

ketonischen Anteile (400 mg) wurden an einer Säule aus 12 g Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert. Mit 300 cm<sup>3</sup> Petroläther konnten aus der Säule 300 mg farbloses Öl erhalten werden, das zur Analyse in einem Kragenkolben bei 0,06 mm (70–72° Badtemperatur) destilliert wurde.

3,841 mg Subst. gaben 10,466 mg CO<sub>2</sub> und 3,678 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 74,24 H 10,55% Gef. C 74,36 H 10,75%

Intramolekulares Acetal VIII. 435 mg frisch destilliertes Dihydro- $\gamma$ -iron (VII)<sup>1)</sup> wurden mit Osmium(IV)-oxyd (580 mg) umgesetzt und das Oxydationsprodukt in gleicher Weise, wie beim Dihydro- $\gamma$ -jonon beschrieben, aufgearbeitet. Es wurden so 352 mg nichtketonische Anteile erhalten, die an einer Säule aus 10 g Aluminiumoxyd chromatographiert wurden. Mit Petroläther und Petroläther-Benzol-(1:1)-Gemisch wurden 239 mg Kristalle vom Smp. 59–60° eluiert. Zur Analyse gelangte ein mehrmals aus verdünntem Methanol umkristallisiertes und im Hochvakuum bei 60° Blocktemperatur sublimiertes Präparat vom Smp. 62–63°.

3,669 mg Subst. gaben 10,080 mg CO<sub>2</sub> und 3,562 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 74,95 H 10,78% Gef. C 74,97 H 10,86%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung W. Manser) ausgeführt.

### Zusammenfassung.

Beim oxydativen Abbau von Manool (I) mit Kaliumpermanganat entsteht neben dem bereits beschriebenen Methyl-keton C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O (II) eine neutrale Verbindung C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>, welche die Konstitution eines intramolekularen Acetals IV besitzt. Die Verbindung IV weist einen starken, dauerhaften und angenehmen Ambrageruch auf, der auf die intramolekulare Acetal-Gruppierung zurückzuführen ist.

Organisch-chemisches Laboratorium  
 der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

## 66. Über Steroide und Sexualhormone.

199. Mitteilung<sup>2)</sup>.

### Über die direkte konfigurative Verknüpfung der Steroide mit dem Citronellal, ein Beitrag zur Bestimmung der absoluten Konfiguration der Steroide

von B. Riniker, D. Arigoni und O. Jeger.

(25. I. 54.)

Im Laboratorium von A. Windaus haben vor zwanzig Jahren Th. Achtermann<sup>3)</sup> und F. Laucht<sup>4)</sup> das  $\Delta^{14-3}$ - $\beta$ -Acetoxy-ergosten (I)<sup>5)</sup> ozonisiert und das erhaltene, amorphe 14,15-seco-3  $\beta$ -Acetoxy-14,15-dioxo-ergostan (II) thermisch zersetzt. Die bei 160–170° (11 mm) aus-

<sup>1)</sup> Vgl. Fussnote 1, Seite 545.

<sup>2)</sup> 198. Mitt., Helv. **37**, 258 (1954).

<sup>3)</sup> Z. physiol. Ch. **225**, 141 (1934).

<sup>4)</sup> Z. physiol. Ch. **237**, 236 (1935).

<sup>5)</sup> F. Reindel, E. Walter & H. Rauch, A. **452**, 34 (1927).

geführte Pyrolyse der 1,5-Dicarbonyl-Verbindung II ergab in kleiner Ausbeute ein Gemisch von schwer- und leichtflüchtigen Spaltprodukten. In diesen liegen das Acetox-y-keton IIIa (enthaltend die Ringe A, B und C des Gerüsts) und der  $\alpha$ ,  $\beta$ -unges. Aldehyd IV (enthaltend die lange Seitenkette und die Kohlenstoffatome 17, 16 und 15) vor.

