

käfers, *Tenebrio molitor* L., getränkt war. Die verschlossenen Fläschchen blieben 5 Tage im Brutschrank bei ca. 36° stehen. Es hatte sich kein Melanin auf den Prüfstreifen gebildet. Auf Zusatz von Tyrosin oder 3-Oxy-tyrosin trat in jedem Fall schon nach 10 Minuten eine deutliche Grau- oder Braunfärbung auf, ein Zeichen, daß die Prüfstreifen leistungsfähig und die Substrate frei von Fermentgift waren. Die untersuchten Amino-säuren wurden unter dem Einfluß des Ferments auch nicht in andere farblose Verbindungen übergeführt, denn die Verbindungen konnten noch nach 2 Tagen praktisch quantitativ wiedergewonnen werden. Schmp. und Misch-Schmp. zeigten keine Änderung gegenüber dem jeweiligen Ausgangsprodukt.

Je 2 ccm $m/_{100}$ -Substrat-Lösungen wurden mit einem Ferment-Prüfstreifen 2 Tage im Brutschrank bei ca. 37° gehalten. Dann wurden die Lösungen im Trockenschrank zur Trockne verdampft.

3-Methyl-tyrosin: Ber. 3.90 mg, gef. 3.89 mg.

2-Methyl-tyrosin: Ber. 3.90 mg, gef. 3.91 mg.

2.5-Dimethyl-tyrosin: Ber. 4.18 mg, gef. 4.17 mg.

3.5-Dimethyl-tyrosin: Ber. 4.18 mg, gef. 4.19 mg.

2.6-Dimethyl-tyrosin: Ber. 4.18 mg, gef. 4.19 mg.

412. Hermann Leuchs und Fritz Kröhnke: Oxydationsprodukte der reduzierten Hanssen-Säure (Über Strychnos-Alkaloide, LIII).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 31. August 1929.)

Die Säure $C_{19}H_{22}O_6N_2$ von Hanssen enthält 2 C:C-Bindungen und nach der Reduktion mit Natrium-amalgam zu $C_{19}H_{24}O_6N_2$ ¹⁾ noch eine. Auch diese hydrierte Säure reagiert infolgedessen in Bicarbonat-Lösung leicht mit Kaliumpermanganat, und der Verbrauch ist etwa sechs Äquivalente. Es ließ sich aber nur in einer Menge von gegen 30% ein in Blättchen kristallisiertes, in heißem Wasser schwer (1:110) lösliches Produkt gewinnen, das der Formel $C_{19}H_{24}O_9N_2 + H_2O$ entspricht.

Die Aufnahme von drei Atomen Sauerstoff hat aus der Säure $C_{19}H_{24}O_6N_2$ mit einem sauren Carboxyl eine solche mit zweien gemacht. Bemerkenswert ist, daß sie zum Unterschied von allen Säuren dieser Reihe mit Mineralsäuren offenbar keine beständigen Salze mehr bildet. Der Grund dafür mag die Anwesenheit von drei Carboxylen oder die Schwerlöslichkeit der freien Säure sein, vielleicht auch das Verschwinden der Basizität des b-N-Atoms nach dem Schema $>N.C:C \rightarrow >N.CO:HO_2C-$, das allerdings drei saure Carboxyle erwarten ließe. Oxydation nach Perkin-Robinson²⁾ von $.CH_2.N <$ zu $.CO.N <$ würde die Aufnahme von zwei Hydroxylen an der C:C-Bindung erfordern, wie sie bei der Brom-Oxydation der Säure $C_{19}H_{24}O_6N_2$ statthat. Aber die dann vorhandene Angreifbarkeit durch Quecksilberoxyd fehlt dem Stoff.

Man muß deshalb annehmen, daß $C_2:C:CH-$ zu $C_2:CO:HO_2C-$ aufgespalten und beim b-N-Atom nichts verändert ist. Jedoch ist ein sicherer

¹⁾ H. Leuchs u. Mitarbeiter, B. 55, 2412 [1922].

²⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 3086.

