

Endlich beweisen die Mischungsversuche von Hetero- β -säure und Storax- α -säure, daß die Hetero- β -säure verschieden ist von Storax- β -säure, da diese überhaupt nicht instande ist, die Krystallisation der Storax- α -säure zu beeinflussen.

Damit ist also der erste Teil der Aufgabe gelöst, durch Wegschaffung der Storaxsäure aus der synthetischen Zimtsäure den zweiten Bestandteil dieser Säure zu isolieren und von dieser Säure zu zeigen, daß sie mit der Storaxzimtsäure isomer ist, und daß sie in ihrer α -Form, zu etwa gleichen Teilen mit Storax- α -säure gemischt und aus Äther krystallisiert, eine Säure von dem Charakter der synthetischen Zimtsäure liefert.

Bei den ersten Trennungsversuchen wurde ich in dankenswerter Weise von Hrn. Dr. C. Barkow unterstützt.

73. E. Erlenmeyer jun.: Salzbildung und Additionsreaktionen der aus synthetischen Zimtsäuren gewonnenen isomeren Säuren und Nachweis ihres verschiedenen chemischen Verhaltens.

(Mitbearbeitet von O. Herz und G. Hilgendorff.)

[Mitteilung aus der Kaiserlich Biologischen Anstalt zu Dahlem.]

(Eingeg. am 23. Jan. 1909; mitgeteilt i. d. Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Die in der voranstehenden Abhandlung mitgeteilte Untersuchung hat ergeben, daß die bei der Perkinschen Reaktion entstehende synthetische Zimtsäure zwei isomere Komponenten enthält, die Storaxzimtsäure und die Heterozimtsäure.

Es handelt sich nun weiter darum, zu untersuchen, in welcher Weise sich diese beiden isomeren Zimtsäuren bei der Salzbildung und bei der Bildung von Additionsprodukten verhalten.

Bei der Schwierigkeit der Darstellung größerer Mengen von Heterozimtsäure muß ich mich vorläufig auf die Mitteilung nur weniger Versuche, welche jedoch zu sehr wichtiger Resultaten geführt haben, beschränken, behalte mir aber die weitere Untersuchung in dieser Richtung vor.

Es zeigte sich, daß die gut krystallisierende Storax- α -säure und die scheinbar amorphe, kreibige Hetero- β -zimtsäure sich mit einigen Basen zu gut krystallisierten Salzen verbinden, welche zwar äußerlich sehr ähnlich sind, aber bei der Zersetzung jedesmal die zu ihrer Bildung verwendete Säure unverändert zurückliefern.

Bei anderen Salzen dagegen kam auch äußerlich die Verschiedenheit der angewandten Säuren zum Ausdruck.

Bei der Darstellung einiger Additionsprodukte der isomeren Säuren wurde die bemerkenswerte Tatsache festgestellt, daß die isomeren Säuren sich bei der Addition durch eine sehr beträchtliche Verschiedenheit in der Reaktionsgeschwindigkeit auszeichnen, so daß die Isomeren nicht nur als physikalisch, sondern auch als chemisch verschieden zu gelten haben.

Aus den erhaltenen Additionsprodukten ließen sich die angewandten Säuren unverändert zurückgewinnen. Die Beobachtung der verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeit führte endlich zu einem Trennungsverfahren der synthetischen Säure in Heterozimtsäure und Storaxzimtsäure durch fraktionierte Fällung.

Salze der isomeren Zimtsäuren.

1. Mit Diphenyloxäthylamin vom Schmelzpunkt 163°.

Molekulare Mengen von Storax- α -zimtsäure und Diphenyloxäthylamin verbinden sich in absolut-alkoholischer Lösung zu einem in feinen, farblosen Nadeln krystallisierenden Salz, welches bei 177° schmilzt und bei der Zerlegung die Storaxzimtsäure unverändert zurückliefert.

Vereinigt man in derselben Weise die Hetero- β -zimtsäure mit Diphenyloxäthylamin, so erhält man ein gleichfalls in feinen, farblosen Nadeln krystallisierendes Salz, welches äußerlich von dem ersteren nicht zu unterscheiden ist, welches jedoch in Alkohol etwas leichter löslich ist und, nach öfterer Krystallisation aus Alkohol neben dem anderen Salz erhitzt, bei 172° schmilzt.