Namentlich das Spaltstück IV — welches von *F. Laucht*<sup>1)</sup> in reiner Form nicht isoliert, sondern lediglich durch die Überführung in das Semicarbazon  $C_{13}H_{25}ON_3$  charakterisiert wurde — erweckte unser Interesse, da es noch 2 von den 8 asymmetrischen Kohlenstoffatomen des Ergosterin-Gerüsts (C-20 und C-24) enthält. Unter der Annahme, dass bei der Pyrolyse keine Racemisierung am C-20 stattfindet, könnte man durch Übertragung der Reaktionsfolge  $I \rightarrow II \rightarrow IV$  auf das  $\Delta^{14}$ -Cholestenol eine Verbindung erhalten, die nur 1 asymmetrisches Kohlenstoffatom des Steroid-Gerüsts enthält. Wie in dieser Arbeit gezeigt wird, lässt sich diese Verbindung konfiguratv mit den Terpenen verknüpfen, die ihrerseits von *A. Fredga*<sup>2)</sup> mit Hilfe der Methode der partiellen Racemate und in neuester Zeit von *K. Freudenberg & W. Hohmann*<sup>3)</sup> durch direkte Umwandlungen mit dem D(+)-Glycerinaldehyd<sup>4)</sup> in konfiguratve Beziehung gebracht wurden. Da weiter das C-Atom 20 mit dem Steroid-Gerüst bereits früher konfiguratv verknüpft wurde<sup>5)</sup>, bedeutet das eine konfiguratve Verknüpfung der Steroide mit dem Standard des Glycerinaldehyds<sup>6)</sup>.

Als Ausgangsmaterial für unsere Versuche wählten wir das bekannte  $\Delta^{14}$ -3  $\beta$ -Benzox-y-cholesten (V)<sup>7)</sup>. Bei der Ozonisation in Äthylchlorid bei  $-80^\circ$  lieferte es ein kristallines, analysenreines Ozonid, das sich durch Behandlung mit Zink und Eisessig zum amorphen 14,15-seco-3  $\beta$ -Benzox-y-14,15-dioxo-cholestan (VI) reduzieren liess. Die Verbindung VI wurde schliesslich in Anlehnung an die Vorschriften von *Achtermann* pyrolysiert; bessere Ausbeuten erzielten wir aber, wenn die Zersetzung bei  $250-260^\circ$ , statt  $160-170^\circ$ , wie in der Originalvorschrift beschrieben wird, durchgeführt wurde.

Die in mehreren Ansätzen durchgeführte Pyrolyse von VI ergab in einer durchschnittlichen Ausbeute von 30 % d. Th. ein leichtflüchtiges Destillat, in welchem neben Spuren Benzoesäure der gesuchte  $\alpha$ ,  $\beta$ -

<sup>1)</sup> Z. physiol. Ch. **237**, 236 (1935).

<sup>2)</sup> *A. Fredga*, The Svedberg Festschrift, Uppsala 1944, S. 261; *A. Fredga & J. K. Miettinen*, Acta chem. Scand. **1**, 371 (1947); vgl. auch *A. J. Birch*, Ann. Rep. **47**, 191 (1950).

<sup>3)</sup> A. **584**, 54 (1953).

<sup>4)</sup> Zur Schreibweise D(+) - vgl. die Konvention von *R. S. Cahn & C. K. Ingold*, Soc. **1951**, 612.

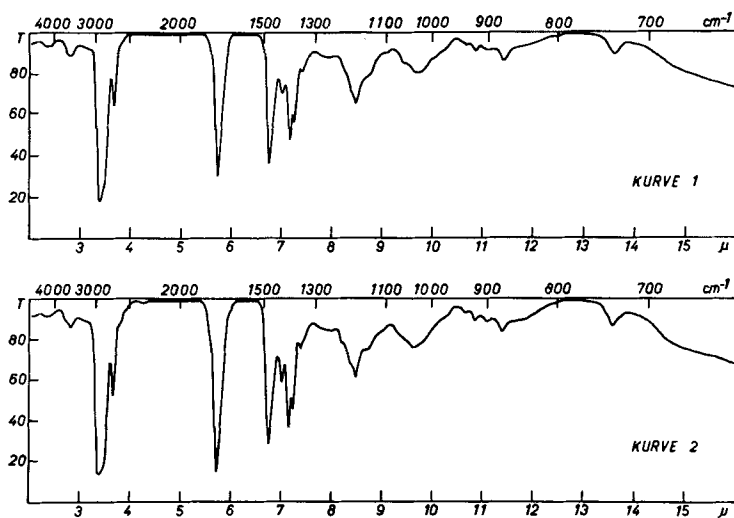
<sup>5)</sup> Vgl. darüber die Diskussion von *W. Klyne*, Chem. & Ind. **1951**, 426.