Nachweis der Ketogruppe nicht gelungen. Mit Phenyl-hydrazin entstand zwar ein Produkt, das 2 Mol. Base unter Verlust von 2 Mol. Wasser aufgenommen hatte und sich noch in Bicarbonat löste, also zugleich Hydrazon und Hydrazid sein konnte; allein seine amorphe Beschaffenheit gibt dafür keine Sicherheit. Auch Veresterung und Acetylierung der Säure lieferten nichts Krystallisierbares. Überhaupt ist diese sehr empfindlich. Mit 12-n. HCl bei 100° und schon bei 20° entstanden rotviolette Lösungen, die Säure war daraus nicht mehr oder nur z. T. zu isolieren. Auch Überschuß von *n*-Lauge färbte bleibend blautstichig rot.

Die hier beschriebene Säure $C_{19}H_{24}O_9N_2$ hat die gleiche Formel wie das Produkt, das aus der reduzierten Hanssen-Säure durch einander folgende Oxydationen mit Brom und Quecksilberoxyd gewonnen worden ist, wobei der Angriff ebenfalls (z. T.) an der C:C-Bindung erfolgt. Eine dafür erörterte Möglichkeit³⁾: Sprengung von $>N.C:CH-$ zu $>N.CO:OCH-$ oder von $C_2:C:CH-$ zu $C_2:CO:OCH-$ und weiter Oxydation der Aldehydgruppe zum Carboxyl scheint dadurch ausgeschlossen, daß beide Stoffe $C_{19}H_{24}O_9N_2$ voneinander völlig verschieden sind.

Es muß also die andere Theorie zutreffen, wonach zunächst die C:C-Bindung zwei Hydroxyle aufnimmt, während aus der Gruppe CH(OH) zwei H-Atome entfernt werden und die Amidgruppe geöffnet wird.

In der Tat zeigt das Produkt der Brom-Oxydation $C_{19}H_{26}O_9N_2$ Keton- (oder Aldehyd-)Reaktionen. Es wurde daraus ein Semicarbazon-Salz $C_{20}H_{27}O_8N_5$, HBr mit festgebundener Mineralsäure und geringer Empfindlichkeit gegen Quecksilberoxyd erhalten, außerdem ein Phenyl-hydrazon $C_{25}H_{30}O_7N_4$ und ein Oxim-Salz $C_{19}H_{25}O_8N_3$, HCl. In diesen Derivaten hat aber außer der Reaktion des Carbonyls auch Abspaltung von Wasser aus $>NH:HO_2C-$ zu $>N.CO-$ stattgefunden, so daß diese Produkte im Gegensatz zur Säure $C_{19}H_{26}O_9N_2$ selbst den um zwei Wasserstoffatome ärmeren Derivaten⁴⁾ aus der oxydierten Hanssen-Säure $C_{19}H_{22}O_8N_2$ ganz analog sind.

Solche Anhydride gaben auch die schlecht verlaufende Reduktion der Ketogruppe mit Natrium-amalgam in dem Salz $C_{19}H_{26}O_8N_2$, HBr und die Veresterung mit Methylalkohol in dem Dimethylester $C_{21}H_{28}O_8N_2$, der neutral reagierte.

Die Dehydrierung von $C_{19}H_{26}O_9N_2$ zu $C_{19}H_{24}O_9N_2$ ließ sich außer durch Quecksilberoxyd auch durch Permanganat bewirken; jedoch ist die Ausbeute (40%) schlechter und die Isolierung schwieriger. Die Säure $C_{19}H_{24}O_9N_2$ wurde in schwach alkalischer Lösung bei 20° von Permanganat nicht angegriffen zum Unterschied von dem um 2 H-Atome ärmeren Stoff, der davon schon bei 0° in Oxalsäure und eine Amino-säure $C_{17}H_{18}O_8N_2$ ⁵⁾ gespalten wird.

Versuche, in dem Produkt $C_{19}H_{24}O_9N_2$ mit Semicarbazid oder Phenyl-hydrazin eine Ketogruppe nachzuweisen, waren erfolglos. Dagegen konnte ein Dimethylester als krystallisiertes Salz $C_{21}H_{28}O_9N_2$, HCl und daraus der freie, jedoch amorphe Ester gewonnen werden, der sauer reagierte, so daß das dritte, nach der Theorie vorhandene, unverestert gebliebene Carboxyl sich dadurch anzeigt.

³⁾ B. 62, 1255 [1929].

⁴⁾ H. Leuchs u. Mitarbeiter, B. 61, 2351 [1928].