Bei der Zerlegung dieses Salzes wird die kreidige Hetero- β -zimtsäure unverändert zurückgewonnen.

2. Mit Brucin.

Auch die Hetero- β -zimtsäure verbindet sich mit Brucin zu einem neutralen und zu einem sauren Salz, welche beide krystallisiert erhalten werden können. Die Brucinsalze der Hetero- β -zimtsäure, von denen das neutrale ebenfalls mit Alkohol krystallisiert, sind in ihrer Krystallform und ihren Zersetzungspunkten denen der Storaxsäure sehr ähnlich, unterscheiden sich jedoch von diesen durch größere Löslichkeit. Die Verschiedenheit in der Löslichkeit ist aber nicht groß genug, um mit Hilfe dieser Salze aufs erste Mal eine vollständige Trennung von den entsprechenden Salzen der Storaxzimtsäure bewirken zu lassen.

Bei der Bestimmung der Drehungswinkel gleichprozentiger Lösungen der Salze der Storaxsäure und der Heterozimtsäure wurden Unterschiede bis zu 20' festgestellt.

Bei der Zersetzung der Brucinsalze der Storaxsäure erhält man Storaxsäure zurück. Bei der Zersetzung der Salze der Heterozimtsäure Heterosäure.

Bestimmte Gemische von Storaxsäure und Heterosäure, welche die letztere im Überschuß enthalten, neigen bei der Vereinigung mit Brucin sehr dazu, nicht krystallisierende Sirupe zu bilden, die ja auch bei der Behandlung der synthetischen Zimtsäure mit Brucin früher stets beobachtet wurden.

Die Zusammensetzung der Brucinsalze wird am besten durch Titration der Zimtsäure festgestellt. Da freies Brucin in alkoholischer Lösung Phenolphthalein nicht rot färbt, so kann man den Gesamtgehalt an Zimtsäure in den Salzen durch $\frac{1}{10}$ -Natronlauge bei Gegenwart von Phenolphthalein in alkoholischer Lösung bestimmen.

3. Über die sauren Kaliumsalze der Storaxsäure, der synthetischen Zimtsäure und der Hetero- β -zimtsäure.

Zum Beweis dafür, daß in den obigen sauren Brucinsalzen das zweite Molekül Zimtsäure nicht etwa als Krystallzimtsäure enthalten ist, sondern daß hier tatsächlich saure Salze vorliegen, analog dem sauren essigsauren Kalium, wurden die sauren Kaliumsalze der Zimtsäuren dargestellt.

Sehr leicht erfolgt die Bildung des sauren Kaliumsalzes der Storax- α -säure, wenn man 6 g der Säure mit 3 g wasserfreiem kohlen-saurem Kalium (ber. 2.78 g) unter Zusatz von wenig Wasser in Lösung bringt und zu dieser Lösung 6 g Storaxzimtsäure, in Alkohol gelöst, hinzufügt. Beim Erkalten scheidet sich das entstandene Salz krystallinisch ab. Man krystallisiert dasselbe öfter aus 75-prozentigem Alkohol um und erhält so prächtige, zentimeterlange, linealartige Krystalle von völlig einheitlichem Charakter.

Die Analyse zeigt, daß ein saures Kaliumsalz vorliegt:

$C_{18}H_{15}O_2K$. Ber. K 11.68. Gef. K 11.45, 11.40.

Das zweite Molekül Zimtsäure läßt sich durch Äther nicht entziehen. Auch gegen kaltes Wasser ist das Salz, welches sauer reagiert und sehr schwer löslich ist, ziemlich beständig; erst in der Hitze findet eine Zersetzung unter Abscheidung von Storaxzimtsäure statt.

Nach derselben Methode wurde auch das saure Kaliumsalz der synthetischen Zimtsäure dargestellt. Nach dem Auskochen des fein pulverisierten Salzes mit Äther wurden bei der Titration mit $\frac{1}{10}$ -Na-

atronlauge für 0.20 g 5.95 ccm verbraucht, statt 5.98 ccm, berechnet für $C_{18}H_{15}O_4K$.