<sup>6)</sup> Zur definitiven Bestimmung der absoluten Konfiguration des Glycerinaldehyds, vgl. *J. M. Bijvoet, A. F. Peerdeman & A. J. von Bommel*, Nature **168**, 271 (1951).

<sup>7)</sup> *Fr. Schenck, K. Buchholz & O. Wiese*, B. **69**, 2703 (1936).



In der Folge konnte die Verbindung VIII auch aus dem D-(+)-Citronellal (IX)<sup>1)</sup> über die Zwischenprodukte X, XI und XII bereitet werden. Das so aus dem D-(+)-Citronellal bereitete D-(+)-4,8-Dimethyl-nonanal-(1) (VIII)<sup>2)</sup> und dessen 2,4-Dinitrophenyl-hydrazon stimmten mit den beim Abbau des  $\Delta^{14}$ -Cholestenol-benzoats erhaltenen Präparaten in jeder Beziehung überein.

Fig. A<sup>3)</sup>.

Kurve 1: Verbindung VIII aus dem  $\Delta^{14}$ -3 $\beta$ -Benzoxy-cholesten (V).

Kurve 2: Verbindung VIII aus dem D-(+)-Citronellal (IX).

Diese Versuche stellen eine eindeutige konfigurative Verknüpfung der Steroide mit dem D-(+)-Glycerinaldehyd durch direkte Umwandlungen dar. Daraus ergibt sich, dass die gebräuchlichen Projektionsformeln der Steroide in jeder Beziehung korrekt sind und ihre absoluten Konfigurationen wiedergeben. Zur gleichen Schlussfolgerung führten bereits früher die Ergebnisse der von V. Prelog<sup>4)</sup> entwickelten asymmetrischen Synthese und die theoretischen Betrachtungen von J. A. Mills<sup>5)</sup>, welcher die Drehungsbeiträge einzelner Asymmetriezentren

<sup>1)</sup> Der Firma *Firmenich & Cie.*, Genf, danken wir bestens für die freundliche Überlassung dieses Präparates.

<sup>2)</sup> Bereits vor mehreren Jahren haben J. von Braun & W. Kaiser, B. **56**, 2274 (1923), dieses Präparat auf einem anderen Wege aus dem D-(+)-Citronellal hergestellt. Diese Autoren geben folgende Konstanten an:  $K_{p13}$  93–96°;  $d_4^{18}$  0,830;  $[\alpha]_D = +1,20^\circ$  (in Substanz).

<sup>3)</sup> Die IR.-Absorptionsspektren wurden von Hrn. A. Hübscher mit einem Baird-„double-beam“-Spektrographen aufgenommen.

<sup>4)</sup> G. W. Dauben, J. F. Dickel, O. Jeger & V. Prelog, Helv. **36**, 325 (1953).

<sup>5)</sup> Soc. **1952**, 4976.

von epimeren  $\alpha, \beta$ -unges. Alkoholen der Steroid- und Monoterpen-Reihe verglichen hatte<sup>1)</sup>.

Abschliessend berichten wir noch über die Identifizierung der bei 250—260° (11 mm) nicht flüchtigen Pyrolyseprodukte von VI. Diese wurden mit 3-proz. methylalkoholischer Kalilauge hydrolysiert. Aus dem Verseifungsprodukt liess sich durch Kristallisation das bekannte, tricyclische Oxy-keton III<sup>7)</sup> mühelos isolieren. Die Verbindung III wurde noch durch die Überführung in das Acetat IIIa<sup>2)</sup> näher charakterisiert.

