

erstarrt, wiegt 1.89 g (76 % d. Th.). Aus 4 Tln. Benzol (Tierkohle; Impfen!) kommen schwach gelbstichige Würfel vom Schmp. 99–101°.

$C_{11}H_9BrN_2$ (249.1) Ber. C 53.04 H 3.64 Br 32.08 N 11.25
Gef. C 53.47 H 3.88 Br 31.91 N 11.59

2-Phenyl-3-amino-pyridin aus 3.32 g (0.01 Mol) VI ($R = -C_6H_5$). Aus den vereinigten Ätherauszügen bleiben 1.58 g öliger, nach einigen Tagen (oftmals Reiben!) kristallin erstarrender Rückstand, der jedoch noch verunreinigt ist. Man behält Impfkristalle zurück, nimmt den Rest in ca. 1 l siedendem Petroläther (Sdp. 60°) auf, gießt vom Ungelösten ab, engt auf ca. 600 ccm ein und läßt (Animpfen!) kristallisieren.

Man erhält, teils durch Aufarbeiten der Mutterlaugen, 1.26 g (74 % d. Th.) farblose Prismen, die nach nochmaligem Umkristallisieren aus 450 Tln. Petroläther (Sdp. 60°) bei 65–67° schmelzen.

$C_{11}H_{10}N_2$ (170.2) Ber. C 77.62 H 5.92 N 16.46 Gef. C 78.02 H 5.81 N 16.27

Zur weiteren Charakterisierung wurde die Substanz in das bekannte *2-Phenyl-3-hydroxy-pyridin* übergeführt: 340 mg (0.002 Mol) 2-Phenyl-3-amino-pyridin löst man in 4 ccm 2n HCl und fügt unter Rühren langsam (starke Gasentwicklung!) die Lösung von 140 mg Natriumnitrit hinzu. Der Ansatz wird $1/2$ Stde. lang auf dem Wasserbad erwärmt, mit 2 n NaOH neutralisiert, das ausgefallene feste Produkt abgesaugt und mit Wasser gewaschen; Ausb. 0.28 g (82 % d. Th.). Aus Äthanol rautenförmige Blättchen vom Schmp. 201°; Schmp. des Pikrats: 196°. Lit.¹¹⁾ für *2-Phenyl-3-hydroxy-pyridin*: Schmp. 205°; 202.4–203°; *Pikrat*: Schmp. 201.0–201.4°.

¹¹⁾ H. LEDITSCHKE, Chem. Ber. **85**, 202 [1952]; A. P. DUNLOP und S. SWADESH, Amer. Pat. 2 636 882, 28. April 1953; C. A. **48**, 4597 h [1954]; Amer. Pat. 2 762 461, 16. März 1954; C. A. **49**, 2524 c [1954].

HARRY SCHMIDT

Zur Raumisomerie in der Pinanreihe, VII¹⁾

1-Hydroxy-pinocamphon und die beiden diastereomeren α -Pinenglykole

Aus dem Laboratorium des VEB Chemische Fabrik Miltitz, Miltitz bei Leipzig
(Eingegangen am 8. Juni 1960)

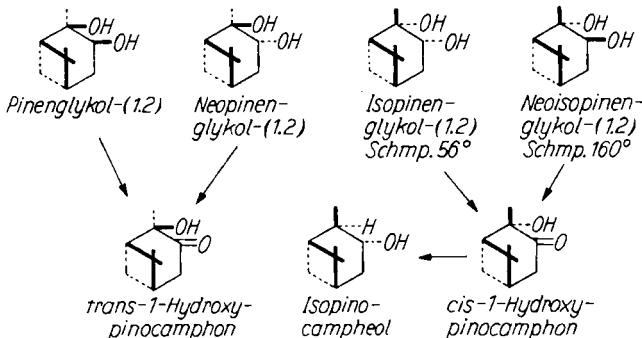
Herrn Professor Dr. W. Treibs zum 70. Geburtstag

Die Reduktion von 1-Hydroxy-pinocamphon führt mit Aluminiumisopropylat selektiv zum Isopinenglykol-(1.2) mit *cis*-Stellung der Hydroxyle, mit Lithium-aluminiumhydrid oder katalytisch mit Wasserstoff selektiv zum Neoisopinenglykol-(1.2) mit *trans*-Lage der Hydroxyle.

