

von 4.2 l trockenem Methyl-äthyl-keton und 500 g wasserfreiem, gekörntem Kaliumcarbonat eingetragen. Anschließend wurde noch 2 Tage gekocht und dann, nach dem Filtrieren, das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde mit wenig Benzin aufgenommen, das ausgeschiedene Kaliumjodid und eine geringe Menge schwerlöslicher Polymerisate durch Filtrieren entfernt und nach dem Verdunsten des Benzins der Rückstand im Vak. destilliert. Ich erhielt neben wenig Vorlauf 1.9 g (68% d. Th.) einer konstant bei 162° (1 mm) siedenden Fraktion, die aus dem Ester XI bestand, der ohne Reinigung weiterverarbeitet wurde.

*racem.* Muscon.

Eine Probe des Esters wurde in 80-proz. kalter Schwefelsäure gelöst und nach Beendigung der CO<sub>2</sub>-Entwicklung mit Wasserdampf destilliert. Das stark nach Moschus riechende Destillat (3 l) ergab nach dem Ausäthern *racem.* Muscon vom Sdp.<sub>0.8</sub> 132—134°. Mit Semicarbazid-Lösung bildete sich das in Methanol verhältnismäßig leicht lösliche Semicarbazon, das nach dem Umkrystallisieren bei 133—133.5° schmolz.

Die entsprechenden Daten für natürliches Muscon sind nach Ruzicka<sup>7)</sup>: Sdp.<sub>0.5</sub> 130°, Semicarbazon: Schmp. 134°, und für *racem.* Muscon nach Ziegler und Weber<sup>8)</sup>: Sdp.<sub>1.2</sub> 128°, Semicarbazon: Schmp. 133.5—134.5°, nach Ruzicka<sup>4)</sup>: Semicarbazon: Schmp. 136—137°.

5.020 mg Sbst.: 12.685 mg CO<sub>2</sub>, 4.950 mg H<sub>2</sub>O. — 4.195 mg Sbst.: 0.5562 ccm N<sub>2</sub> (25.5°, 713 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. C 69.09, H 11.26, N 14.23.

Gef. „ 68.92, „ 11.03, „ 14.23.

## 165. Hans Paul Kaufmann: Die Umsetzung von Tetranitromethan mit Fettsäuren und Fetten\*).

[Aus d. Institut für Pharmazie u. chem. Technologie d. Universität Münster i. W.]  
(Eingegangen am 1. September 1942.)

Die Auffindung neuer Kennzahlen (Rhodanzahl, partielle Jodzahl, Dienzahl, Carbonylzahl) und ihre zweckmäßige Auswertung hat die Möglichkeit geschaffen, auch komplizierte Gemische ungesättigter Fettsäuren quantitativ zu bestimmen<sup>1)</sup>. Die Zusammensetzung zahlreicher natürlicher Fette, darunter auch altbekannter und praktisch viel benutzter, wie Leinöl, Sojaöl, Holzöl, ist auf diese Weise erstmals erkannt worden<sup>2)</sup>. Sind diese Verfahren somit in der Forschung ebensowenig zu entbehren wie in der Praxis der Fettindustrie, so darf doch nicht verkannt werden, daß ihre Anwendung häufig zeitraubend und umständlich ist. Bei der Härtung eines Speisefettes oder der Veredlung trocknender Öle zu Anstrichzwecken, häufig auch bei der Arbeit des Züchtungsforschers, werden Verfahren benötigt,

<sup>7)</sup> Helv. chim. Acta **9**, 721 [1926].

\* Studien auf dem Fettgebiet, 103. Mitteilung.

<sup>1)</sup> H. P. Kaufmann u. J. Balthes, B. **70**, 2545 [1937].

<sup>2)</sup> H. P. Kaufmann, Studien auf dem Fettgebiet, Verlag Chemie, Berlin 1935. S. 186 u. folgende.

die sich einfach und in kürzester Frist durchführen lassen. Hier liegen große Zukunftsaufgaben physikalischer Untersuchungsmethoden. Wohl sind neben den altbekannten physikalischen Verfahren, wie Bestimmung von Schmelzpunkt, Erstarrungspunkt usw., in letzter Zeit auch die Fortschritte auf dem Gebiet der Refraktometrie, Spektrographie, Interferometrie, Viscosimetrie usw. auf dem Fettgebiet berücksichtigt worden, und die Messung der Lichtbrechung ist bei der Kontrolle der Fetthärtung ebenso wichtig wie die der Viskosität bei der Herstellung von Anstrichmitteln. Aber den häufig unerläßlichen Einblick in die Mengenverhältnisse der Einzelbestandteile vermitteln sie nicht.

Nachstehende Untersuchungen befassen sich mit der Frage, ob colorimetrische Methoden zur quantitativen Ermittlung der ungesättigten Bestandteile der Fette verwendet werden können. Wie man durch völlige oder teilweise bzw. selektive Absättigung der vorhandenen mehrfachen Bindungen mit Halogenen, halogenähnlichen Stoffen (Rhodan) oder Maleinsäureanhydrid die maßanalytischen Methoden der „Enometrie“ entwickelte, die zu dem eingangs erwähnten Kennzahlensystem führten, müßte nach Stoffen gesucht werden, die unterschiedliche und leicht meßbare Farbreaktionen geben. Leider kennt man aber nur wenige colorimetrisch verwertbare, an mehrfachen Bindungen angreifende Farbreaktionen. Dieses Gebiet muß also von Grund auf bearbeitet werden. Verschiedene Farbreaktionen für einfach-, mehrfach- und konjugiert-ungesättigte Säuren, daneben eine alle vorhandenen mehrfachen Bindungen erfassende Umsetzung sind zu suchen und zu colorimetrischen Methoden auszubauen. Ein Erfolg in dieser Richtung wäre nicht nur für die Fettchemie, sondern auch für andere Naturstoffe und für ungesättigte Verbindungen überhaupt von Wert.

