

Produkt ähnlicher Konstitution wie das aus dem 2.7-Aminonaphthol erhaltene; auch die Tendenz des Natriumsalzes, kolloidale Lösungen zu geben, erinnert an die Tetrazofarbstoffe. Es ist aber wohl hier die dimolekulare Formel als die wahrscheinlichere zu bezeichnen.

Die Reduktion, die nach dem D.R.-P. 92012 zu der 2.7-Diamino-1-Naphthol-3-Sulfosäure führt, ist mit Natriumhydrosulfit¹⁾ besonders bequem auszuführen. Man reduziert in wäßriger, neutraler Lösung unter Erwärmen; die klare, gelbe Lösung scheidet beim Erkalten kleine, gelbliche Krystalle aus, die schwer in Säuren, leicht in Alkalien löslich sind; die alkalischen Lösungen oxydieren sich leicht an der Luft. In Wasser ist die Substanz fast unlöslich.

0.1310 g Sbst.: 13.5 ccm N (16°, 724 mm).

$C_{10}H_{10}O_4N_2S$. Ber. N 11.02. Gef. N 11.24

Zürich, Chem. Laboratorium des eidgen. Polytechnikums.

456. F. Kaufler und E. Bräuer:

Zur Kenntnis der Peridervivate des Naphthalins²⁾.

(Eingegangen am 4. Juli 1907.)

Über die gegenseitige Beeinflussung von Substituenten in der 1.8-Stellung liegt mit Ausnahme der bekannten Ringschließungen relativ wenig Material vor; genau untersucht ist nur die Verbindung, die eine Sulfogruppe gegenüber dem Eintritt eines Azokomplexes ausübt; so entsteht nach Gattermann und Schulze³⁾ aus 1-Naphthol-5-Sulfosäure beim Kuppeln mit Diazoniumverbindungen nicht die zu erwartende *p*-(4)-Azoverbindung, sondern die Azogruppe tritt in die *o*-(2)-Stellung zum Hydroxyl; ferner ist bekannt, daß die 2-Naphthol-8-sulfosäure wesentlich langsamer kuppelt als die 2-Naphthol-6-Sulfosäure. In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluß geprüft, den die Nitrogruppe gegenüber einem in Peristellung eintretenden Azorest ausübt.

Zu diesem Zweck wurde das bisher noch nicht beschriebene 1-Nitro-5-Naphthol dargestellt. Als Kupplungskomponente wurde diazotiertes *p*-Nitranilin verwendet. Es erwies sich, daß die Nitrogruppe ähnlich, aber viel schwächer wirkt als die Sulfogruppe; die Bildung des *p*-Azoderivates wird nicht vollständig verhindert, sondern nur

¹⁾ Grandmougin, diese Berichte **39**, 2494 [1906].

²⁾ Vergl. Bräuer, Dissertation, Zürich 1907.

³⁾ Diese Berichte **30**, 50 [1897].

verzögert, so daß erhebliche Mengen des *o*-Derivates entstehen. Die Disazoverbindung entsteht nur in ganz untergeordnetem Maße, kann aber aus dem *p*-Azoderivate durch Kuppeln unter geeigneten Bedingungen erhalten werden. Das 5-Nitro-1-Naphthol steht also mit Bezug auf die Kupplung etwa in der Mitte zwischen dem 1-Naphthol und der 1-Naphthol-5-Sulfosäure.

Weiter wurde untersucht, ob die Angabe von Clausius¹⁾, daß das 2.7-Dioxynaphthalin beim Kuppeln nur ein Monoazoderivat liefert, im Sinne der Unmöglichkeit einer Disazoverbindung oder nur als sterische Verhinderung aufzufassen ist. Es zeigte sich, daß bei geeigneter Wahl der Kupplungskomponente²⁾ auch ein Disazoderivat, allerdings in geringerer Menge, entsteht; es hindert also der bereits eingetretene Azokomplex den Eintritt des zweiten.

Dagegen gelang es nicht, mehr als eine Nitrosogruppe einzuführen; die Nitrierung jedoch liefert glatt ein Dinitroderivat, was mit der leichten Bildung des 1.8-Dinitronaphthalins aus Naphthalin übereinstimmt.