Die sterischen Verhältnisse des Pinenglykols-(1.2) gleichen denen der Pinocamphole, deren tert. H-Atom am C-1 im α -Pinenglykol lediglich durch OH substituiert ist. Man kann daher zur Unterscheidung der Diastereomeren die gleiche Nomen-

¹⁾ VI. Mitteil.: H. SCHMIDT, Chem. Ber. **80**, 20 [1947].

klatur wählen, wie sie bei den Pinocampheolen und Mentholen üblich ist, wenn man die Raumlage von Methyl, dimethyliertem Vierring und sekundärem Hydroxyl zueinander in Beziehung setzt. Hierbei ergeben sich folgende Formelbilder mit den vier möglichen Lagen der Hydroxylgruppen bei gleicher Lage des Vierrings; in den vier Antipoden dazu liegt die methylierte Seite des Vierrings nach unten.



Den vier diastereomeren α -Pinenglykolen entsprechen je zwei Hydroxyketone, die *cis-trans*-Isomere in Bezug auf die Lage der Substituenten am C-1 zur methylierten Seite des Vierrings sind.

Bisher sind 2 Formen der α -Pinenglykole bekannt: ein durch Hydrieren von Hydroxypinocamphon mit einem Nickel/Platin-Katalysator von M. DELÉPINE²⁾ hergestelltes Glykol vom Schmp. 156–160° und ein anderes vom Schmp. 56–57°, das von K. SLAWIŃSKI³⁾ aus den neutralen Produkten der Permanganatoxydation von α -Pinen isoliert werden konnte.

Im folgenden wird über den konfigurativen Zusammenhang dieser beiden Pinenglykole berichtet, die aus einem gemeinsamen, sterisch einheitlichen Hydroxypinocamphon durch selektive Reduktion dargestellt wurden.

Das als Ausgangsmaterial dienende (–)-1-Hydroxy-pinocamphon wurde in bekannter Weise durch Oxydation von (+)- α -Pinen mit Kaliumpermanganat²⁾ gewonnen. Von ihm wurden das noch nicht beschriebene, sich schwer bildende Oxim vom Schmp. 104–105° und durch Bromieren in Eisessig ein neues Monobromid vom Schmp. 83° dargestellt. Die Oxydation des Ketols zur (+)-Pinonsäure gelang am besten mit Chromtrioxyd in Eisessig.

Bei der Reduktion mit Aluminiumisopropylat konnten aus dem Hydroxypinocamphon zwei diastereomere Glykole erwartet werden. Die Reduktion verlief jedoch ausgesprochen selektiv und führte praktisch nur zur Bildung eines Isomeren, das über sein Mono-phenylurethan in reinem Zustand (Schmp. 56°) isoliert werden konnte. In seinen Eigenschaften war es dem Glykol von SLAWIŃSKI³⁾ sehr ähnlich, zeigte jedoch eine schwache Drehung von +3.3° (D-Linie), während SLAWIŃSKI sein aus (–)- α -Pinen durch Permanganatoxydation gewonnenes Präparat als inaktiv beschreibt.

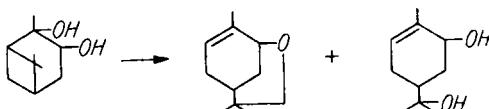
²⁾ M. DELÉPINE, A. HOREAU und M. GRANDPERRIN-HARISPE, Ann. Chimie [11] 18, 250 [1943]; C. 1944 I, 1181. Dasselbst ausführliche Literaturzusammenstellung.

³⁾ K. SLAWIŃSKI, J. PILICZEWSKI und W. ZACHAREWICZ, Roczniki Chem. 11, 763 [1931]; K. SLAWIŃSKI und W. ZACHAREWICZ, ebenda 12, 854 [1932]; C. 1932 I, 1091; 1933 I, 1435.

Das zweite diastereomere Pinenglykol erhielten wir isomerenfrei in guter Ausbeute beim Hydrieren des (–)-Hydroxypinocamphons mit einem nach ADKINS hergestellten Katalysator und bei der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid. Nickelkatalysatoren waren weniger geeignet. Es war rechtsdrehend und schmolz in Übereinstimmung mit den Angaben von DELÉPINE²⁾ bei 156–160°. Wir reinigten das Glykol, von dem bisher keine Derivate bekannt waren, über das sich schwer bildende Mono-dinitrobenzoat und erhielten es nach der Verseifung und Kristallisation aus Essigester in langen Nadeln vom Schmp. 159–160°.