Aus 75-prozentigem Alkohol krystallisiert, erhält man große silberglänzende Blättchen ohne deutliche Umgrenzung, welche denen der synthetischen Zimtsäure sehr ähnlich sind. Durch heißes Wasser findet Zersetzung unter Abscheidung von synthetischer Zimtsäure statt.

Das auf dieselbe Weise gewonnene saure Kaliumsalz der Hetero- β -zimtsäure stellt, ebenso wie die Säure, ein scheinbar amorphes Pulver dar, welches sehr viel leichter in 75-prozentigem Alkohol löslich ist, als die beiden anderen sauren Salze. Bei der Titration wurden statt 5.97 ccm 5.90 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge verbraucht.

Die Bildung saurer Salze in der Zimtsäure-Reihe ist nicht neu. So fand Liebermann¹⁾, daß die von ihm entdeckte Allozimtsäure ausgezeichnet ist durch die Bildung eines sehr charakteristischen, gut krystallisierenden sauren Anilinsalzes. Neuerdings fand ich, daß bereits von Perkin²⁾ die Bildung eines sauren Natriumsalzes der Zimtsäure beobachtet worden ist.

Saures benzoesaures Kalium.

Die Fähigkeit, solche halbgesättigten Verbindungen zu liefern, welche wie die sauren zimtsauren Salze von Doppelmolekülen abgeleitet werden müssen, scheint nicht auf die Zimtsäure und nicht auf die Salze mit Basen beschränkt zu sein. So beobachtete mein Vater³⁾ bei der Einwirkung von Salzsäure auf Phenyljodmilchsäure die Bildung einer einheitlich krystallisierten beständigen Verbindung, welche aus einem Molekül Phenylchlorjodpropionsäure und einem Molekül Zimtsäure besteht. Ferner konnte ich in Gemeinschaft mit Kunlin feststellen, daß das Phenylalanin außer dem neutralen salzsauren Salz ein basisches Salz der Zusammensetzung: $2 C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH + HCl$ bildet⁴⁾.

Die angeführten Beispiele zeigen, daß die Fähigkeit, doppel-molekular in Reaktion zu treten, nicht von der Doppelbindung abhängig sein kann und ich versuchte deshalb, auch von der Benzoesäure ein saures Salz zu erhalten.

Zur Darstellung des sauren benzoesauren Kaliums löst man ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. neutralem benzoesaurem Kalium mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Benzoesäure in siedendem 95-prozentigem Alkohol. Beim Erkalten scheidet sich das entstandene saure Salz in

¹⁾ Diese Berichte **23**, 2515 [1890].

²⁾ Vergl. Roscoe-Schorlemmer, Bd. IV, 971.

³⁾ Ann. d. Chem. **289**, 266 [1896]. ⁴⁾ Ann. d. Chem. **307**, 160 [1899].

schönen, einheitlichen, ziemlich großen Blättchen ab. Die Titration ergab:

$C_{14}H_{11}O_4K$. Ber. Benzoesäure 43.26. Gef. Benzoesäure 43.00.

Bei der Behandlung des Salzes mit trockenem Äther gehen nur geringe Mengen Benzoesäure in Lösung.

In Wasser ist das Salz sehr schwer löslich, die glänzenden Kristalle werden allmählich trübe unter Abscheidung von Benzoesäure.

Das saure Kaliumsalz der Benzoesäure wurde bereits von Gerhardt¹⁾ beschrieben, welcher es zufällig bei der Zersetzung von Benzoesäureanhydrid durch essigsäures Kalium erhalten hat. Mit Brucin bildet die Benzoesäure gleichfalls ein saures Salz.

Bei der Bildung der sauren Salze verhalten sich also die sonst für einbasisch gehaltenen Säuren wie zweibasische Säuren, und es wirft sich die Frage auf, ob es nicht denkbar ist, daß auch die neutralen Salze dieser Säuren sich von dem doppelmolekularen Säuretypus ableiten.