1. Derivate des 1.5-Nitronaphthols.

Die Darstellung des 1.5-Nitronaphthols geschah durch Verkochung des diazotierten 1-Nitro-5-Naphthylamins. Für die Herstellung des 1-Nitro-5-Naphthylamins sind 3 Methoden angegeben: 1. Die direkte Nitrierung nach Meldola und Streatfeild³⁾; diese liefert nur geringe Mengen eines harzigen und schwer zu reinigenden Produktes. 2. Die partielle Reduktion des 1.5-Dinitronaphthalins mit Schwefelammonium nach den Angaben von Beilstein und Kuhlberg⁴⁾; das Dinitronaphthalin wird am vorteilhaftesten nach der Vorschrift von Gassmann⁵⁾ bereitet, die Friedländersche Vorschrift⁶⁾ erwies sich im vorliegenden Falle als weniger praktisch. 3. Nach den Angaben von Nietzki und Zübelen⁷⁾ wurde Naphthionsäure acetyliert, nitriert und durch Kochen mit Schwefelsäure von 25 % die Acetyl- und Sulfogruppe abgespalten, wodurch direkt das Sulfat des 1.5-Nitronaphthylamins erhalten wird. Die zwei letztgenannten Methoden ergeben ein Produkt von gleicher Qualität, die dritte ist für die Darstellung größerer Mengen am bequemsten.

¹⁾ Diese Berichte **23**, 517 [1890].

²⁾ Inzwischen ist der gleiche Befund für Naphthionsäure als Kupplungskomponente von Noelting und Rohrbach gemacht worden. (Sitz.-Ber. d. Schweiz. Chem. Ges. Genf, 16. Februar 1907.)

³⁾ Journ. Chem. Soc. **63**, 1055.

⁴⁾ Ann. d. Chem. **169**, 87 [1873].

⁵⁾ Diese Berichte **29**, 1243 [1896].

⁶⁾ Diese Berichte **32**, 3531 [1899].

⁷⁾ Diese Berichte **22**, 451 [1889].

Das fein verriebene Nitronaphthylaminsulfat wurde in verdünnter Schwefelsäure suspendiert und in der Kälte unter Rühren diazotiert; nach zwei Stunden wurde das unangegriffene Sulfat abfiltriert, um abermals verrieben und diazotiert zu werden. Die aus 50 g Sulfat erhaltene Lösung wird portionenweise in 3 l siedende Schwefelsäure von 25 % eingetragen. Eine Klumpenbildung und Entstehung einer Harzschicht am Boden muß durch fortwährendes Zerdrücken und Abkratzen verhindert werden. Das rohe Nitronaphthol wird abfiltriert, mit verdünnter (ca. 5-proz.) Natronlauge ausgekocht, mit Säure gefällt und aus Wasser krystallisiert. Die Ausbeute beträgt etwa 30 %. Es bildet dunkelgelbe Krystalle vom Schmp. 165°, die in Toluol und Eisessig leicht, in Alkohol und Äther mäßig, in heißem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser und Ligroin wenig löslich sind. Die Lösungen in Alkali sind gelbbraun.

0.1465 g Sbst.: 0.3406 g CO₂, 0.0478 g H₂O. — 0.2044 g Sbst.: 14.8 ccm N (23°, 727 mm). — 0.2087 g Sbst.: 15.0 ccm N (23°, 727 mm).

C₁₀H₇O₃N. Ber. C 63.49, H 3.70, N 7.42.

Gef. » 63.10, » 3.73, » 7.75, 7.70.

Das Acetylderivat wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten und krystallisiert aus verdünntem Alkohol oder Ligroin in Nadeln vom Schmp. 114°.

0.1964 g Sbst.: 11.4 ccm N (21°, 711 mm).

C₁₂H₉O₄N. Ber. N 6.06. Gef. N 6.14.

Das Benzoylderivat wird mit Benzoylchlorid und Natronlauge dargestellt; das harzige Rohprodukt wird mit Alkohol extrahiert, aus dem sich nach dem Einengen und Versetzen mit etwas Wasser gelbliche Nadeln ausscheiden. Durch Krystallisation aus Methylalkohol wird es rein erhalten. Schmp. 109°.