⁵⁾ B. 62, 1258 [1929].

Beschreibung der Versuche⁶⁾.

Oxydation der reduzierten Hanssen-Säure durch Permanganat.

2.04 g Hydrobromid ($\frac{4}{1000}$ Mol) löste man in 12 ccm *n*-KHCO₃ und 20 g Wasser. Bei 0° ließ man 80 ccm gekühlte M/₁₀-Permanganat-Lösung (6OH) in 10' zufließen, die zuletzt nur langsam verbraucht wurde. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. leitete man bis zur Ausflockung Kohlendioxyd ein, filtrierte klar und wusch 2-mal mit je 15 ccm Wasser nach. Dann gab man 3.2 ccm 5-*n*. HCl zu, vertrieb die Kohlensäure und gewann nach 24-stdg. Aufbewahren in Eis 0.5 g Krystalle oder 28% der auf 1.77 g berechneten Menge. Das Filtrat lieferte nur wenig unreine Säure.

Man löste aus 110 Tln. Wasser von 100° zu 80% an schmalen, rechtwinkligen Blättchen um, die häufig zu Sternen vereinigt waren. Mit Aceton und Äther gewaschen, waren sie chlor- und asche-frei.

Verlust bei 100° (u. 130°), 15 mm über P₂O₅:

C₁₉H₂₄O₉N₂ + H₂O (442). Ber. H₂O 4.07. Gef. H₂O 4.48, 4.5.

C₁₉H₂₄O₉N₂ (424). Ber. C 53.77, H 5.66, N 6.60.

Gef. „ 53.86, 53.80, „ 5.57, 5.84, „ 6.77, 6.78.

C₁₈H₂₂O₉N₂ (422). Ber. C 54.03, H 5.21.

0.166 g luft-trockne Säure neutralisierten 7.3 ccm $\frac{1}{10}$ -Lauge mit Lackmus-Indicator. Dies sind 1.95 Mol.

Die Säure fällt aus warmer *n*-HBr oder *n*-HCl wieder als solche. Sie löst sich leicht in 10 Tln. 12-*n*. HCl oder 9-*n*. HBr; beim Erhitzen wird die Flüssigkeit tief rotviolett, etwas mißfarben, Eindunsten gab nur leicht lösliches braunes Harz. Auch bei 15° wurde 0.1 g in 1 ccm 12-*n*. HCl in 20 Stdn. schwach rotviolett. Eindunsten lieferte noch 40% der farblosen Säure. Mit Metallsalzen, Chrom-Schwefelsäure entstehen keine Fällungen oder besonderen Färbungen. Ammoniakalisches Silberoxyd wird erst in der Hitze reduziert, gelbes Quecksilberoxyd beim Kochen nicht; auch Brom in HBr-Säure wird nicht verbraucht. Beim Erhitzen mit Natronkalk entstehen Dämpfe mit deutlicher, aber nicht besonders starker Pyrrol-Reaktion. Überschuß von Lauge färbt bleibend hellrot mit Blaustich, Salzsäure dann orange.

Phenyl-hydrason-hydrasid (?): Behandlung mit Semicarbazid lieferte die Säure nur z. T. zurück, aber ein Derivat war nicht zu gewinnen. Zur Umsetzung mit Phenyl-hydrazin fügte man 0.6 g Base in 1 ccm Eisessig zur kochenden Lösung von 0.42 g Säure in 10 ccm des gleichen Mittels. Die dunkelgelbe Flüssigkeit gab mit 120 ccm Wasser 0.3 g gelbe Flocken, die man aus Alkohol umfällte und auf Ton trocknete:

Verlust bei 100°, 15 mm: 11.5—20 %.

C₁₉H₂₄O₇N₂(·N₂H·C₆H₅)₂ (604). Ber. C 61.59, H 5.96, N 13.91.

Gef. „ 61.44, „ 5.78, „ 13.73.

Der Stoff reagierte sauer, löste sich in Säuren und Alkalien tiefgelb. Die Lösung in Kaliumcarbonat gab an Äther kein Phenyl-hydrazin ab.

Darstellung der Säure C₁₉H₂₆O₉N₂⁷⁾.