Die von mir früher gemachte Beobachtung, daß das neutrale Brucinsalz der Zimtsäure beim Umkrystallisieren unter Abscheidung von Brucin in das saure Salz übergehen kann, läßt sich meines Erachtens leichter verstehen unter der Annahme, daß bereits dem neutralen Salz der doppelte Säuretypus zugrunde liegt, so daß der Zerfall nach der Gleichung erfolgt:



Unter dieser Voraussetzung hat die Zersetzung des neutralen Salzes in das saure Salz und die freie Base ebensowenig Befremdendes an sich, wie die Zersetzung von anorganischen Neutralsalzen in basische Salze und freie Säure durch die Wirkung des Wassers. Auch die Bildung der beiden salzsauren Salze des Phenylalanins, wird durch diese Annahme verständlicher.

Auf alle Fälle zeigen die hier kurz mitgeteilten Beobachtungen, daß zwischen organischen Molekülen besondere Affinitätswirkungen zur Geltung kommen können, welche die bisherige Affinitätslehre nicht voraussehen ließ.

Die Fähigkeit, doppelmolekular zu reagieren, scheint viel verbreiteter zu sein, als man bisher vermuten konnte. So kann man die Reduktion des Benzaldehyds zu Hydrobenzoin, worauf ich bereits früher²⁾ hingewiesen habe, und analoge Reaktionen am besten verstehen unter der Annahme, daß die Benzaldehyd-Moleküle in bestimmter Weise aneinander gelagert, d. h. dimolekular, in Reaktion

¹⁾ Jahresbericht 1852, 450.

²⁾ Ann. d. Chem. 316, 73 [1901].

treten. Wovon diese Fähigkeit abhängig ist, müssen erst weitere Versuche lehren.

Über die Dibromide der isomeren Zimtsäuren.

Die bisher nachgewiesener Unterschiede zwischen Storaxzimtsäure und Heterozimtsäure sind rein physikalischer Natur, und ich neigte daher der Ansicht zu, daß es sich überhaupt nur um das Vorliegen einer sogenannten physikalischen Isomerie handle. Um so mehr war ich überrascht, als sich bei der neben einander ausgeführten Addition von Brom in Chloroformlösung an die Storaxsäure einerseits und die Heterozimtsäure andererseits ein ausgesprochener Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit bemerkbar machte.

Die Storaxsäure entfärbt Brom verhältnismäßig rasch, wogegen die Addition von Brom an die Heterozimtsäure ungewöhnlich träge verläuft. Auch in der Löslichkeit der gebildeten Dibromide ist ein bedeutender Unterschied bemerkbar, indem sich die größte Menge des gebildeten Storaxsäuredibromids alsbald aus der Lösung abscheidet, während von dem Heterodibromid sehr viel mehr in Lösung bleibt. Nach diesen Beobachtungen kann es nicht zweifelhaft sein, daß auf Grund der verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeit die isomeren Zimtsäuren auch chemisch verschieden sind.

Die Verschiedenheit in der Reaktionsgeschwindigkeit bleibt nicht nur auf die Bromaddition beschränkt, sondern tritt bei allen Reaktionen mehr oder weniger auffallend in Erscheinung. So wurde schon vorher beobachtet, daß der Ester der Storaxsäure rascher und vollständiger verseift wird als der der Heterozimtsäure.

Von der Verschiedenheit der Reaktionsgeschwindigkeit bei anderen Reaktionen und die darauf gegründete Trennung wird noch die Rede sein.

Was nun die Dibromide der beiden Säuren anlangt, so ist der Unterschied zwischen beiden in der äußeren Umgrenzung der Krystalle und im Schmelzpunkt nicht groß. Für das Storaxdibromid wurde der Schmp. 205–206°, für das Heterodibromid 204° gefunden (Glaser gab für Zimtsäuredibromid 195°, Stockmeier 201° an).

Sehr auffallend aber ist die Verschiedenheit der beiden Dibromide in dem Dickenwachstum der Krystalle. Das Storaxdibromid krystallisiert in dicken, derben Krystallen, während das Heterodibromid ähnlich wie die Hetero- α -zimtsäure nur in ganz dünnen Blättchen erhalten wurde.