0.1275 g Sbst.: 6.0 ccm N (22°, 729 mm).

C₁₇H₁₁O₄N. Ber. N 4.78. Gef. N 5.08.

Um die reichliche Harzbildung zu vermeiden, haben wir das Diazotierungsgemisch drei Wochen bei gewöhnlicher Temperatur belassen, es schieden sich gelbe Flocken aus; durch Krystallisation aus Pyridin wurden gelbe Krystalle vom Schmp. 180° (teilweise Zersetzung) erhalten, die sich bei 195—200° lebhaft zersetzen. Dieser Zersetzungspunkt, ebenso wie die Farbenreaktion (bei Behandlung der alkalischen Lösung mit Zinkstaub tritt Rotfärbung auf) stimmten auf das von Graebe¹⁾ sowie von Friedländer und Scherzer⁵⁾ auf anderem Wege erhaltene 5-Nitro-4-Nitroso-1-Naphthol, was durch die Analyse bestätigt wurde.

0.1502 g Sbst.: 17.5 ccm N (18°, 739 mm).

C₁₀H₆O₄N₂. Ber. N 12.84. Gef. N 13.01.

¹⁾ Diese Berichte 32, 2877 [1899]. ⁵⁾ Chem. Zentralblatt 1900, I, 409.

Das überschüssige Nitrit hat somit das Nitronaphthol nitrosiert.

Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wird ein Acetylderivat erhalten; aus Eisessig Krystalle vom Schmp. 136°.

0.1044 g Sbst.: 10.5 ccm N (16°, 726 mm). — 0.0814 g Sbst.: 8.0 ccm N (16°, 725 mm).

$C_{12}H_9O_3N_2$. Ber. N 10.76 Gef. N 10.65, 10.47.

Kupplung des 5-Nitro-1-Naphthols mit *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid.

Das Nitronaphthol wurde in der berechneten Menge Natronlauge von 10 % gelöst und unter Kühlen und Rühren die Diazolösung einfließen gelassen. Die Mengenverhältnisse der entstehenden Produkte sind nahezu identisch, ob 1 oder 3 Moleküle Diazoverbindung angewendet werden.

Das Gemisch färbt sich nach Ausscheidung eines festen Körpers graubraun. Nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur — längeres Stehen bewirkt keine weitere Änderung — wird angesäuert, filtriert und bei 100° getrocknet. Aus 2 g Nitronaphthol werden 3 g rohes Kupplungsprodukt erhalten. Man extrahiert mit je 50 g Toluol. Die zwei ersten Extrakte sind dunkelrot gefärbt, die nächsten werden bald schwach gefärbt. Es hinterbleibt ein in Toluol sehr schwer löslicher Rückstand, der aus heißem Nitrobenzol in stark glänzenden, roten Krystallen erhalten wird. Zersetzungspunkt 252—260°. Die Analyse ergab, daß ein Nitrobenzol-azo-Nitronaphthol vorliegt.

0.1275 g Sbst.: 20.0 ccm N (22°, 721 mm).

$C_{16}H_{10}O_5N_4$. Ber. N 16.56. Gef. N 16.75.

Die Substanz ist in Äther und Petroläther unlöslich, sehr wenig löslich in heißem Toluol und Xylol, ziemlich in heißem Anisol und noch leichter in Nitrobenzol; sie löst sich in kaltem Alkali.

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist violett und entspricht genau jener der 4-Azo-1-Naphtholderivate, z. B. des *p*-Sulfobenzol-4-Azo-1-Naphthols (α -Naphtholorange). Die vorliegende Substanz ist also das *p*-Nitrobenzol-4-azo-5-Nitro-1-naphthol.

Aus den ersten zwei Toluolextrakten scheidet sich nach etwa einem Tage ein Körper aus, der sich in Schwefelsäure mit blauer Farbe löst, und welcher der Hauptmenge nach aus dem Disazoderivat besteht; von dieser Substanz entsteht nur etwa $\frac{1}{2}$ % der Gesamtmenge. Aus Aceton oder Benzol werden dunkle Krystalle vom Schmp. 265° erhalten, die sich in Schwefelsäure grün lösen und reines Disazoderivat sind; eine ausgiebigere Darstellungsmethode ist auf indirektem Wege möglich (s. unten). Die Toluolmutterlauge wird mit der dritten und vierten Extraktion eingeeengt; der sich ausscheidende Niederschlag wird

aus Benzol in Krystallen vom Schmp. 210° und Zersetzungspunkt 235° erhalten. Die Analyse ergab, daß ein dem vorhin beschriebenen isomeres Azoderivat vorliege.