5.12 g reines Bromid von C₁₉H₂₄O₆N₂ löste man in 100 ccm Wasser von 100° und gab 3 ccm Brom (12 At.) in 60 ccm 2-*n*. HBr⁸⁾ zu. Die klare

⁶⁾ Einige Versuche (A. H.) verdanken wir der wertvollen Hilfe von Hrn. Dr. Alfred Hoffmann.

⁷⁾ B. 61, 2357 [1928].

⁸⁾ Die sonstige Angabe 2-*n*. Brom-Bromwasserstoffsäure bedeutet 2-*n*. nur für Brom, die Säure ist die gewöhnliche, etwa 8.8-normale.

Lösung hielt man $\frac{1}{2}$ Stde. bei 100° und kochte dann in $\frac{1}{4}$ Stde. den Brom-Überschuß weg. Die übrigen 80 ccm gaben 3.7—4.1 g Blättchen in der Hitze und beim Abkühlen. Das im Vakuum eingedampfte Filtrat ließ beim Aufnehmen mit feuchtem Aceton noch einige Zehntel Gramm zurück. Die Ausbeute war 80—85% der berechneten, gegen 55% früher⁷⁾.

Das Perbromid des Salzes erhielt man durch Versetzen von 0.254 g in 6 ccm heißem Wasser mit 3 ccm 2-n. Br—2-n. HBr. Nach Abgießen von etwas Harz gab die Lösung in Eis und auf Reiben derbe, gelbe, rechtwinklige Täfelchen und Prismen. Sie entfärbten sich feucht an der Luft schnell zu dem ursprünglichen Salz. Große Krystalle verloren nach 2-stdg. Trocknen in Bromdampf auf Ton bei 100° , 15 mm 2.9% und enthielten dann 37.08% Brom. Es liegt also ein Dibromid vor, wohl eher des Salzes selbst (ber. Br₃ 35.98) als des Anhydrids davon (ber. Br₃ 36.98%).

Semicarbazon des Anhydrids der Säure C₁₉H₂₆O₉N₂.

1.52 g Bromid ($\frac{3}{1000}$ Mol) löste man in heißem Wasser und engte nach dem Versetzen mit $\frac{4.5}{1000}$ Mol salzsaurem Semicarbazid auf dem Wasserbade auf 1—2 ccm ein. Bei Zugabe von 3 ccm n-HBr gewann man in Eis 1.52 g flache, domatische Prismen (87% d. Th.). Aus 8 R.-Tln. n-HBr kamen sie ebenso und in Durchkreuzungs-Zwillingen.

Eine so 2-mal umgelöste Probe gab diese Zahlen:

Verlust bei 20° u. 15 mm (u. 100°): 7.7—8.5%.

C₂₀H₂₇O₉N₅, HBr (546). Ber. C 43.96, H 5.13, N 12.82.
Gef. „ 44.12, 44.02, 43.66, „ 5.08, 5.15, 5.13, „ 12.42, 12.39.

Die Lösung des Salzes zeigte kalt mit Silbernitrat keine Trübung, erst mit Säure oder durch Erhitzen kam Bromsilber. Das Salz krystallisierte aus 6 Tln. heißem Wasser in Blättchen, die auch fielen, als man 1 Mol. Lauge zugefügt hatte. Einengen bei 90° gab ebenfalls nur das Salz und nicht die freie Base.

Bei 1-stdg. Kochen von 0.6 g Bromid mit 1 ccm n-HBr, 60 ccm Wasser und 3-mal 2.16 g gelbem Quecksilberoxyd blieb nach Versetzen mit 6 ccm n-HBr nur $\frac{1}{3}$ Mol. Quecksilberbromür. Aus dem Filtrat gewann man wie sonst 70% des ursprünglichen Salzes (A. H.).

Phenyl-hydrazon und Oxim des Anhydrids C₁₉H₂₄O₈N₂.

Eine Mischung von 0.6 g Salz von C₁₉H₂₆O₉N₂ in 12 ccm Wasser mit 0.6 g Phenyl-hydrazin in 18 ccm Alkohol und 2 ccm Eisessig dampfte man auf dem Wasserbade stark ein, verdünnte mit dem 3-fachen an Wasser und gewann durch Abkühlen rechteckige Blättchen und Tafeln, in fast quantitativer Ausbeute. Durch Umlösen aus 160 Tln. Wasser von 100° erhielt man $\frac{4}{5}$ verfilzte, farblose Nadeln.