Einem ähnlichen selektiven Reduktionsverlauf wie beim Hydroxypinocamphon begegneten wir im Fenchon, das mit Aluminiumisopropylat fast nur α -Fenchol (*endo*) und mit Lithiumaluminiumhydrid zu 95 % β -Fenchol (*exo*) liefert⁴⁾.

Die recht heikle Oxydation der beiden Pinenglykole zum Ausgangsketon gelang am besten mit pulverisiertem Kaliumpermanganat in Acetonlösung. Saure Oxydationsmittel führten unter Pinolbildung zu einem Gemisch von Carbonylverbindungen und zur Pinonsäure, die stets isoliert werden konnte. Unterschiedlich verhielten sich die beiden Diole bei der Wasserdampfdestillation, bei der das bei 160° schmelzende Glykol im Gegensatz zu seinem unzersetzt flüchtigen Isomeren unter Bildung von hochaktivem (–)-Pinol dehydratisiert wurde; gleichzeitig entstand (–)-*cis*-Sobrerol (Isosobrerol).



War mit der Bildung der beiden diastereomeren Pinenglykole aus Hydroxypinocamphon deren konfigurative Zugehörigkeit geklärt, so ließ sich die Raumlage der Hydroxyle durch Oxydation mit Bleitetraacetat beweisen, bei der nach CRIEGEE dem schneller oxydierbaren Isomeren die *cis* und dem langsamer reagierenden die *trans*-Konfiguration der Hydroxyle zukommt. Das Glykol vom Schmp. 56° wurde viel rascher oxydiert als das Isomere vom Schmp. 160°, was mit der zu erwartenden *cis*-Stellung der Hydroxyle bei der Permanganatoxydation des α -Pinens im Einklang steht.

Nicht geklärt bleibt die räumliche Lage der Methylgruppe zum Vierring. Beim Glykol vom Schmp. 56° halten wir ihre *cis*-Stellung zur methylierten Seite des Vierlings für wahrscheinlich auf Grund früherer Versuchsergebnisse von T. KUWATA⁵⁾ bei der Reduktion des Hydroxypinocamphons mit Natrium und Alkohol. Hierbei entstand nicht das erwartete Glykol, sondern unter Reduktion der tertiären OH-Gruppe ein Pinocampheol vom Schmp. 57°, dessen Identität mit Isopinocampheol⁶⁾ (Methyl und dimethyl. Vierring in *cis*) von uns durch Misch-Schmelzpunkt festgestellt wurde. Ob bei dieser Art der Reduktion die Konfiguration am C-Atom 1 unverändert bleibt oder Waldensche Umkehrung eintritt, beabsichtigen wir an einem Beispiel bekannter Konfiguration (1-Hydroxy-carvomenthon) zu prüfen. Die *cis*-Orientierung des sekundären Hydroxyls zur Methylgruppe bei der katalytischen Hydrierung der

4) S. BECKMANN und R. MEZGER, Chem. Ber. 89, 2738 [1956].

5) J. Amer. chem. Soc. 59, 2509 [1937].

6) H. SCHMIDT, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 167 [1944].

stark behinderten Ketogruppe des Hydroxypinocamphons zum Pinenglykol, Schmp. 160°, entspricht den Forderungen der Auwers-Skitaschen-Regel und den Erfahrungen der Konstellationsanalyse bei 1.2-substituierten Cyclohexanen.

Auf Grund der Bildungsweisen, der Oxydationsergebnisse und des Verhaltens des Hydroxypinocamphons bei der Natrium/Alkohol-Reduktion möchten wir dem Glykol vom Schmp. 56° die Konfiguration des Isopinenglykols-(1.2) und dem Isomeren vom Schmp. 160° die des Neoisopinenglykols-(1.2) zuschreiben.

Offen bleibt die Frage nach der Zugehörigkeit des bei der Hydratisierung von Pinocarveol mit Schwefelsäure sich leicht bildenden, optisch aktiven, bei 196° schmelzenden Hydrats⁷⁾, in dem wir ein weiteres stereoisomeres α -Pinenglykol vermuteten. Das Hydrat ist sehr beständig, siedet unzersetzt bei 260°, bildet ein krist. Monobenzoat vom Schmp. 80°, reagiert jedoch nicht mit Bleitetraacetat. Wahrscheinlich liegt also kein 1.2-Diol vor, sondern möglicherweise ein Glykol vom Camphan- oder Fenchantypus, mit dessen Konstitutionsaufklärung wir noch beschäftigt sind.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle optischen Drehungen wurden bei $\sim 20^\circ$ im 1-dm-Rohr bestimmt. Mit α_D ist der direkt abgelesene Drehungswinkel der flüssigen Substanz und mit $[\alpha]_D$ die spezifische Drehung bezeichnet.