Qualitative Farbreaktionen mit ungesättigten Verbindungen sind bereits bekannt, so die Umsetzung mit Tetranitromethan, auf die weiter unten näher eingegangen wird. Weiterhin hat man aromatische Kohlenwasserstoffe und Polyene mit Chinonen, mehrfach nitrierten Benzolen, bestimmten Säureanhydriden und Chloriden zu farbigen Molekülverbindungen umgesetzt. E. Eigenberger<sup>3)</sup> hat vor kurzem die Farbreaktion konjugiert-ungesättigter Fette, insbesondere die Blaufärbung holzölartiger Öle mit Chloranil untersucht. In Leinöl-Holzöl-Mischungen konnte er Holzöl durch Zusatz von Chloranil, Chinon oder Trinitrobenzol bis herab zu etwa 5% nachweisen. Von Wichtigkeit ist seine Beobachtung, daß bei Standöl mit Chloranil die gleiche Braunfärbung erzeugt wird wie bei Synourinöl, während nicht behandeltes Leinöl diese Reaktion nicht gibt. Darin wird eine Bestätigung des Auftretens von konjugiert-ungesättigten Systemen bei Erhitzung von Leinöl erblickt. Nach Eigenberger läuft neben der Blaufärbung von Chloranil mit Holzöl ein davon unabhängiger Dehydrierungsvorgang ab, bei dem das Chloranil zu Tetrachlorhydrochinon reduziert wird. G. Woker<sup>4)</sup> hat unlängst bei Untersuchung des „Vitamins F“ eine Reihe von Farbreaktionen beschrieben, bei denen Wasserstoff-Donatoren zur Anwendung kamen. Im übrigen sind auf dem Fettgebiet nur Farbreaktionen gebräuchlich, die durch die Begleitstoffe natürlicher Fette bedingt sind. Da letztere bei der Raffination verändert bzw. entfernt werden, sind diese Nachweise von zweifelhaftem Wert.

<sup>3)</sup> Fette u. Seifen **47**, 577 [1940].

<sup>4)</sup> Helv. chim. Acta **24**, 98 [1941].

In den letzten Jahren sind in meinem Institut Versuche begonnen worden, die eine Auswertung colorimetrischer Messungen im Rahmen der systematischen Fettanalyse zum Gegenstand haben. Unter Mitarbeit von Fräulein Bao Wei King und der Herren Lan Sun Huang und Paul Kirsch ist zunächst die Umsetzung von Tetranitromethan mit Fettsäuren und Fetten untersucht worden<sup>5)</sup>.

Die Tetranitromethan-Reaktion ungesättigter Verbindungen ist nahezu gleichzeitig von A. Werner<sup>6)</sup> und J. Ostromisslensky<sup>7)</sup> gefunden worden. Folgende Färbungen werden angegeben: Äthylen und Butadien hellgelb; Amylen und Hexylen intensiv gelb; Dihydrobenzol rötlich-braun, Tetrahydrobenzol rotbraun, Pinen rötlich-gelb, Campher und Menthen bräunlich-rot; Benzol, Toluol und Xylol hellorange-gelb; Anthracen rosarot bis rötlich-braun, Acenaphthen blutrot, Fluoren rotgelb, Pyren dunkel-rot. — Allylalkohol orange-gelb, Eugenol, Isoeugenol, Guajol bräunlichrot, Cholesterin hellgelb. — Jonon bräunlich, Citral orange; Phenol, Brenzcatechin orangerot, Resorcin bzw. Hydrochinon rötlich-rotbraun; Phenetol und Anisol intensivrot; Cumarin kanariengelb, Vanillin orange-gelb;  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol braunrot. — Pyridin hellgelb. Chinolin bräunlichrot. Starke Farbreaktionen gaben auch aromatische Amine (Dimethylanilin und *o*-Toluidin), im Gegensatz zu den aromatischen Nitroverbindungen. J. Ostromisslensky und auch L. Knorr<sup>8)</sup> erkannten Enole mit Hilfe der Tetranitromethan-Reaktion; der Acetessigester (Gleichgewichtsester) färbte sich mit Tetranitromethan goldgelb, die Enolform des Benzyliden-bis-acetessigesters zitronengelb, während die Ketoform farblos blieb. Über Fettsäuren liegen folgende Angaben vor: Gesättigte Fettsäuren keine Reaktion, ungesättigte gelb, sofern die Äthylenbindung nicht in Nachbarschaft zur Carboxylgruppe steht (Werner). Ostromisslensky erwähnt bei Fumar- und Maleinsäure einen negativen Befund. Di- und Tetrahydrophthalsäure färbten sich gelb, Anthranilsäure orangerot, Sylbinsäure bräunlichrot. Tertiärbutyläthylen<sup>9)</sup>, Hentriakonten<sup>10)</sup>, Hedcragenin<sup>11)</sup>, das einfach ungesättigte Bassenylacetat<sup>12)</sup> usw. ergaben mit Tetranitromethan Gelbfärbungen. Andere Untersuchungen zeigten jedoch, daß weder das Auftreten noch das Ausbleiben einer Färbung eindeutige Rückschlüsse auf das Vorliegen von Äthylen-Bindungen gestatten. Andererseits tritt eine Färbung auch bei gesättigten Verbindungen auf. Nach O. Filipow<sup>13)</sup> geben Trimethylen-Verbindungen eine Gelbfärbung. E. M. Harper und A. K. Macbeth<sup>14)</sup> fanden diese bei Diäthylsulfid, Phosphortriäthyl, 1,4-Dioxan, 1,4-Thioxan, 1,4-Dithian usw.; 1,4-Dimethyl-piperazin wird rötlichbraun. Die gleichen Untersucher betonen wiederum die negative Tetranitromethan-Reaktion bei *symm.* Dichloräthylen, Allylchlorid,  $\beta$ -Chlorpropylen und — in Erweiterung der Angaben der Entdecker der Reaktion — den Estern der Fumar- und Malein- sowie der Crotonsäure. D. L. Hamnick und R. P. Young<sup>15)</sup> zeigten, daß Polynitroverbindungen und aromatische Kohlenwasserstoffe gewöhnlich gut kristallisierte Komplexverbindungen liefern, während dies bei Tetranitromethan nicht der Fall ist. Aus colorimetrischen Messungen folgt, daß sich die Farbtintensität linear mit der Konzentration der Kohlenwasserstoffe ändert. Nur Mesitylen machte

<sup>5)</sup> Vortrag anlässlich der Gemeinschaftstagung der DGF, des VDCh und des Forschungsdienstes im Mai 1940 in Berlin.

<sup>6)</sup> B. **42**, 4325 [1909].

<sup>7)</sup> B. **43**, 197 [1910]; Journ. prakt. Chem. [2] **84**, 489 [1911].

<sup>8)</sup> B. **44**, 1138 [1911].

<sup>9)</sup> W. Fomin u. N. Sochanski, B. **46**, 246 [1913].

<sup>10)</sup> R. Pummerer u. H. Kranz, B. **62**, 2626 [1929].

<sup>11)</sup> A. Winterstein u. W. Wiegand, Ztschr. physiol. Chem. **199**, 511 [1931].

<sup>12)</sup> J. H. Beynon, I. M. Heilbron u. F. S. Spring, Journ. chem. Soc. London **1937**, 989.

<sup>13)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 1189 [1914] (C. **1915** I, 1057).

<sup>14)</sup> Journ. chem. Soc. London **107**, 87, 1824 [1915].

