernitrat zu der Säure, so fällt allmählich Silberchlorid aus; ist die Lösung im voraus mit Salpetersäure stark sauer gemacht, so wird die Fällung teilweise verhindert.

Aus Voranstehendem geht hervor, daß die Verschiedenheiten zwischen der von Prentice hergestellten und der hier erhaltenen Säure groß sind, und, nach allem zu urteilen, ist diese Säure das von Prentice gesuchte Isomere mit dem Chloratom in β -Stellung. Als Stütze dieser Annahme mag noch hervorgehoben werden, daß Darzens⁷⁾ bei der Behandlung des Dimethylglycidsäure-esters mit trockenem Chlorwasserstoff den β -Chlor- α -oxy- β -methyl-buttersäure-äthylester erhalten hat.

Spaltung der Säure in wäßriger Lösung.

Die Zersetzung in Wasser-Lösung kann man nicht in der gewöhnlichen Weise verfolgen, da ein scharfer Umschlag bei der Titration mit Lauge nicht zu erzielen ist. Wie oben hervorgehoben wurde, ist die Säure aber in stark salpetersaurer Lösung haltbar, und unter diesen Umständen kann man durch titrimetrische Bestimmung des freigemachten Chlors die Zersetzungsgeschwindigkeit kontrollieren. Die Titrationen wurden nach Volhards Methode ausgeführt.

Nach Untersuchungen von L. Smith (l. c.) ist die alkalische Zersetzung vieler Chlorhydrinsäuren eine Reaktion zweiter Ordnung; bei den von mir untersuchten disubstituierten Säuren ist dies aber nicht der Fall. Bei verschiedenen Anfangs-Konzentrationen erhielt man ungleiche Konstanten, und

⁵⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **81**, 668 [1876].

⁶⁾ A. **292**, 275 [1896].

⁷⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 1243 [1910].

zwar erhöht sich die Geschwindigkeits-Konstante stetig mit abnehmender Anfangs-Konzentration. Ist diese Anfangs-Konzentration = 0.00585 ($a=b$), so erhält man bei $t = 0^0$:

Zeit (in Min.)	x	Konstante
5	0.00065	4.3
25	0.00221	4.2
55	0.00340	4.3
75	0.00390	4.6
90	0.00406	4.3
125	0.00458	4.8
Mittelwert		4.4

Ist die Anfangs-Konzentration dagegen = 0.00309 resp. 0.00158, so ist der Mittelwert = 6.7 resp. 8.1.

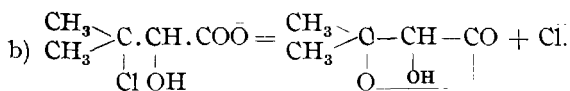
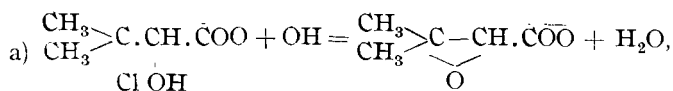
Um zu ermitteln, inwiefern eine parallel verlaufende monomolekulare Reaktion störend einwirkt, sind einige Bestimmungen der Zersetzung der Säure in neutraler Lösung ausgeführt worden; diese Versuchsserien ergaben eine sinkende Konstante. Erst bei der Bestimmung in einer nach Sørensen⁸⁾ hergestellten Pufferlösung wurde eine wirkliche Konstante erhalten.

Mittelwerte der Konstante = 0.0119 ($p_H = 7.0$) (prim. + sek. Phosphat), 0.0118 ($p_H = 5.4$) (prim. + sek. Phosphat).