Zum Vergleich wurde auch das Dibromid der synthetischen Zimtsäure dargestellt. Die Krystalle desselben stehen in der Mitte zwischen den beiden anderen. Sie zeigen eine viel größere Aus-

dehnung als die anderen beiden und eine erheblich größere Dicke als das Heterodibromid. Daß die Dibromide noch die beiden Säuren enthalten, aus denen sie gebildet wurden, konnte durch die Rückverwandlung in die Zimtsäuren gezeigt werden. Aus dem Storaxdibromid wurde nach der Methode von Liebermann¹⁾ mit Zinkstaub und Alkohol Storaxsäure zurückerhalten, aus dem Heterodibromid die Heterozimtsäure. Aus dem Dibromid der synthetischen Säure entstand stets eine Mischsäure, in der die Storaxsäure vorherrschte, so daß man annehmen muß, daß bei dieser Reaktion, die sehr heftig verlaufen kann, ein Teil der Heterosäure in die stabilere Storaxsäure überzugehen vermag.

Eine optische Aktivität konnte bei keinem der Dibromide nachgewiesen werden. Die kristallographische Untersuchung der Dibromide zu übernehmen, hat Hr. Prof. Dr. Hintze in Breslau die Güte gehabt, und ich werde mir nach ihrem Abschluß erlauben, darauf zurückzukommen.

Trennung der synthetischen Zimtsäure auf Grund verschiedener Reaktionsgeschwindigkeit.

Daß sich die verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit der Storaxsäure und der Heterozimtsäure zur Trennung der synthetischen Zimtsäure nutzbar machen läßt, zeigte ein Versuch, bei dem an synthetische Zimtsäure unterchlorige Säure addiert wurde. Bei dieser Addition entzieht sich bekanntlich stets ein Teil der Zimtsäure der Reaktion. Die Untersuchung der unverändert gebliebenen Zimtsäure ergab das Vorliegen reiner kreidigen Hetero- β -zimtsäure, woraus folgt, daß auch bei der Addition von unterchloriger Säure die Heterozimtsäure beträchtlich langsamer reagiert.

Trennung der synthetischen Zimtsäure in Heterozimtsäure und Storaxzimtsäure nach der verschiedenen Säurestärke.

20 g synthetische Zimtsäure, aus natürlichem Benzaldehyd (Schimmel) dargestellt, wurden in 800 ccm Wasser suspendiert und mit verdünnter Sodalösung in der Hitze neutralisiert. Zu dieser Lösung des neutralen Natriumsalzes setzt man 5 ccm 10-proz. Salzsäure. Der dadurch ausgeschiedene zehnte Teil der angewandten Zimtsäure wird durch Kochen in Lösung gebracht, die Lösung darauf abgekühlt und die abgeschiedene Zimtsäure durch Filtration getrennt. Zu dem Filtrat werden aufs neue 5 ccm 10-proz. Salzsäure gegeben und die abgeschiedene Säure in derselben Weise behandelt usw. Im ganzen wurden so 10 Fraktionen gewonnen.

¹⁾ Diese Berichte **28**, 2242 [1895].

Bei der Abscheidung der ersten drei Fraktionen durch Abkühlung wurden die gleichen Erscheinungen beobachtet, wie bei der Abscheidung der Hetero- β -zimtsäure. Die gewonnenen Säuren dieser Fraktionen stellen nach dem Trocknen kreidige Pulver dar, welche auch bei der Krystallisation aus Äther die charakteristischen Merkmale der Heterozimtsäure zeigen. Fraktion 4 hatte den Charakter der Hetero- α -säure. Die Fraktion 5 kommt in ihrem Charakter der synthetischen Säure am nächsten. Fraktion 6 ergab dünne Täfelchen von der Form der Storax- α -säure. Die Fraktionen 7—9 lieferten aus Äther prächtige, stark lichtbrechende Kryställchen reiner Storax- α -säure. Fraktion 10 endlich lieferte den Rest in Form der Storax- β -säure.

Diese Versuche der fraktionierten Fällung der synthetischen Zimtsäure, welche mehreremal mit dem gleichen Resultat wiederholt wurden, beweisen, daß die beiden isomeren Komponenten der synthetischen Zimtsäuren, die Heterosäure und die Storaxsäure, verschiedene Säurestärke besitzen, und zwar ist die zuletzt ausgefällte Storaxsäure als die stärkere Säure anzusprechen.

Ich hoffe, daß es gelingen wird, auf diesem Wege ein zweckmäßigeres Verfahren zur Abscheidung der Heterozimtsäure auszuarbeiten.