<sup>15)</sup> Journ. chem. Soc. London **1936**, 1463.

eine Ausnahme. Weitere Untersuchungen stammen von L. Ruzicka und Mitarbeitern<sup>16)</sup>, die zahlreiche Stoffe auf ihr Verhalten gegenüber Tetranitromethan prüften. Auch  $\alpha$   $\beta$ -ungesättigte Aldehyde (Crotonaldehyd,  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthyl-acrolein) verhielten sich im Gegensatz zu Aldehyden mit entfernterer Lage der Doppelbindung passiv; cyclische  $\alpha$   $\beta$ -ungesättigte Ketone (Piperiton, 3-Methyl-cyclohexenon) zeigten gleichfalls nur ganz geringe Gelbfärbungen. Andererseits lieferten die Amyrine und andere Verbindungen mit reaktionsträger Doppelbindung (Dihydroabietinsäure, Dihydrolävopinarsäure, Dihydrodextropimarsäure, Dioxyabietinsäure, Dioxydextropimarsäure, Tetrahydrobisabolen, Cyclogeraniumsäure) mit Tetranitromethan in Chloroform-Lösung einwandfreie Gelbfärbungen. Sie verschwanden bei den völlig hydrierten Verbindungen.

### Qualitative Untersuchung von Fettsäuren und Fetten.

Das Verhalten des Tetranitromethans gegenüber ungesättigten Verbindungen ließ vermuten, daß auch bei Fettsäuren erhebliche Unterschiede festzustellen sind. Zunächst zeigte es sich, daß Fettsäuren mit dreifachen Bindungen, z. B. Stearolsäure, ähnlich wie andere von uns untersuchte Verbindungen der Acetylen-Reihe (Acetylen in Aceton, Butindiol in  $\text{CCl}_4$ ) keine Färbung liefern. Diese Beobachtung erscheint wichtig, da neuerdings mitunter bei natürlichen Fetten die Frage zu entscheiden ist, ob dreifache oder zweifache Bindungen vorliegen. Hier dürfte die Tetranitromethan-Reaktion mit Erfolg heranzuziehen sein.

Wir versetzten die zu untersuchenden Stoffe als solche oder gelöst in indifferenten Lösungsmitteln, vorzugsweise Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, mit gereinigtem, farblosem Tetranitromethan. Um die Eigenfarbe der Fette auszuschalten, wurden sie in schonender Weise entfärbt oder mit den genannten Lösungsmitteln bis zur Farblosigkeit verdünnt. Nachstehende Angaben (Tafel 1) beziehen sich auf die Umsetzung von Tetranitromethan mit flüssigen Stoffen ohne Lösungsmittel, mit festen in Chloroform.

Tafel 1  
Fettsäuren

Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure .....	farblos
Ölsäure, Ricinolsäure, Erucasäure .....	gelb
Elaidinsäure, Brassidinsäure .....	blaß gelblich-grün
9.12-Linolsäure .....	dunkelgelb
Linolensäure, Tranfettsäuren .....	orange
9.11-Linolsäure (konzentriert), Elacostearinsäure, Licansäure, Parinarsäure .....	dunkelrot

### Fette

Cocosöl, Palmkernfett, Schweineschmalz, Kakaobutter, Talge..	blaß gelb
Oliveöl, Mandelöl, Erdnußöl, Teesaatöl, Ricinusöl .....	gelb
Sojaöl, Maisöl, Rüböl, Sesamöl .....	dunkelgelb
Walnußöl, Leinöl, Perillaöl .....	orange
Holzöl, Oiticicaöl, Parinariumöl .....	dunkelrot.

Bei etwa gleicher Konzentration der untersuchten Stoffe sind also erhebliche Abstufungen der Intensität der Färbungen vorhanden. Bei Fettsäuren und Fetten mit isoliert-ungesättigten Bindungen vertieft sich

<sup>16)</sup> A. 471, 25 [1929].

die Farbe mit wachsender Jodzahl, d. h. mit der Menge der Ölsäure und Linolsäure in den nicht bzw. halbtrocknenden, der Linolensäure in den trocknenden Fetten. Noch charakteristischer sind die Farbreaktionen der konjugiert-ungesättigten Fettsäuren bzw. ihrer Glyceride. Die 9.11-Linolsäure (Ricinensäure) wies in 10-proz. Lösung nach Zusatz von Tetranitromethan eine blutrote Farbe auf, die in wachsender Verdünnung schwächer wurde. Der Farbton schlug dabei gleichzeitig nach Orange um. Anders die dreifach konjugiert-ungesättigten Verbindungen: hier blieb auch bei starker Verdünnung die rote Farbe erhalten bzw. blaßte nach Rosa ab. Die Erfassungsgrenze der Elaeostearinsäure in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung liegt bei  $\frac{1}{1000}$  Mol, d. h. bei einer Konzentration von 0.03 %. Auch Holzöl reagierte bei 1:1000 noch erkennbar. Hierdurch ist eine empfindliche Methode des Nachweises von Holzöl bzw. Oiticicaöl in anderen trocknenden Fetten, z. B. Leinöl, gegeben. Ein Zusatz von 1 % Holzöl zu Leinöl ist noch nachzuweisen. Über Einzelheiten dieses für die Anstrichmitteluntersuchung wichtigen Verfahrens soll an anderer Stelle berichtet werden, desgleichen über die Verfolgung der Polymerisation der genannten Fette bei technischen Prozessen mit Hilfe dieser Farbreaktion.

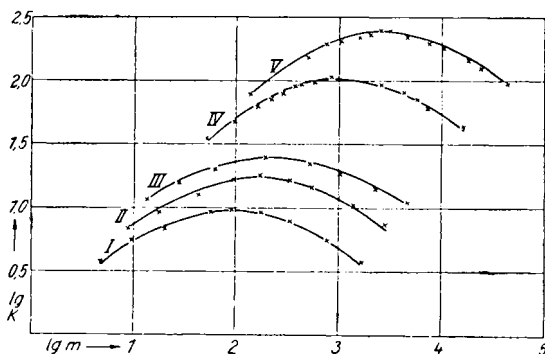
Daß die Rotfärbung mit Tetranitromethan kein allgemein gültiges Kriterium für konjugiert-ungesättigte Systeme durchweg ist, zeigte ein Versuch mit Isopren. Dieses wies mit Tetranitromethan nur eine Gelbfärbung auf. Inwieweit bei den hochmolekularen Fettsäuren die bei 9.11-Linolsäure, Elaeostearinsäure und Licansäure beobachtete Erscheinung verallgemeinert werden kann, bedarf weiterer Untersuchung. Wir möchten aber schon jetzt bei noch unbekannten natürlichen Fettsäuren das Auftreten der Rotfärbung in konzentrierten Lösungen als Hinweis auf die Gegenwart konjugierter Doppelbindungen ansehen. Die Entscheidung, ob dreifach ungesättigte oder konjugiert-ungesättigte Systeme vorliegen, wird auf diese Weise erleichtert. Sie ist auch auf dem Fettgebiet wichtig. So nehmen z. B. A. Steger und J. van Loon im Isanoöl eine Säure an, die neben isolierten Doppelbindungen eine dreifache Bindung enthält. Ihre Beobachtung, daß konjugierte Doppelbindungen abwesend sind (keine Dienzahl!), wird dadurch gestützt, daß bei einem, uns von Herrn Dr. Grandel, Emmerich, freundlichst überlassenen Isanoöl mit Tetranitromethan keine Rotfärbung auftrat.