(-)-1-Hydroxy-pinocamphon: Eine eisgekühlte Lösung von 136 g (+)- α -Pinen ($\alpha_D: +38.5^\circ$) und 1200 g 90-proz. Aceton wurden unter Rühren bei 0 bis $+5^\circ$ innerhalb von 8 Stdn. portionsweise mit 272 g pulverisiertem Kaliumpermanganat versetzt. Nach vollständiger Entfärbung wurde der Mangandioxydschlamm abfiltriert, mit Aceton gewaschen und dieses abdestilliert, wobei 10 g Pinen wiedergewonnen wurden. Zurück blieben 105 g braunes Öl, das i. Vak. fraktioniert wurde:

Sdp.₁₄ 113–121°: 1) 3.6 g Vorlauf, 2) 4 g $\alpha_D: -11.5^\circ$, 3) 13.5 g $\alpha_D: -30.2^\circ$, 4) 12.8 g $\alpha_D: -34^\circ$, 5) 16.2 g $\alpha_D: -35.1^\circ$, 6) 8 g $\alpha_D: -35^\circ$, 7) 58 g Rückstand.

Aus den Fraktionen 3–6 ließen sich durch Ausfrieren und Abschleudern 20 g reines Hydroxyketon und weitere 10 g durch erneutes Fraktionieren aus den Abläufen isolieren, die noch 60% Ketol (Hydroxylaminmethode, Siedehitze) enthielten. Ausb. 25% d. Th.; Schmp. 34–35°, Sdp.₇₆₀ 245°, $\alpha_D: -40^\circ$ (unterkühlte Schmelze), $n_D^{20} 1.490$ (Lit.²⁾: Schmp. 34.5 bis 35.3°, $[\alpha]_D: -41.2^\circ$ (in Chlf.), $n_D^{20} 1.4890$.

Die Substanz ließ sich in Pyridinlösung acetylieren und gab mit Hypobromit das Dibromid vom Schmp. 112°.

Semicarbazone: Schmp. ca. 260°, $[\alpha]_D: +90^\circ$ (in Äthanol) (Lit.²⁾: Schmp. 260°, $[\alpha]_D: +95^\circ$.

Oxim: Nach E. BECKMANN⁸⁾ durch 10stdg. Erhitzen der äthanol. Lösung dargestellt und aus Petroläther umkristallisiert: Schmp. 104–105°, $[\alpha]_D: +47.4^\circ$ (in Äthanol).

$C_{10}H_{17}NO_2$ (183.2) Ber. C 65.53 H 9.36 N 7.64 Gef. C 65.53 H 9.11 N 7.70

Monobromid: Gleiche Gewichtsmengen Hydroxypinocamphon und Brom wurden in Eisessiglösung 1 Woche stehengelassen, anschließend wurde mit Wasser versetzt und mit Dampf destilliert. Aus dem wäsr. Filtrat des Kolbenrückstandes schieden sich nach einiger Zeit Kristalle ab, die aus Petroläther in großen Tafeln kristallisierten und bei 82.5–83.5° schmolzen. $[\alpha]_D: -125^\circ$ (in Chlf.).

$C_{10}H_{15}BrO_2$ (247.1) Ber. C 48.38 H 6.12 Br 32.34 Gef. C 47.97 H 6.06 Br 32.74

⁷⁾ H. SCHMIDT, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2945 [1929]; 63, 1129 [1930]; 77, 167 [1944].

⁸⁾ Liebigs Ann. Chem. 250, 330 [1889].

(+)-*Pinonsäure*: 10 g *Hydroxypinocamphon*, in üblicher Weise mit 7 g Chromtrioxyd in Eisessig oxydiert, ergaben 5 g über das Semicarbazon, Schmp. 205°, $[\alpha]_D$: +90° (in Äthanol) (Lit.²⁾: $[\alpha]_D$: +97°), gereinigte *Pinonsäure*: Schmp. 68–69°, $[\alpha]_D$: +89° (in Äthanol).