In einer Pufferlösung mit $p_H = 5.4$ ergab sich folgende Reihe:

Zeit (in Min.)	x	k
15	0.00099	0.0115
30	0.00192	0.0123
70	0.00355	0.0122
100	0.00422	0.0115
130	0.00476	0.0113

Die Zersetzung der Säure in alkalischer Lösung kann man sich folgendermaßen denken:

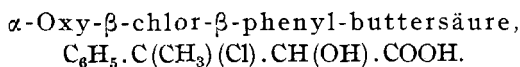


In einem Fall wie diesem, wo eine mono- und eine bimolekulare Reaktion gleichzeitig verlaufen, kann man nach einer von H. Johansson⁹⁾ angegebenen Formel die Geschwindigkeits-Konstante der bimolekularen Reaktion berechnen, wenn die Konstante der monomolekularen Reaktion bekannt ist. Berechnungen nach dieser Formel geben aber hier kein befriedigendes Resultat. Der Grund ist vielleicht der, daß außer den angegebenen Reaktionen in der Lösung noch einige Nebenreaktionen stattfinden. Die nach a) gebildete Glycidsäure ist nämlich in Wasser-Lösung instabil

⁸⁾ Medd. Carlsb. Lab. 8, 38.

⁹⁾ Ztschr. physikal. Chem. 81, 573 [1913].

und zerfällt nach V. Neustädter¹⁰⁾ teils in Aldehyd und Kohlensäure, teils wird sie in eine Dioxy-säure umgewandelt, die ihrerseits in Aldehyd, Kohlensäure und Wasser zerfällt. Das nach b) vermutete β -Oxy-lacton geht wahrscheinlich ebenfalls in eine Dioxy-säure über, die dann weiter zerfällt. Auch die entstehende Kohlensäure wirkt auf die Reaktion störend ein.



Die Herstellung aus dem Na-Salz der β -Methyl- β -phenyl-glycidsäure (Ausbeute an reinem Ester ca. 43%, Sdp.₁₅ = 148—151°) ist der Gewinnung der α -Oxy- β -chlor- β -methyl-buttersäure völlig analog. Die erhaltene Rohsäure ist sehr schwer zum Krystallisieren zu bringen: man muß mehrmals mit Äther und fester Kohlensäure kühlen. Zum Umkrystallisieren bedient man sich am besten des Kohlenstofftetrachlorids, in welchem sie bei gewöhnl. Temperatur relativ schwer löslich ist. Die Säure krystallisiert in rhombischen Tafeln; sie ist in Äther, Alkohol und Chloroform leicht löslich. In Wasser ist sie schwerlöslich und wird in dieser Lösung schnell zersetzt. In Vakuum-Exsiccator kann man die Säure über Schwefelsäure lange aufbewahren, ohne daß man eine Zersetzung bemerkt. An der Luft wird sie dagegen schnell zersetzt. Schmp. 82° (unt. Zers.).

0.2202 g Sbst.: 0.4505 g CO₂, 0.1048 g H₂O. — 0.1548, 0.0884 g Sbst. verbr. 7.25, 4.12 ccm 0.0999-n. AgNO₃. — 0.1079 g Sbst. verbr. 4.87 ccm 0.1031-n. Lauge.

C₁₀H₁₁O₃Cl. Ber. C 55.91, H 5.17, Cl 16.53, Äquiv.-Gew. 214.6.
Gef. „ 55.76, „ 5.29, „ 16.59, 16.51, „ 214.9.

Ebenso wie die Salze der α -Oxy- β -chlor- β -methyl-buttersäure sind auch diejenigen der α -Oxy- β -chlor- β -phenyl-buttersäure sehr unbeständig. Alle Versuche, ein solches Salz zu isolieren, sind bisher mißlungen. Anstatt des Na-, Cu- und Ag-Salzes erhält man NaCl, CuCl und AgCl und ein übelriechendes Reaktionsprodukt, das neutral reagiert, aber allmählich Lauge verbraucht.

Kondensation von Benzophenon und Monochlor-essigsäure-äthylester.

Der Ester (Sdp.₁₂ 202°), eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, soll nach Pointet (l. c.) aus alkoholischer Lösung auskrystallisieren (Schmp. 47°). Alle meine Versuche, ihn krystallisiert zu erhalten, sind aber bisher mißlungen. In einigen Fällen, wenn der Ester nicht rein war, erschienen zwar kleine Krystalle, aber nicht von dem Ester, sondern von Benzophenon (Schmp. 46°).