Bei den *cis-trans*-isomeren Fettsäuren zeigen sich beachtenswerte Unterschiede. Elaidinsäure und Brassidinsäure reagieren so schwach, daß zunächst angenommen wurde, sie gäben mit Tetranitromethan keine Färbung. Die stufenphotometrische Prüfung lehrte aber, daß dies doch der Fall ist. Während 5-proz. Lösungen von Ölsäure in Tetrachlorkohlenstoff mit Tetranitromethan kräftig gelb werden, zeigte eine sehr sorgfältig gereinigte Elaidinsäure unter gleichen Bedingungen nur einen blaß gelbgrünlichen Farbton. Letzterer trat sofort auf, so daß die später geschilderte Isomerisierung unter dem Einfluß des Tetranitromethans zunächst nicht anzunehmen ist. Erst bei sehr hohen Konzentrationen tritt Vertiefung zu Grün gelb auf. Die verschiedene Aktivität der Ölsäure und Elaidinsäure — bei Erucasäure und Brassidinsäure liegen die Verhältnisse analog — konnten wir früher bereits bei der Anlagerung von Bromjod, in Methylalkohol an Natriumbromid locker gebunden, feststellen. Die damals gezogene Schlußfolgerung, daß Ölsäure die *cis*-Form, Elaidinsäure die *trans*-Form ist, wird also auch durch die Tetranitromethan-Reaktion gestützt.

## Messungen im Pulfrich-Photometer.

(Nach Versuchen von Paul Kirsch.)

Es sollte untersucht werden, wieviel Mol. Tetranitromethan je Doppelbindung bei einem Maximum der Färbung notwendig sind. Ferner war zu klären, ob die Intensität der Färbung bei Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure der Anzahl der Doppelbindungen entspricht. Zunächst erwies sich, daß ein sehr großer Überschuß an Tetranitromethan angewandt werden muß, wenn man das Maximum der Farbtintensität erreichen will. Letzteres tritt unter den gewählten Versuchsbedingungen bei der Ölsäure bei einem Mol.-Verhältnis von ungefähr 80 Mol. Tetranitromethan auf 1 Mol. Ölsäure ein, bei der Linolsäure war etwa die doppelte, bei Linolensäure die dreifache Menge nötig. Das Verhältnis der zur Erreichung einer maximalen Farbtintensität nötigen Menge Tetranitromethan entspricht also tatsächlich etwa der Zahl der Doppelbindungen. Bei den konjugiert-ungesättigten Säuren — bei 9.11-Linolsäure und bei  $\alpha$ -Elaeostearinsäure — waren noch größere Mengen von Tetranitromethan erforderlich. Man kann annehmen, daß es sich um Gleichgewichtsreaktionen handelt, doch ist es daneben auch nicht ausgeschlossen, daß ein primär entstehendes Addukt Tetranitromethan weiter anlagert. Die Intensität der Färbungen nimmt in ähnlichem Verhältnis zu; wie sie sich aus der Lage der Maxima in der Abbild. 1 ergibt.



Abbild. 1. Lichtabsorption von Ölsäure (I), Linolsäure (II), Linolensäure (III), 9.11-Linolsäure (IV) und  $\alpha$ -Elaeostearinsäure (V) nach Zusatz von Tetranitromethan in Chloroform.

In der Tafel 2 ist  $m$  die Anzahl der Mol. Tetranitromethan auf 1 Mol. Fettsäure,  $k$  der Extinktionskoeffizient, definiert durch die Gleichung  $\frac{I}{I_0} = 10^{-kcd}$ , worin  $I_0$  die Intensität des eintretenden Lichtes,  $I$  die Intensität des austretenden Lichtes,  $c$  die Konzentration in Mol je Liter,  $d$  die Schichtdicke in Zentimetern ist. Gemessen wurde mit Filter 9, max. Durchlässigkeit 4360 ÅE.

Die Fettsäuren waren in Chloroform gelöst, und zwar war die Lösung der Ölsäure  $m/_{10}$ , die der Linolsäure  $m/_{20}$ , die der Linolensäure  $m/_{30}$ , die der 9.11-Linolsäure  $m/_{100}$  und die der  $\alpha$ -Elaeostearinsäure  $m/_{300}$ . Die Schichtdicke in der Cuvette betrug  $\frac{1}{2}$  cm. Das Tetranitromethan wurde in Substanz zu diesen Lösungen gegeben.

Tafel 2

Fettsäure	log m	m	m' (Mol- Verhält- nis)	log k	k	k' (Verhältnis der Extinktions- koeffizienten)
Ölsäure .....	1.924	84	1	0.984	9.64	1
Linolsäure .....	2.225	168	2	1.297	19.82	2.06
Linolensäure .....	2.401	252	3	1.390	24.55	2.55
9.11-Linolsäure .....	2.925	842	10	2.019	104.5	10.84
$\alpha$ -Elaeostearinsäure .....	3.403	2526	30	2.402	252.4	26.18

Um den Farbton festzulegen, wurde in den Lösungen, die das Maximum der Absorption gaben, die Durchlässigkeit in verschiedenen Bezirken des sichtbaren Spektrums gemessen. Die Ergebnisse sind aus den Abbild. 2

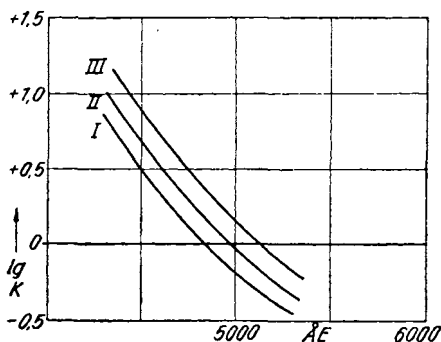


Abbildung 2. Lichtdurchlässigkeit von Ölsäure (I), Linolsäure (II) und Linolensäure (III) nach Zusatz von Tetranitromethan in Chloroform.