In der bald folgenden Abhandlung werde ich zeigen, daß die Heterosäure in geringerer Menge auch von der Pflanze produziert wird, und daß man bei anderen synthetischen Darstellungsweisen der Zimtsäure sowohl zu synthetischer Zimtsäure als auch zu Storaxsäure gelangen kann und daß die Bildung der Storaxsäure in diesen Fällen zum Teil auf Umwandlung, zum Teil auf Trennung zurückzuführen ist. Danach hat man als synthetische Säure die bei der Perkin'schen Reaktion aus dem chlorfreien, käuflichen Benzaldehyd erhaltliche Zimtsäure zu bezeichnen.

Ferner werde ich zeigen, unter welchen Bedingungen es gelingt, Heterozimtsäure in Storaxzimtsäure und umgekehrt zu verwandeln.

Endlich werde ich den Beweis liefern, daß die Isomerie von Heterozimtsäure und Storaxzimtsäure auf die Fähigkeit des Benzolkerns, in mehreren mehr oder weniger stabilen Zuständen zu existieren, zurückzuführen ist. Auf der gleichen Ursache wird wohl auch die Isomerie in der Allozimtsäure-Reihe beruhen.

Auf die Existenz verschiedener Zustände beim Benzol hat bereits v. Baeyer¹⁾ in seinen klassischen Untersuchungen aufmerksam gemacht.

¹⁾ Ges. Schriften II, 100 u. 257.

Seite 257 schreibt er: »Ich habe in der langen Reihe von Beobachtungen über das Verhalten der ungesättigten Hydrosäuren nicht eine einzige Tatsache aufgefunden, welche für die Existenz von Parabinungen spräche, und glaube daher bewiesen zu haben, daß der Benzolkern in zwei Zuständen existieren kann, die als tautomer zu betrachten sind, in dem Sinne, daß jedem einzelnen Derivat eine bestimmte Konstitution zukommt.«

Bei den isomeren Zimtsäuren zeichnen sich die Zustände des Benzols durch besondere Beständigkeit aus, so daß man die den beiden Zuständen entsprechenden Säuren von einander trennen und ohne Veränderung in Derivate verwandeln kann. Diese Zustände ließen sich auch bei einfachen Benzolabkömmlingen feststellen. So z. B. gelang es, die den beiden Zimtsäuren entsprechenden Benzaldehyde auf verschiedenen Wegen zu erhalten und diese durch die Perkinsche Reaktion einerseits direkt in Storaxsäure, andererseits in Heterozimtsäure überzuführen.

Es kann nicht zweifelhaft sein, daß diese neu entdeckte Isomerie bei Benzolderivaten für die Biochemie von weittragender Bedeutung ist. So hat es sich z. B. herausgestellt, daß natürlicher Benzaldehyd anderer Herkunft zum größten Teil aus dem die Storaxsäure liefernden Benzaldehyd besteht.

Auf die Beobachtungen anderer Autoren (Kauffmann, Vorländer, Knoevenagel), welche bezüglich des Benzols zu ähnlichen Schlüssen führen, werde ich später eingehen.

74. E. Erlenmeyer jun.: Bemerkung zu der Abhandlung von Hrn. Biilmann über die isomeren Zimtsäuren.

[Mitteilung aus der Kaiserlichen Biologischen Anstalt zu Dahlem.]

(Eingeg. am 23. Januar 1909; mitget. in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Im Hinblick auf die voranstehend mitgeteilten Untersuchungen glaube ich heute davon Abstand nehmen zu sollen, auf eine nähere Besprechung der Beobachtungen, welche Hr. Biilmann¹⁾ bei den Isozimtsäuren gemacht hat, und den angeblichen Nachweis der Polymorphie einzugehen. Ich möchte nur bemerken, daß ein Teil seiner Beobachtungen mit früheren Beobachtungen von Liebermann und mir nicht im Einklang steht, und daß sie in ihrer Gesamtheit nicht genügen, um die auch heute noch von mir für wahrscheinlicher gehaltene Ansicht, daß es sich bei den drei aus der Allozimtsäure herstellbaren Zimtsäuren um sehr labile, in einander verwandelbare Iso-

¹⁾ Diese Berichte **42**, 182 [1909].