0.0600 g Sbst.: 8.9 ccm (16° , 726 mm).

$C_{10}H_6O_3N_4$. Ber. N 16.56. Gef. 16.47.

Die Substanz ist in Alkohol und Chloroform löslich, leicht in Toluol und Anisol und besonders in Nitrobenzol. Durch ihre Löslichkeit in Äther unterscheidet sie sich vom 4-Derivat. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit roter Farbe, identisch mit jener der *o*-Azoderivate des α -Naphthols, z. B. des β -Naphthochinonphenylhydrazons.

Es liegt also das *p*-Nitrobenzol-2-azo-5-Nitro-1-naphthol vor. Das Natriumsalz ist in Wasser löslich, in starkem Alkali unlöslich. Die Nitrogruppe begünstigt also den Azophenoltypus gegenüber dem Chinonhydrazontypus (β -Naphthochinonphenylhydrazon ist alkalionlöslich).

Auf diesem Verhalten gegen Alkali beruht eine andere Trennungsmethode der Kupplungsprodukte. Das alkalische Kupplungsgemisch wird direkt filtriert, und der Niederschlag so lange mit kalter zweiprozentiger Natronlauge gewaschen, bis die Filtrate nur mehr schwach violett gefärbt sind; sie werden eingeeengt, mit dem ersten Filtrat vereinigt und mit Salzsäure ausgefällt; der Niederschlag besteht hauptsächlich aus dem *o*-Azoderivat, dem etwas *p*-Derivat beigemischt ist; man löst in heißem Nitrobenzol, beim Erkalten krystallisiert das *p*-Derivat aus, und aus der Lösung kann mit Petroläther das *o*-Derivat ausgefällt werden, das durch Krystallisation aus Benzol rein gewonnen wird. Der in der verdünnten Lauge unlösliche Rückstand wird nunmehr mit fünfprozentiger Lauge ausgekocht, bis die Lösungen nur mehr schwach violett sind; der geringe Rückstand ist hauptsächlich Disazoderivat; die Lösungen werden mit Säure gefällt und das *p*-Derivat durch Krystallisation aus Nitrobenzol gereinigt.

Es entsteht aus der Kupplung etwa 10 % *o*-Derivat, als Hauptmenge das *p*-Derivat, etwa $\frac{1}{2}$ % Disazoderivat, und eine ganz geringe Menge eines vierten Körpers, vielleicht eine Diazooxyverbindung.

Zwecks Identifikation des Disazoderivates wurde ein ergiebigerer Weg zu seiner Darstellung gesucht und darin gefunden, daß das *p*-Azoderivat in heißem Alkohol gelöst wird, ein großer Überschuß an Natriumacetat hinzugefügt und nach guter Abkühlung $1\frac{1}{4}$ Mol. der Diazolösung zugegeben werden; es scheidet sich sogleich das Disazoderivat aus; die Lösung enthält unangegriffenes *p*-Derivat. Man filtriert ab, ohne anzusäuern, wäscht mit verdünntem Alkali und Wasser

und krystallisiert aus Benzol oder Aceton mit Wasserzusatz um. Schmp. 265°.

0.0630 g Sbst.: 12.0 ccm N (26°, 726).

$C_{22}H_{13}O_7N_7$. Ber. N 20.21. Gef. N 20.08.

Die Substanz ist in Benzol und Toluol mäßig löslich, leichter in Anisol und Aceton, sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Alkalien.

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist grün, von der gleichen Nuance wie jene der 2.4-Disazoderivate des α -Naphthols. Geringe Beimengungen von *p*-Derivat bewirken eine blaue Schwefelsäurereaktion.