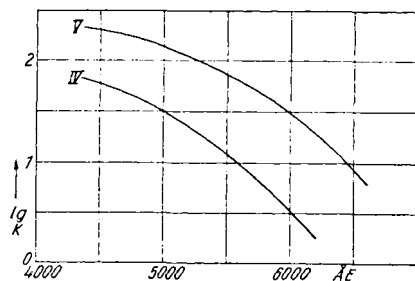


Abbildung 3. Lichtdurchlässigkeit von 9.11-Linolsäure (IV) und  $\alpha$ -Elaeostearinsäure (V) nach Zusatz von Tetranitromethan in Chloroform.

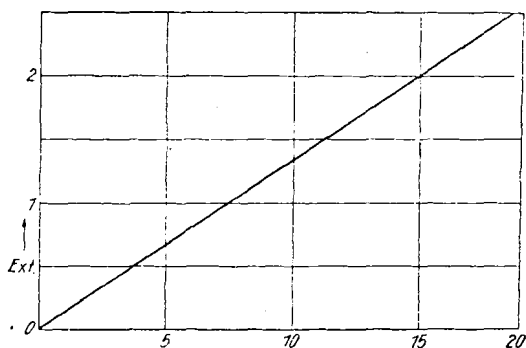
und 3 zu ersehen. Die Durchlässigkeit wurde im Pulfrich-Photometer unter Verwendung der Filter

Nummer 9	S 43	4360 ÅE	Durchlässigkeitsmaximum
„ 8	S 47	4650 ÅE	„
„ 7	S 50	4950 ÅE	„
„ 6	S 53	5330 ÅE	„
„ 5	S 57	5740 ÅE	„
„ 4	S 61	6190 ÅE	„
„ 3	S 66	6650 ÅE	„
„ 2	S 72	7260 ÅE	„
„ 1	S 75	7500 ÅE	„

gemessen. Als Abszisse wurden die Wellenlängen der Filterschwerpunkte, als Ordinate die Logarithmen der Extinktionskoeffizienten aufgetragen.

Ausgeprägte Absorptionsmaximä im sichtbaren Gebiet lassen sich nicht feststellen. Die Kurven zeigen lediglich starke Endabsorption im Blau.

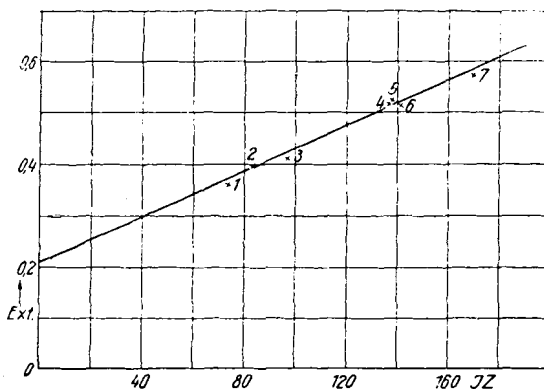
Zur Prüfung des Lambert-Beerschen Absorptionsgesetzes bei den durch Tetranitromethan verursachten Farberscheinungen wurde die in Abbild. 4 dargestellte Eichkurve aufgestellt. Da die Werte auf einer Geraden liegen, die durch den Nullpunkt geht, ist die Gültigkeit des Gesetzes zu bejahen. Wir ermittelten die Extinktion von Lösungen der Ölsäure in



Abbild. 4. Eichkurve, % Ölsäure, in Chloroform gelöst, nach Zusatz von Tetranitromethan.

Chloroform in den Konzentrationen von 1—20% Ölsäure. Je 1 ccm dieser verdünnten Lösungen wurde mit 0.5 ccm Tetranitromethan versetzt. Man kann mit Hilfe dieser Eichkurve den Gehalt einer Ölsäure-Lösung unbekannten Gehaltes, bei höheren Konzentrationen gegebenenfalls nach Verdünnung, ermitteln.

Da die Intensität der Färbung ungesättigter Verbindungen durch Tetranitromethan mit steigender Jodzahl zunimmt, erschien es interessant, die



Abbild. 5. Jodzahl und Lichtabsorption von Fetten nach Zusatz von Tetranitromethan in Chloroform. 1 = Olcin, 2 = Olivenöl, 3 = Erdnußöl, 4 = Mohnöl (a), 5 = Sojaöl, 6 = Mohnöl (b), 7 = Leinöl.



Jodzahl der Fette zu vergleichen mit den Extinktionswerten, die man erhält, wenn eine Lösung der Fette in Chloroform mit Tetranitromethan versetzt wird. Zu diesem Zweck wog man 0.4 g Fett in ein Meßkölbchen von 10 ccm ein und füllte mit Chloroform bis zur Marke auf. 1 ccm dieser Lösung wurde mit 0.5 ccm Tetranitromethan versetzt, dann die Extinktion in der Cuvette mit der Schichtdicke 0.5 cm unter Verwendung des Filters 9 (S 43, 4360 ÅE) ermittelt. Die erhaltenen Werte trug man als Ordinate in ein Koordinatensystem ein, während die bekannte Jodzahl die Abszisse bildete. Die so erhaltenen Punkte liegen nahe einer Geraden, wie aus der Abbild. 5 hervorgeht. Mit Hilfe dieser „Jodzahlkurve“ ist es also möglich, die Jodzahl unbekannter Fette auf photometrischem Wege angenähert zu bestimmen. Die zu untersuchenden Fette dürfen allerdings keine zu starke Eigenfarbe besitzen. Die Genauigkeit dieser colorimetrischen Jodzahl-Bestimmung befriedigt aber noch nicht, so daß eine weitere Verfeinerung notwendig ist (Tafel 3).

Tafel 3.  
Jodzahlen verschiedener Fette.

	bromometrisch	colorimetrisch
Olein .....	73.6	68.0
Olivenöl .....	83.0	85.0
Erdnußöl .....	96.8	91.5
Mohnöl a .....	139.1	138.3
Sojaöl .....	137.2	142.3
Mohnöl b .....	136.8	137.0
Leinöl .....	169.6	167.0

### Chemische Veränderungen von Fettsäuren und Fetten unter der Einwirkung von Tetranitromethan.

Saugte man aus den mit Tetranitromethan versetzten Lösungen ungesättigter Fettsäuren ersteres mit dem Lösungsmittel alsbald wieder ab, so zeigte sich keine Veränderung der Säuren. Aber bereits nach kurzem Stehenlassen verschwanden die Färbungen, und zwar besonders leicht bei konjugiert-ungesättigten Verbindungen im Licht. Tiefergreifende Veränderungen treten beim Erwärmen ein. Die nähere Untersuchung ergab, daß es sich hierbei je nach den Versuchsverhältnissen um Elaidinierung, Polymerisation oder Oxydation handelt.

#### 1. Elaidinierungen.

(Nach Versuchen von Fräulein Bao Wei King.)