Reduktion von (–)-1-Hydroxy-pinocamphon mit Aluminiumisopropylat: 150 g reines Ketol wurden mit 150 g frisch dargestelltem, i. Vak. destilliertem Aluminiumisopropylat und 150 g absolut. Propanol-(2) in einem 2-l-Kolben mit hoher Kolonne so im Ölbad erhitzt, daß ständig etwa 30 g Propanol-(2)/Aceton-Gemisch abdestillierten, die durch die gleiche Menge frischen Propanols-(2) ersetzt wurden. Der Kolbeninhalt wurde nach Abdestillieren des überschüssigen Propanols-(2) mit 1 l schwach alkalischem Wasser 1 Stde. gerührt, dann vom Aluminiumhydroxydschlamm abfiltriert und das Wasser und der Filterrückstand mit Äther extrahiert. Der dickflüssige Ätherextrakt enthielt 15% unverändertes Ketol (Hydroxylaminmethode), das durch zweimaliges Fraktionieren abgetrennt werden konnte. Ausb. 75 g rohes Pinenglykol: Sdp.₁₂ 138–140°, Schmp. 35–40°, $[\alpha]_D$: +2° (unterkühlte Schmelze).

Phenylurethan: Die Lösung von 17 g rohem Glykol in 12 g Phenylisocyanat wurde 50 Stdn. stehengelassen und dann das viskose Reaktionsprodukt mit Petroläther angerieben. Nach Verdunsten der Hauptmenge des Lösungsmittels kristallisierte das Mono-phenylurethan allmählich in großen Tafeln aus, die, mit Petroläther gewaschen und nochmals daraus umkristallisiert, bei 77.5–78.5° schmolzen. $[\alpha]_D$: −1.3° (in Äthanol). Ausb. 20 g.

$C_{17}H_{23}NO_3$ (289.3) Ber. C 70.55 H 8.01 N 4.48 Gef. C 70.12 H 8.16 N 4.82

α-Pinenglykol, Schmp. 56°, aus Phenylurethan: 10 g Phenylurethan wurden mit 30 g 25-proz. äthanol. Kalilauge 8 Stdn. gekocht. Die mit Wasser verdünnte Lauge wurde ausgeäthert, die Ätherlösung mit Schwefelsäure anilinfrei gewaschen und der Ätherrückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 5 g viskoses Öl, das zu einer harten Masse erstarrte, die aus wenig Petroläther umkristallisiert wurde. Schmp. 55.5–56°, $[\alpha]_D$: +3.3° (in Äthanol).

$C_{10}H_{18}O_2$ (170.2) Ber. C 70.52 H 10.66 Gef. C 70.14 H 10.35

Oxydation von (+)-Pinenglykol, Schmp. 56°, zu (–)-Hydroxypinocamphon: Die Lösung von 8.5 g Pinenglykol in 75 g 90-proz. Aceton wurde unter Rühren bei 0 bis +5° innerhalb von 8 Stdn. portionsweise mit 8 g pulverisiertem Kaliumpermanganat versetzt. Nach beendeter Oxydation, Entfernung des Mangandioxyds und Abtreiben des Acetons wurden 7 g öliges Oxydationsprodukt erhalten (α_D : −25°), aus dem durch Destillation i. Vak. 3 g reines (–)-*Hydroxypinocamphon* abgetrennt werden konnten: Schmp. 32–34°, $[\alpha]_D$: −37° (unterkühlte Schmelze), n_D^{20} 1.4890.

Semicarbazon: Schmp. ca. 260°.

Hydrierung von (–)-Hydroxypinocamphon: 100 g reiner Ketonalkohol wurden ohne Lösungsmittel mit 5 g ADKINSSchem Katalysator unter Zugabe von einigen Tropfen konz. Natriumcarbonatlösung im Hochdruckschüttelautoklaven bei 150° bis zur Aufnahme der theoretischen Wasserstoffmenge hydriert. Das feste Hydrierungsprodukt wurde in Methanol gelöst, vom Katalysator abfiltriert und in kleineren Portionen i. Vak. destilliert, wobei es stark sublimierte. Ausb. 80 g farbloser Kristalle vom Schmp. 156–160°, $[\alpha]_D$: +48° (in Äthanol).