2. Derivate des 2.7-Dioxynaphthalins.

Das D. R.-P. 108166, nach welchem durch Kupplung von 2.7-Dioxynaphthalin mit diazotierter Naphthionsäure ein Disazoderivat entsteht, schien einen Gegensatz zur Angabe von Clausius¹⁾ zu enthalten, nach welcher das 2.7-Dioxynaphthalin nur zur Bildung von Monoazoderivaten befähigt sein soll. Wenn der Clausiussche Befund durch sterische Hinderung erklärbar ist, so mußte es gelingen, mit einem stabilen und schnell kuppelndem Diazokörper ein Disazoderivat zu erhalten. Wir benutzten daher auch hier als Kupplungskomponente diazotiertes *p*-Nitranilin.

4 g 2.7-Dioxynaphthalin wurden in 22 ccm 50-prozentige Kalilauge gelöst, mit 300 ccm Wasser verdünnt und unter Eiskühlung mit einer Diazolösung aus 9 g *p*-Nitranilin gekuppelt. Nach zwei Stunden wird angesäuert, der Farbstoff mit kaltem, dann mit heißem Wasser gewaschen, getrocknet und mit siedendem Toluol extrahiert. Aus den Lösungen scheiden sich beim Erkalten rotbraune, glasglänzende Blättchen aus, die aus Toluol oder Anisol krystallisiert werden. Zersetzungspunkt 280—285°. Die Analyse beweist, daß dieser Körper das Monoazoderivat ist.

0.1200 g Sbst.: 14.4 ccm N (18°, 732.5 mm). — 0.0939 g Sbst.: 11.4 ccm N (17°, 732.5 mm).

$C_{16}H_{11}O_4N_3$. Ber. N 13.59. Gef. N 13.41, 13.56.

Die Substanz ist in Alkohol, Chloroform, Anisol, Toluol leicht löslich, weniger in Eisessig, schwer löslich in Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser.

Die Schwefelsäurereaktion ist violett.

Der Rückstand der Toluolextraktion — auf 10 g Kupplungsprodukt sind 2 l Toluol erforderlich — wird krystallisiert; längeres Er-

¹⁾ Diese Berichte **23**, 517 [1890].

hitzen ist zu vermeiden, da Zersetzung eintritt. Die Krystalle werden mit Alkohol und Äther gewaschen, mit Eisessig zur Entfernung der letzten Spuren des Monoazoderivates ausgekocht und nochmals aus Nitrobenzol krystallisiert. Zersetzungspunkt über 300°.

0.1288 g Sbst.: 0.2738 g CO₂, 0.0414 g H₂O. — 0.0870 g Sbst.: 14.4 ccm N (17°, 733 mm). — 0.0920 Sbst.: 14.9 ccm N) 17.5°, 732 mm).

C₂₂H₁₄O₆N₆. Ber. C 57.62, H 3.11, N 18.34.

Gef. » 57.95, » 3.25, » 18.50, 18.11.

Das Disnitrobenzolzazo-dioxynaphthalin ist löslich in Anisol, Pyridin, Nitrobenzol und Dimethylanilin, schwer in Xylol, fast unlöslich in Toluol und Eisessig; es löst sich in Alkali. Die Schwefelsäurereaktion ist braunrot.

Mit zunehmender Konzentration bei der Kupplung steigt die Menge des Disazoderivates; der beschriebene Ansatz liefert 10%, wird das Gesamtvolum bei der Kupplung von 4 g Dioxynaphthalin auf 150 ccm beschränkt, erhält man 20 % Disazoprodukt.

Bei der Kupplung von 2.7-Dioxynaphthalin mit tetrazotiertem Benzidin reagiert ein Molekül Benzidin mit zwei Molekülen Dioxynaphthalin.

Nachdem sich also erwiesen hatte, daß unter geeigneten Bedingungen ein Disazoderivat entsteht, wurde auch die Nitrosierung näher untersucht. Hier konnte der Befund von Clausius bestätigt werden, daß nur ein Monoderivat entsteht; allerdings fanden wir für den Körper etwas andere Eigenschaften. Vorteilhafter als die Nitrosierung in wäßriger Lösung ist die Anwendung von Eisessig.