Um die entsprechende Chlorhydrinsäure herzustellen, wurde das Na-Salz der Säure mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt. Hierbei wurde ein krystallisierendes Produkt erhalten, das in Äther, Alkohol, Chloroform und heißem Kohlenstofftetrachlorid löslich war, in Wasser dagegen relativ schwerlöslich. Schmp. 116°. Die Säure enthielt aber kein Chlor und war im Gegensatz zu anderen disubstituierten Glycidsäuren in Wasser-Lösung sehr stabil.

¹⁰⁾ Sitzungsber. Akad. Wien, Naturwiss. Klasse, 1906, 693.

0.1875 g Sbst.: 0.5135 g CO₂, 0.0739 g H₂O. — 0.2034 g Sbst. verbr. 9.00 ccm 0.0940-n. Lauge.

C₁₅H₁₂O₃. Ber. C 74.93, H 5.00, Äquiv.-Gew. 240.1.
Gef. „ 74.69, „ 4.39, „ 240.4.

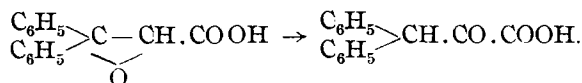
Löslichkeit in Wasser: 1.11 g pro Liter. Dissoziat.-Konst.: K = 1.3 · 10⁻².

Pointet (l. c.), der die Diphenyl-glycidsäure ebenfalls beschrieben hat, hebt hervor, daß die Methode, Aldehyde aus disubstituierten Glycidsäuren darzustellen, keine generelle ist. Wenn man Diphenyl-acetaldehyd aus dem Na-Salz der Diphenyl-glycidsäure durch Spaltung mit verd. Schwefelsäure herzustellen versucht, erhält man nur Diphenyl-essigsäure. Erhitzt man die von mir gewonnene Säure im Ölbad 1/2 Stde. auf 150°, so erhält man eine Säure, die nach dem Umkrystallisieren bei 146° schmilzt (Schmp. der Diphenyl-essigsäure = 146°).

0.634 g Sbst. verbr. 3.23 ccm 0.0933-n. Lauge.

C₁₄H₁₂O₂. Ber. Äquiv.-Gew. 212. Gef. Äquiv.-Gew. 210.

Hiernach lag es nahe, anzunehmen, daß Pointets „Diphenyl-glycidsäure“ keine wirkliche Glycidsäure, sondern eine stabilere, durch Umlagerung entstandene α -Ketonsäure — die β , β -Diphenyl-benztraubensäure — war:



Um hierüber mit Bestimmtheit entscheiden zu können, wurde geprüft, ob sich ein Hydrazon der Säure herstellen ließ: Zu der in Alkohol gelösten Säure wurde Na-Acetat und Essigsäure und dann eine alkoholische Lösung von salzsaurem Phenyl-hydrazin gesetzt. Hierbei wurde sogleich ein gelbgefärbtes Hydrazon erhalten, das auch entstand, wenn man statt der Säure deren Na-Salz benutzte. Parallelversuche mit den Na-Salzen der beiden wirklichen Glycidsäuren hatten dagegen ein negatives Ergebnis. Das in heißem Alkohol leicht lösliche Hydrazon schmilzt bei 189° unt. Zers.

0.1044 g Sbst. verbr. 3.37 ccm 0.0940-n. Lauge.

C₂₁H₁₈O₂N₂. Ber. Äquiv.-Gew. 330. Gef. Äquiv.-Gew. 329.

Daß die Säure in der Tat eine α -Ketonsäure ist, kann demnach nicht mehr bezweifelt werden. Überdies gibt sie auch die für α -Ketonsäuren charakteristische Reaktion mit Eisenchlorid. Es blieb nun zu untersuchen, wo die Umlagerung stattgefunden hatte. Schon in dem Na-Salz der Säure war, wie erwähnt, die Keton-Konstitution vorhanden. Die Versuche, ein Hydrazon aus dem Ester herzustellen, gaben dagegen kein Resultat. Durch mehrmalige Vakuum-Destillation mittelst einer Volmer-Pumpe wurde der Ester zunächst gründlich gereinigt; dann wurde bei 20° das spez. Gew. und mittels eines Pulfrich-Refraktometers der Brechungsindex n_D bestimmt.