Reduktion von (–)-Hydroxypinocamphon mit LiAlH₄: Der siedenden Lösung von 3.8 g pulverisiertem LiAlH₄ in 250 ccm trockenem Äther ließ man unter Rühren innerhalb von 3 Stdn. 16.8 g *Hydroxypinocamphon*, gelöst in 30 ccm Äther, zutropfen. Nach 4stdg. Nachröhren wurde mit Wasser und Lauge versetzt. Beim Abkühlen schieden sich aus dem Äther 5 g einer voluminösen Masse ab, die, abfiltriert, bei 155–160° schmolzen. $[\alpha]_D$: +49° (in Äthanol). Der Ätherrückstand enthielt weiteres Glykol, das mit ca. 20% unumgesetztem Ketonalkohol verunreinigt war.

Dinitrobenzoat: 10 g rohes Pinenglykol, Schmp. 156–160°, 14 g Dinitrobenzoylchlorid, 30 g Pyridin wurden nach mehrätigem Stehenlassen 6 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt. In üblicher Weise aufgearbeitet, wurden 6 g festes Mono-dinitrobenzoat erhalten, das aus Essigester/Äthanol in gelben Nadeln kristallisierte: Schmp. 142–143°.

$C_{17}H_{20}N_2O_7$ (364.2) Ber. C 56.02 H 5.54 N 7.69 Gef. C 55.67 H 5.35 N 7.70

α-Pinenglykol, Schmp. 159–160°, aus Dinitrobenzoat: Die Verseifung des Dinitrobenzoats mit 5-proz. methanolischer Kalilauge lieferte reines *α-Pinenglykol*, das nach Kristallisation aus Essigester bei 159–160° schmolz. $[\alpha]_D$: +50° (in Äthanol).

Oxydation von (+)-Pinenglykol, Schmp. 160°, zu (–)-Hydroxypinocamphon: Die Lösung von 8.5 g Pinenglykol in 300 ccm 90-proz. Aceton wurde bei +25° innerhalb von 8 Stdn. mit 8 g pulverisiertem Kaliumpermanganat portionsweise versetzt. Anschließend wurde noch 4 Stdn. bis zur Entfärbung der Lösung nachgerührt, vom Mangandioxyd abfiltriert, das Aceton abdestilliert und der Rückstand in Äther aufgenommen, wobei sich im Äther unumgesetztes Pinenglykol abschied, das abfiltriert wurde (3.5 g). Aus dem ölichen Ätherrückstand ließen sich durch Vak.-Destillation 3 g Hydroxypinocamphon abtrennen: Schmp. 32–34°, $[\alpha]_D$: –37.5° (unterkühlte Schmelze), n_D^{20} 1.490, Semicarbazone: Schmp. ca. 260°.

Dehydratation des Pinenglykols, Schmp. 160°, durch Wasserdampfdestillation: 2 g Pinenglykol gaben nach 3 stdg. Wasserdampfdestillation 1.2 g flüchtiges Öl, das die Konstanten des Pinols aufwies: Sdp.₇₆₀ 186–189°, $[\alpha]_D$: –56°, n_D^{20} 1.474. Es hydratisierte sich nach einiger Zeit zu inaktivem Pinolhydrat, Schmp. 132°. Dem wäßrigen Kolbenrückstand von der Dampfdestillation wurden durch Äther 0.7 g Substanz entzogen, die aus Benzol in Nadeln kristallisierte, Schmp. 108°, $[\alpha]_D$: +15° (in Äthanol), und identisch mit (+)-Isosobrerol war (Misch-Schmp.)⁹⁾.

Oxydationsgeschwindigkeit der diastereomeren Pinenglykole mit Bleitetraacetat: In bestimmten Zeitintervallen wurden den beiden Lösungen — bestehend aus je 0.2 g der Pinenglykole vom Schmp. 56° und Schmp. 160°, 20 ccm Eisessig und 30 ccm 0.1 n Bleitetraacetat — Proben von je 5 ccm entnommen, mit 10 ccm Kaliumjodidlösung versetzt und das vom Überschuss Bleitetraacetat in Freiheit gesetzte Jod mit 0.1 n Thiosulfat titriert, wobei sich nach Umrechnung der Titrationswerte auf die oxydierte Substanzmenge das folgende Bild der Oxydationsgeschwindigkeit der Diole ergab:

Pinenglykol	Schmp. 56°			Schmp. 160°			
	Zeit (Min.)	5	15	60	5	15	60
% oxyd. Diol	13.7	93.7	98.8		> 1	4.3	8.5

9) H. SCHMIDT, Chem. Ber. 86, 1437 [1953].