10 g 2.7-Dioxynaphthalin werden in 40 g Eisessig gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von 10 g Natriumnitrit versetzt; nach dreistündigem Stehen bei 10° wird mit 100 ccm Wasser verdünnt, der ausgeschiedene schwarze Körper filtriert und aus Alkohol krystallisiert. Er beginnt sich bei 230—240° zu zersetzen. Die Schwefelsäurereaktion ist grün.

0.1664 g Sbst.: 11.4 ccm N (20°, 720 mm).

C₁₀H₇O₃N. Ber. N 7.40. Gef. N 7.37.

Bei intensiverer Nitrosierung, z. B. mit Amylnitrit im Rohr, entstehen schwarze, unlösliche Substanzen.

Bei der Nitrierung des 2.7-Dioxynaphthalins entsteht glatt ein Dinitroderivat, das jedenfalls als das 1.8-Dinitro-2.7-Dioxynaphthalin anzusprechen ist.

20 g 2.7-Dioxynaphthalin werden in 100 g Eisessig gelöst und ein Gemisch aus 40 g Eisessig und 40 g Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) einfließen gelassen und eine Mischung aus 40 g konzentrierter Schwefelsäure und 40 g Eisessig in der Kälte hinzugefügt. Die dunkle Lösung wird in 500 ccm Wasser gegossen und der gelbbraune Niederschlag aus Anisol krystallisiert, wobei gelbe Krystalle vom Zersetzungspunkt 250° erhalten werden.

0.0980 g Sbst.: 0.1752 g CO₂, 0.0242 g H₂O. — 0.1300 g Sbst.: 13.6 ccm N (19°, 719 mm).

C₁₀H₆O₆N₂. Ber. C 48.00, H 2.40, N 11.20.

Gef. » 48.75, » 2.72, » 11.31.

3. Derivate des 2.6-Dioxynaphthalins.

Das 2.6-Dioxynaphthalin wurde durch Kalischmelze aus der 2.6-Naphthalindisulfosäure bereitet und aus Wasser bis zum konstanten Schmp. 215° krystallisiert. Bei der Kupplung mit 3 Molekülen diazotierten *p*-Nitrilins entsteht der Hauptmenge nach ein amorpher Körper, der sich nur in Aceton und Chinolin löst und wahrscheinlich durch gleichzeitige Oxydationswirkung entstanden ist. Bei der Kupplung mit Benzoldiazoniumchlorid entsteht ebenfalls ein analoger Körper. Das alkalische Kupplungsgemisch wird daher direkt filtriert, wobei Monoazoderivat¹⁾ und der unbekannte Körper in Lösung bleiben. Der Niederschlag wird mit Alkali und Wasser gewaschen, und aus Anisol krystallisiert. Die Substanz bildet rote, glänzende Nadeln, die bei 290° noch nicht geschmolzen sind.

Die Analyse beweist, daß das Disazoderivat vorliegt, das ja auch, entsprechend dem Benzolazo- β -Naphthol, in Alkali unlöslich ist.

0.0745 g Sbst.: 9.95 ccm N (16°, 732 mm). — 0.0926 g Sbst.: 13.3 ccm N (18°, 714 mm).

C₂₂H₁₆O₂N₄. Ber. N 15.20. Gef. N 15.20, 15.48.

Die Schwefelsäurereaktion ist kirschrot.

Zürich, Chemisches Laboratorium des Eidgen. Polytechnikums.

457. E. Rupp: Notiz zur jodometrischen Bestimmung des Quecksilbers.

(Eingegangen am 11. Juli 1907.)

Vor einiger Zeit hatte ich über eine Bestimmung von Quecksilber²⁾ berichtet, nach der das Mercurion durch alkalische Formaldehydlösung als Metall ausgefällt und durch $\frac{2}{10}$ -Jod wieder in Lösung übergeführt wird. Die Reduktion erfordert Wasserbadtemperatur, wenn direkt mit Alkali gefällt wird, während Zimmertemperatur ausreicht, wenn durch Jodkaliumzusatz eine vorherige Überführung in Quecksilberjodid-Jodkalium herbeigeführt wird. Wie angegeben, genügt

¹⁾ Dieser Körper wurde inzwischen von Kehrman, diese Berichte **40**, 1962 [1907], dargestellt.

²⁾ Diese Berichte **39**, 3702 [1906].