Spez. Gew. = 1.1344, n_D = 1.5638;

Mol.-Refrakt. Ber. für den Ketonsäure-ester 75.16.
„ „ „ „ „ Glycidsäure-ester 74.59.
„ „ Gef. 76.85.

Der gefundene Wert ist, wie man sieht, etwas zu hoch; bei Ketonsäuren, nicht aber bei Glycidsäuren, hat man jedoch mit Exaltationen zu rechnen.

Wenn Darzens' Annahme richtig wäre, daß die von ihm angegebene Kondensations-Methode zur Herstellung von disubstituierten Glycidsäure-estern generell anwendbar sei, so bleibt nur die Möglichkeit übrig, daß die Umlagerung schon bei der Destillation des Esters eingetreten sei. Um eine Destillation bei höherer Temperatur zu vermeiden, wurde deshalb nach dem Abdestillieren des Äthers bei gewöhnl. Temperatur der Monochlor-essigsäure-äthylester im Vakuum entfernt und das Salz der Glycidsäure durch Zusetzen von Natriumäthylat direkt aus dem rohen Glycidsäure-ester hergestellt. Das in Wasser gelöste Salz wurde mehrmals mit Äther durchgeschüttelt, um etwa noch vorhandenes Benzophenon zu entfernen, dann die braungefärbte Wasser-Lösung in einem Scheidetrichter mit Äther übergossen und mit verd. Schwefelsäure sauer gemacht. Nach dem Umschütteln wurde die Äther-Lösung sofort abgetrennt, mit Knochenkohle entfärbt und mit wasser-freiem Na-Sulfat getrocknet.

In einen Teil der Äther-Lösung wurde trockner Chlorwasserstoff eingeleitet, nach beendigter Reaktion die Lösung eingedampft und der Rückstand einige Tage über festem Kali im Vakuum-Exsiccator aufbewahrt. Das dickflüssige Produkt enthielt Chlor, aber eine genaue Analyse war nicht möglich. Die Säure ist wegen ihrer schweren Krystallisierbarkeit noch nicht in reiner Form erhalten worden. Sie ist aber wahrscheinlich eine Chlorhydrinsäure.

Ein anderer Teil der Äther-Lösung wurde zu einer dicken Flüssigkeit eingedunstet. Die so gewonnene Säure hat andere Eigenschaften als die vorher erwähnte Ketonsäure; bei der Destillation gibt sie einen Aldehyd, wie qualitativ mit Fuchsin-Lösung nachgewiesen werden konnte.

Diese Versuche beweisen, daß die Umlagerung in eine Ketonsäure bei der Destillation des Glycidsäure-esters eingetreten ist.

L. und, Organ.-chem. Laborat. d. Universität.

392. Robert Robinson und Richard Willstätter: Notiz über Chrysanthem in und Asterin.

(Eingegangen am 10. November 1928.)

In der Winter-Aster (*Chrysanthemum indicum* L.) findet sich ein Monoglucosid des Cyanidins (Chrysanthem in), in der Sommer-Aster (*Aster chinensis* L.) ein Gemisch von Monoglucosiden des Pelargonidins und Cyanidins²⁾. Nach ihrer Trennung durch fraktionierte Krystallisation hatte das Cyanidin-Derivat (Asterin) einige Unterschiede gegenüber Chrysanthem in aufgewiesen, namentlich war es in Alkohol, aber auch in verd. Säuren leichter löslich und krystallisierte in derben Prismen, nicht wie Chrysanthem in in rhomben-förmigen Blättchen. Bei den Anthocyanen genügen indessen, wie wir an verschiedenen Beispielen gezeigt haben, Spuren von Beimischungen, um die Löslichkeits-Verhältnisse und die Krystallform wesentlich zu beeinflussen. Es ist nun gelungen, das Cyanidin-glucosid

¹⁾ R. Willstätter und E. K. Bolton, A. **412**, 136 [1916].

²⁾ R. Willstätter und Ch. L. Burdick, A. **412**, 149 [1916].