Verlust bei 100° u. 15 mm: 14.2, 13, 14%.

C₂₅H₃₀O₇N₄ (498). Ber. C 60.24, H 6.02, N 11.24.
Gef. „ 60.15, —, „ 6.15, 5.93, „ 11.50.

1 g freie Säure C₁₉H₂₆O₉N₂ in 400 ccm heißem Wasser dampfte man mit 0.35 g Hydroxylamin-Salz (2 Mol.) über freier Flamme auf 10 ccm ein und fällte durch 15 ccm und mehr Alkohol 0.85 g (i. g.) quadratische Tafeln, auch Oktaeder ohne Wirkung auf Fehling-Lösung. Man krystalli-

sierete sie aus wenig *n*-HCl um. Das Salz bräunt sich von 240° an, ohne bis 300° zu schmelzen.

Verlust bei 100°, 15 mm: 12.8%.

$C_{19}H_{25}O_8N_3$, HCl (459.5). Ber. C 49.62, H 5.66, N 9.14.
Gef. „ 49.77, „ 6.18, „ 8.80.

Dimethylester des Anhydrids der Säure $C_{19}H_{26}O_9N_2$.

0.43 g freie Säure $C_{19}H_{26}O_9N_2$ veresterte man mit 8.6 ccm Methanol-Salzsäure von 10%. Die Lösung gab nach 20' langem Kochen schon in der Hitze 0.42 g schmale Prismen und Nadeln, das Filtrat noch etwas. Das Salz schmilzt gegen 265° (unt. Zers.), es ist in Wasser mit stark saurer Reaktion leicht löslich.

Verlust bei 100°, 15 mm: 4.7, 4.5, 3.86%.

$C_{21}H_{28}O_8N_2$, HCl (472.5). Ber. C 53.33, H 6.13, $(OCH_3)_2$ 13.12.
Gef. „ 53.18, „ 6.28, „ 12.46.

Zur Lösung von 0.5 g Salz in 2 ccm Wasser ließ man bei 0° 1 ccm *n*-Lauge vorsichtig zutropfen. Der freie Ester krystallisierte dabei in kurzen, auch domatischen und polyedrischen Prismen. Die Reaktion war am Schluß neutral. Der Ester schmilzt bei 147—148° farblos unter Aufschäumen, ebenso wie die aus 10—15 R.-Tln. warmem Methanol fallenden abgerundeten Blättchen, die auch neutral reagieren.

Verlust bei 100°, 15 mm: 4.2%. Ber. 1 H₂O: 3.97%.

$C_{21}H_{28}O_8N_2$ (436). Ber. C 57.79, H 6.42. Gef. C 57.50, H 6.82.

Reduktion der Säure $C_{19}H_{26}O_9N_2$ zu $C_{19}H_{26}O_8N_2$ (A. H.).

Man schüttete 1.014 g Hydrobromid (0.002 Mol) in 50 g Wasser bei 0° mit 4 × 2 g Amalgam von 2.3%. Durch Zugabe von 4 ccm *n*-Lauge anfangs und *n*-HBr später hielt man fast neutral. Am Schluß band man das ganze Natrium an Brom und dampfte im Vakuum ein. Der Rest gab aus 5 ccm Wasser von 20° 0.5—0.6 g Krystalle, während bei 0° noch 0.2 g kamen, die aus 1.5 ccm Wasser oder 1 ccm *n*-HBr in Prismen fielen.

Verlust bei 20° (u. 100°), 15 mm: 11.0, 8.5%.

$C_{19}H_{26}O_8N_2$, HBr (491). Ber. C 46.44, H 5.50. Gef. C 46.66, H 5.61.

Die erste Fraktion löste sich in 100 R.-Tln. heißer *n*-HBr. Nach der Analyse lag unverändertes, aber durch Anhydrid verunreinigtes Salz vor. Kein Verlust bei 100°.

$C_{19}H_{26}O_9N_2$, HBr. Ber. C 44.97, H 5.33. Gef. C 45.74, 45.60, H 5.49, 5.38.

Oxydation der Säure $C_{19}H_{26}O_9N_2$ mit Kaliumpermanganat.