Da alle an den Doppelbindungen der Fettsäuren angreifenden Reaktionen zu Elaidinierungen führen können, und Elaidinsäure bzw. Brassidinsäure nur sehr schwache Färbungen liefern, lag es nahe, bei dem Abblasen der Tetranitromethan-Reaktion von Fetten die Bildung elaidinierter Säuren anzunehmen. Dieser Rückschluß erwies sich bei dem Holzöl als irrig, da auch die  $\beta$ -Elaeostearinsäure eine intensiv rote Färbung zeigt. Daß aber Fettsäuren und ihre Glyceride elaidiniert werden, zeigen die folgenden Versuche<sup>17)</sup>.

<sup>17)</sup> Siehe Pokin, C. 1910 II, 1747.

a) Elaidinierung der Ölsäure und Erucasäure: 10 g technische Ölsäure, mit 1 g Tetranitromethan versetzt, bildeten im Verlauf von etwa 12 Std. eine gelbliche Masse. Man löste in Methylalkohol, versetzte mit Wasser bis zum Beginn einer Trübung, erwärmte wieder bis zur klaren Lösung, ließ langsam abkühlen und überließ die Lösung schließlich der Krystallisation in Kältemischung. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren erhielt man 4.9 g reine Elaidinsäure: Schmp. 44°, JZ 89.5 (ber. 90); NZ 197.9 (ber. 198.9); Mol.-Gew. 282.9 (ber. 282). Nach T. P. Hilditch<sup>18)</sup> und Bertram<sup>19)</sup> enthält das bei der Elaidinierung der Ölsäure gebildete Gleichgewicht  $\frac{2}{3}$  Elaidinsäure. Die geringere Ausbeute wird durch die Verwendung technischer Ölsäure erklärt.

10 g technische Erucasäure und 1 g Tetranitromethan wurden in der ausreichenden Menge Petroläther gelöst. Die Lösung blieb stehen, bis die eintretende Fällung nicht mehr zunahm. Dann wurde filtriert und mit Petroläther gewaschen. Nach erfolgter Reinigung erhielt man 5.1 g Brassidinsäure vom Schmp. 61°, JZ 74.1 (ber. 74.5); NZ 166.0 (ber. 165.7); Mol.-Gew. 337 (ber. 338). Ihre Tetranitromethan-Reaktion war nur gering.

b) Elaidinierung des Olivenöls: Aus 10 g Olivenöl und 1 g Tetranitromethan bildete sich im Verlauf von 2 Tagen eine gelbliche Krystallmasse. Man löste das Reaktionsprodukt in heißem Aceton und ließ im Kältegemisch krystallisieren. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren entstanden 3.8 g Palmitodielaidin in schneeweißen Krystallen: Schmp. 42°; JZ 59.2 (ber. 58.7); NZ 197 (ber. 196); Mol.-Gew. 854 (ber. 858). Nichttrocknende Öle werden bei Einwirkung von Tetranitromethan leicht fest, schwach-trocknende und trocknende bleiben flüssig bzw. gelatinieren (siehe später). Die Verhältnisse liegen also ähnlich wie bei der in der Fettanalyse üblichen Elaidinierungsprobe.

An Elaidinierungsmitteln besteht auf dem Fettgebiet kein Mangel: Salpetrige Säure (Nitrite), Schwefel, Selen, Jod, Schwefeldioxyd usw. Die Löslichkeit des Tetranitromethans in flüssigen Fettsäuren und Fetten, also die Elaidinierung in einem homogenen System, könnte trotzdem in dem einen oder anderen Fall von Wert sein, vorausgesetzt, daß dafür gesorgt wird, daß die nachstehend beschriebenen tiefergreifenden Veränderungen ausgeschlossen werden.

## 2. Polymerisationserscheinungen.

Bei längerem Stehenlassen der mit Tetranitromethan versetzten Lösungen von Linolsäure und Linolensäure scheiden sich rötliche Massen ab, die schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform sind, aber noch in siedendem Alkohol gelöst werden können. Lebertran und Chaulmoograöl polymerisierten zu Gallerten. Besonders leicht verändert sich Holzöl. Bei Aufarbeitung der mit Tetranitromethan erhaltenen, anfangs roten, dann farblosen Lösungen bildet sich ein amorpher, schwer löslicher Stoff, der den bekannten Polymerisaten des Holzöls sehr ähnlich ist. Auf eine Molekülvergrößerung von Ölen unter dem Einfluß von Tetranitromethan weist auch die starke Steigerung der Viscosität hin. Dafür soll die Veränderung eines Lebertrans, gemessen im Höppler-Viscosimeter, angeführt sein. Man gab zu einem Medizinal-

<sup>18)</sup> Journ. chem. Soc. London **1932**, 2315.

<sup>19)</sup> Chem. Weekbl. **33**, 637 [1936].

Dorschlebertran 10% Tetranitromethan und beobachtete im Höppler-Apparat bei 20° die Viscositätssteigerung:

Ausgangsmaterial .....	86.0 cp	nach 48 Stdn.	379 cp
nach 1 Stde. ....	109.5 cp	„ 78 Stdn.	434.6 cp
„ 2 Stdn. ....	128.8 cp	„ 128 Stdn.	567.9 cp
„ 4 Stdn. ....	176.8 cp	„ 150 Stdn.	634.3 cp
„ 35 Stdn. ....	342.7 cp	„ 168 Stdn.	681.5 cp

Ob es sich hierbei um eine echte Polymerisation oder um Ringbildungen unter Mitwirkung des Sauerstoffs (Dioxan-System) handelt, soll im Rahmen von Untersuchungen über die Polymerisation von Fetten geprüft werden.

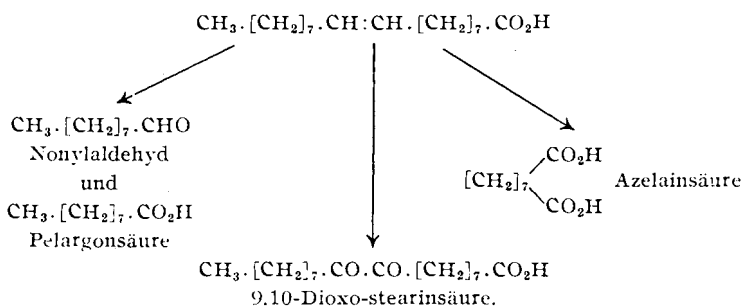
### 3. Oxydationswirkungen.

(Nach Versuchen von Lan-Sun Huang.)

Als wir zur Beschleunigung der Elaidinierung der Ölsäure letztere mit Tetrachlorkohlenstoff und Tetranitromethan einige Zeit auf dem Wasserbad erhitzten, hinterblieb nach Absaugen des Lösungsmittels und des Tetranitromethans eine ölige Masse, die frei von Stickstoff war und keine Jodzahl hatte. Nitrierungen, die man mit Hilfe von Tetranitromethan bei anderen organischen Stoffen bereits durchgeführt hat, konnten daher nicht eingetreten sein. Da rein oxydative Veränderungen ungesättigter Verbindungen durch Tetranitromethan noch nicht beschrieben worden sind, isolierten wir die Oxydationsprodukte solcher Verbindungen.

a) Oxydation von Elaidinsäure mit Tetranitromethan: 18 g Elaidinsäure wurden mit 10 ccm Tetranitromethan und 8 ccm Tetrachlorkohlenstoff 4 Stdn. am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erhitzt. Darauf erwärmte man zwecks Zersetzung des überschüssigen Tetranitromethans ohne Rückflußkühler weiter mehrere Stunden auf dem Wasserbad, bis das Produkt frei von Stickstoff war. Es hatte keine Jodzahl, die Säurezahl betrug 263.5. Nach 1-stdg. Erhitzen mit Wasser am Rückflußkühler auf dem Wasserbad bildete sich eine ölige Masse, durchsetzt mit Krystallen. Letztere ließen sich mit wenig Äther waschen und auf einem Filter sammeln. Nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol erwiesen sie sich als die bereits bekannte 9.10-Dioxo-stearinsäure, die nach Umkrystallisation aus verd. Alkohol bei 83—84° schmolz. Das gesamte Filtrat behandelte man nun mit verd. Natronlauge und destillierte schließlich mit Wasserdampf. Der in der Vorlage befindliche flüssige Anteil hatte einen Siedepunkt von 190—191°. Es handelte sich um Nonylaldehyd, der durch Analyse und Herstellung der Bisulfit-Verbindung und des 2.4-Dinitro-phenylhydrazons (Schmp. 96°) identifiziert wurde. Die bei der Wasserdampfdestillation zurückgebliebene Seifenlösung versetzte man mit verd. Schwefelsäure und nahm die Fettsäuren in Äther auf. Nach dem Abdampfen des letzteren verblieb ein Rückstand, der teilweise fest und teilweise flüssig war. Wir trennten mit Hilfe der Bleisalz-Alkohol-Methode von Twitchell. Der feste Bestandteil, aus kaltem Wasser umkrystallisiert, erwies sich als Azelainsäure: Schmp. 106°, NZ 599.8 (ber. 596.8); Mol.-Gew. 187.1 (ber. 188). Der flüssige Anteil wurde durch Vakuumdestillation (6—7 mm) gereinigt. Man erhielt eine ölige, farblose Flüssigkeit, die bei +12° erstarrte und sich als Pelargonsäure erwies: NZ 356.8 (ber. 354.4); Mol.-Gew. 157.2 (ber. 158).

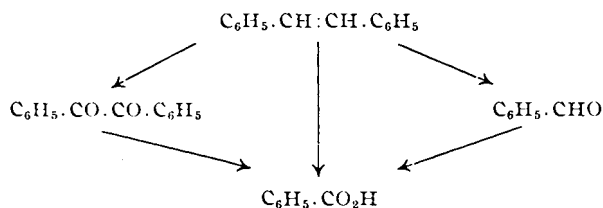
Die Säure wurde außerdem durch Herstellung des Calciumsalzes (Schmp. 216<sup>0</sup>) charakterisiert. Der Reaktionsverlauf entspricht also folgendem Schema:



Daneben entstanden polymere, nicht zu identifizierende Stoffe.

Zur Bestätigung dieses Reaktionsverlaufes wurde zunächst die Oxydation des Stilbens untersucht.

6 g Stilben wurden in 5 ccm Tetrachlorkohlenstoff mit 4 ccm Tetranitromethan mehrere Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erhitzt. Um nitrose Gase und Tetrachlorkohlenstoff zu entfernen, setzten wir anschließend die Erhitzung ohne Kühler noch einige Zeit fort. Das erhaltene Produkt hatte die Jodzahl 0 und war frei von Stickstoff. Nachdem man einige Stunden auf dem Wasserbad mit Wasser erhitzt hatte, behandelte man mit verd. Natronlauge und schüttelte mit Äther aus. Die Ätherlösung wurde nach dem Verjagen des Lösungsmittels mit einer geringen Menge Alkohol versetzt. Beim Stehen schied die Lösung gelbliche Krystalle von Benzil, Schmp. 94—95<sup>0</sup>, ab. Ein Mischschmelzpunkt mit Benzil gab keine Erniedrigung. Das Hydrazon schmolz bei 152<sup>0</sup>. In der alkoholischen Lösung war Benzaldehyd nachzuweisen. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung fiel Benzoesäure aus.



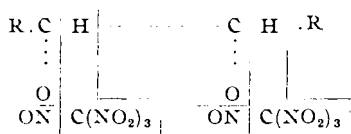
Daß auch andere Verbindungen in gleicher Weise oxydiert werden, bewies ein Versuch mit Butylen  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ . Er ergab neben Essigsäure und Acetaldehyd das bereits am Geruch erkennbare Diacetyl. Besonders interessant ist bei dieser Oxydation das Auftreten von  $\alpha, \beta$ -Diketonen, die aus Äthen-Verbindungen durch Oxydation noch nicht gewonnen wurden.

Ein Versuch mit Ölsäure ergab im wesentlichen die gleichen Ergebnisse wie der mit Elaidinsäure. Möglicherweise wird erstere zunächst elaidiniert. Auch mit Erucasäure waren die Ergebnisse analog, wie nachstehender Versuch lehrt.

b) Oxydation von Erucasäure mit Tetranitromethan: 30 g Erucasäure wurden mit 20 g Tetranitromethan und 15 ccm Tetra-

chlorkohlenstoff unter den gleichen Bedingungen wie bei Elaidinsäure zur Reaktion gebracht. Nach der Entfernung der nitrosen Gase und des Tetrachlorkohlenstoffs aus der Reaktionsmasse gab das Produkt keine Jodzahl und keine Stickstoff-Reaktion. Nach dem Kochen mit Wasser wurde wenig Äther zugegeben und filtriert. Der Niederschlag wurde aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 91—92°. Es handelte sich also um 13.14-Di-oxo-behensäure. Das Filtrat wurde mit Natronlauge behandelt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verjagen desselben destillierte man das zurückgebliebene Öl mit Wasserdampf. Das Destillat wurde durch die Herstellung des Dinitrophenylhydrazons als Nonylaldehyd gekennzeichnet. Die alkalische Lösung wurde nach Ansäuern mit Äther ausgeschüttelt. Nach der Trennung nach Twitchell erhielt man den flüssigen und den festen Säureanteil. Die flüssige Säure war Pelargonsäure, die als Calciumsalz charakterisiert wurde. Die feste Säure, Brassylsäure, wurde in ihren Methylester übergeführt. Schmp. 35—36°.