1.72 g Säure ($\frac{4}{1000}$ Mol) in 700 ccm Wasser und 8 ccm *n*-KHCO₃-Lösung oxydierte man bei 7° bis 24° mit 53.3 ccm M₁₀-KMnO₄ (4 OH). Die Reaktion verlief langsam. Man flockte das Mangandioxyd durch Einleiten von Kohlendioxyd aus und versetzte das farblose Filtrat mit 13 $\frac{1}{3}$ ccm *n*-HCl. Man dampfte im Vakuum-Kolben, dann im Exsiccator auf einige ccm ein, trennte von 0.15 g Chlorkalium-Krystallen und erhielt durch Füllen mit 2 Tln. Alkohol bei 0° reichlich rechtwinklige Blättchen und Prismen, mit mehr Alkohol diese neben Chlorid, das beim Umfällen in Lösung blieb. Ausbeute: 0.69 g oder 40%. Man krystallisierte aus 5 Tln. Wasser von 100°

zu spitz-sechseckigen Prismen⁹⁾ von saurer Reaktion um, die man bei 100°, 15 mm trocknete.

$C_{19}H_{24}O_9N_2$ (424). Ber. C 53.77, H 5.66. Gef. C 53.63, H 5.74.

Bei der Oxydation mit $\frac{2}{3}$ Mol. Permanganat wurden noch 40% unveränderte Säure als Hydrobromid und Phenyl-hydrazon nachgewiesen.

Der Versuch der analogen Weiteroxydation der Säure $C_{19}H_{24}O_9N_2$ brachte auch nach stundenlangem Stehen keinen Verbrauch des Permanganats.

Dimethylester der Säure $C_{19}H_{24}O_9N_2$.

0.4 g freie Säure⁹⁾ übergießt man mit 4 ccm heißem Methanol, fügte noch 4 ccm mit 20% Chlorwasserstoff zu und erhitzte die rasch klar werdende Lösung 20' zum Sieden. In der Kälte schieden sich 0.32 g feine und derbe domatische Prismen mit oft charakteristischen Enden ab.

Verlust bei 100°, 15 mm: 4.7, 5.1, 5.0, 5.5 %.

$C_{21}H_{28}O_9N_2$, HCl (488.5). Ber. C 51.59, H 5.93, $(OCH_3)_2$ 12.7.
Gef. „ 51.42, 51.51, „ 5.73, 6.18, „ 12.5.

Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, in reinem Methanol leicht. Es schmilzt nach Sintern bei 255° unter lebhafter Zersetzung.

Der mit 1 Mol. *n*-Lauge in Freiheit gesetzte Ester reagierte stark sauer, auch die zu amorphen Flocken aus warmem Methanol umgelöste Probe.

413. C. Weygand: Systematische Untersuchungen zum Polymorphismus organischer Substanzen, II. Mittel.¹⁾: Polymorphie-Prognosen und Polymorphen-Systeme.

[Aus d. Laborat. für angew. Chemie d. Universität Leipzig.]
(Eingegangen am 6. August 1929.)

Vor kurzem²⁾ ist versuchsweise ein gemeinschaftliches Rahmensystem für eine Anzahl von Chalkon-Derivaten angegeben worden, von dessen 12 Feldern 9 teils durch Chalkon-, teils durch *p'*-Methyl-chalkon-Formen, teils durch beide besetzt waren; von den übrigen eingeordneten Stoffen wird hier zunächst abgesehen. Alle drei freien Felder liegen oberhalb der stabilen Form des *p'*-Methyl-chalkons (I, α , Schmp. 75°), es ist daher wenig wahrscheinlich, daß sich dorthin gehörige *p'*-Methyl-chalkon-Formen, die ja noch stabiler sein müßten als I, würden finden lassen. Die eine freie Stelle liegt sogar jenseits vom stabilen einfachen Chalkon (Schmp. 59°) und soll daher ganz außer Diskussion bleiben. Für die im System (vergl. Fig. 1) zwischen Chalkon 57 und *p'*-Methyl-chalkon 75 gelegenen Plätze x und y aber könnten nach allem, was bisher gefunden worden war, prinzipiell

⁹⁾ B. 61, 2358 [1928].

¹⁾ I. Mittel.: A. 472, 143 [1929].

²⁾ A. 469, 225 [1929].