Versuche, die primären Addukte, auf denen die Färbungen beruhen, zu isolieren, schlugen fehl. Wenn man in der Kälte arbeitet und das Lösungsmittel absaugt, entweicht das Tetranitromethan, und die ursprüngliche Säure fällt in unveränderter Form wieder an. Infolgedessen ist es schwierig, den Chemismus der Anlagerung zu klären. Auf die verschiedenen Auffassungen der Konstitution des Tetranitromethans kann hier nur verwiesen werden<sup>20)</sup>. Neuere Untersuchungen weisen auf die ursprünglich angenommene Formel  $C(NO_2)_4$  hin<sup>21)</sup>. Rein schematisch läßt sich der Oxydationsverlauf wie folgt darstellen:



In der Tat kann man unter den Reaktionsprodukten Nitroform und Stickoxyd nachweisen. Daß sich aber auch andere Reaktionen abspielen, geht aus dem Auftreten von Kohlendioxyd hervor. Die Bildung des sehr leicht zersetzlichen Nitroforms macht sich mitunter unangenehm bemerkbar. Es ist bekanntlich wie das Tetranitromethan ein unter bestimmten Bedingungen sehr explosiver Stoff. Wir erlebten daher häufig, ohne die Ursache feststellen zu können, unliebsame Explosionen. So detonierten eine Mischung von Chaulmoograsäure und Tetranitromethan und eine Lösung von Linolensäure und Tetranitromethan in Tetrachlorkohlenstoff bereits beim Stehen in der Kälte. Wahrscheinlich spielen Verunreinigungen mit eine Rolle. Das

<sup>20)</sup>  $C(NO_2)_4$  A. Hantzsch, B. **32**, 328 [1899];  $(NO_2)_2C:NO \cdot O \cdot NO_2$  L. Claisen

u. E. Haase, B. **36**, 3680 [1903];  $(NO_2)_2C \begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} N \cdot O \cdot NO_2$  R. Willstätter u. H. Hottenroth, B. **37**, 1779 [1904];  $(NO_2)_3C \cdot O \cdot NO$  E. Schmidt, B. **52**, 402 [1919]; **59**, 1876 [1926]; H. Mark u. W. Noethling, Ztschr. Kristallogr. **65**, 435 [1927];  $(NO_2)_2C:N(O) \cdot O \cdot NO_2$  K. v. Auwers u. L. Harres, B. **62**, 2292 [1929].

<sup>21)</sup> Dipolmessungen: M. Milone, Gazz. chim. Ital. **63**, 453 [1933]; R. Robinson, Nature [London] **138**, 975 [1936]; Parachor-Bestimmung: A. Teichfeld, Przemysl. chem. **22**, 500 [1938] (C. **1940** I, 695).

Tetranitromethan reinigten wir auf das sorgfältigste und trockneten es über Natriumsulfat.

Die Gefährlichkeit der Oxydation ungesättigter Fettsäuren, insbesondere mehrfach ungesättigter, mit Hilfe von Tetranitromethan steht einer allgemeineren Anwendung des beschriebenen Abbaus im Wege. Er unterscheidet sich von den bisher üblichen, für die Strukturermittlung wichtigen Abbaumethoden, z. B. der Ozonspaltung, durch das Auftreten von Dioxo-Verbindungen, die u. U., ähnlich wie die Bromierungsprodukte oder die hydroxylierten Säuren der Hazura-Oxydation, zur Identifizierung dienen können. Besonders interessant wäre die Darstellung von Poly-oxosäuren, so z. B. einer Tetraoxo- bzw. einer Hexaoxo-stearinsäure durch Behandlung von Linolsäure bzw. Linolensäure mit Tetranitromethan. Es ist beabsichtigt, zu gegebener Zeit die Versuche in dieser Richtung fortzusetzen.

**166. Hans Paul Kaufmann und Lan Sun Huang:  
Über die 1-Phenyl-2,3-dimethyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(4)  
(Antipyrynsäure) und ihre Abkömmlinge\*).**

[Aus d. Institut für Pharmazie u. chem. Technologie d. Universität Münster i. W.]  
(Eingegangen am 1. September 1942.)

Die Grundstoffe antipyretisch und analgetisch wirksamer Heilmittel, z. B. Anilin und Phenetidin, Chinolin, Pyrazolone und Alkaloide, sind überwiegend basischer Natur. Eine der wenigen Ausnahmen ist die Salicylsäure, die zugleich ein Beispiel für die Herabsetzung der Giftwirkung durch Einführung der Carboxylgruppe bietet. Inwieweit die damit verbundene leichtere Ausscheidung die therapeutische Wirkung herabsetzt oder verändert, läßt sich nur von Fall zu Fall entscheiden. Veresterungen oder Einführung geeigneter Substituenten können sie wesentlich beeinflussen, wie es z. B. bei der Acylierung der Salicylsäure der Fall ist<sup>1)</sup>. Nachstehend beschriebene Versuche sind in der Absicht angestellt worden, eine Entgiftung von Pyrazolonen durch die Synthese der entsprechenden Carbonsäuren bzw. geeigneter Derivate der letzteren zu erreichen und diese noch wenig bekannten Stoffe zu untersuchen. Wir berichten zunächst über die 1-Phenyl-2,3-dimethyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(4), die sich aus Antipyrin gewinnen ließ. Sie soll zur Vereinfachung der Nomenklatur in Zukunft als Antipyrinsäure bezeichnet werden, ihr Rest als „Antipyroyl-Rest“, gegenüber dem „Antipyryl-Rest“ des Antipyrins selbst.

Über Pyrazolon-carbonsäuren-(4) ist bisher wenig bekannt geworden. H. Schott<sup>2)</sup> hat 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diacetylmalonester gewonnen. Es wäre naheliegend, die Antipyrin-carbonsäure-(4) durch Methylierung erstgenannter Verbindung und nachfolgende Verseifung darzustellen. Wir erstrebten aber eine einfachere Synthese der Säure, und zwar aus dem Antipyrin selbst bzw. aus dessen Derivaten, wie z. B. dem 4-Brom-antipyrin. Der Austausch des Halogens gegen Cyan gelang infolge der Reaktionsträgheit des Brom-antipyrins bisher nicht, auch konnte mit

\* ) Arzneimittelsynthetische Studien, 15. Mitteilung.

<sup>1)</sup> H. P. Kaufmann, Arch. Pharmaz. **265**, 226 [1927].

<sup>2)</sup> B. **29**, 1994 [1896].