Der *Rockefeller Foundation* in New York und der *CIBA Aktiengesellschaft* in Basel danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil<sup>3)</sup>.

A. Herstellung von D-(+)-4,8-Dimethyl-nonanal-(1) (VIII) aus dem  $\Delta^{14}$ -3 $\beta$ -Benzoxo-cholesten (V)<sup>4)</sup>.

14,15-seco-3 $\beta$ -Benzoxo-14,15-dioxo-cholestan (VI). In eine Suspension von 6,0 g  $\Delta^{14}$ -3 $\beta$ -Benzoxo-cholesten (V) in 100 cm<sup>3</sup> Äthylchlorid wurde bei -10° ein 3,6-proz. Ozonstrom eingeleitet, wobei sich die Substanz langsam löste. Danach wurde die Lösung auf -80° abgekühlt und die Ozonisation bis zum Auftreten einer Blaufärbung fortgesetzt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und einmaligem Umlösen des festen Rückstandes aus Methylenchlorid-Methanol wurden 6,2 g Kristalle vom Smp. 131,5—133° erhalten, deren Smp. durch weitere Kristallisation nicht erhöht wurde. Zur Analyse gelangte eine 3 Tage im Hochvakuum bei 20° getrocknete Probe.

3,660 mg Subst. gaben 10,083 mg CO<sub>2</sub> und 3,029 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{34}H_{50}O_5$  Ber. C 75,80 H 9,36% Gef. C 75,27 H 9,26%  
 $[\alpha]_D = +37^\circ$  (c = 1,24)

Es liegt ein Ozonid von V vor, welches im IR.-Absorptionsspektrum im Gebiete von 1700 cm<sup>-1</sup> lediglich eine für die Ester-Gruppierung am C-3 charakteristische Absorption bei 1709 cm<sup>-1</sup> (in Nujol) aufweist.

6 g des Ozonids wurden zur Spaltung in 300 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und die Lösung nach Zugabe von 20 g Zinkpulver 2 Std. auf dem Wasserbade erwärmt. Danach wurde vom Zink abfiltriert, das Lösungsmittel am Vakuum eingedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung nacheinander mit verd. Natronlauge und Wasser gewaschen. Nach dem Abdampfen des Äthers erhielt man 5,2 g der 1,5-Dicarbonyl-Verbindung VI, die auch nach längerer Zeit nicht kristallisierte und daher ohne weitere Reinigung der Pyrolyse unterworfen wurde.

Thermische Spaltung von 14,15-seco-3 $\beta$ -Benzoxo-14,15-dioxo-cholestan (VI). 5 g Substanz wurden in einem aus Jenaer Schwarzstrich-Glas geblasenen Kragenkolben im Wasserstrahlvakuum während 2 Std. langsam von 200° auf 250° erhitzt und dann noch weitere 5 Std. bei 250—260° belassen. Es konnten dabei zwei leichtflüchtige

<sup>1)</sup> Vgl. dazu auch die wegweisenden, noch nicht abgeschlossenen Arbeiten: *S. Bergström*, *Helv.* **32**, 3 (1949); *S. Bergström, A. Lardon & T. Reichstein*, *Helv.* **32**, 1617 (1949); *A. Lardon & T. Reichstein*, *Helv.* **32**, 2003 (1949).

<sup>2)</sup> *H. Köster & W. Logemann*, *B.* **73**, 298 (1940).

<sup>3)</sup> Die Smp. sind korrigiert und wurden in einer im Hochvakuum evakuierten Kapillare bestimmt. Die optischen Drehungen wurden, wenn nichts anderes angegeben, in Chloroform in einem Rohr von 1 dm Länge gemessen.

<sup>4)</sup> *Fr. Schenck, K. Buchholz & O. Wiese*, *B.* **69**, 2703 (1936). Das von uns bereitete Präparat schmolz bei 167—168° und zeigte eine spez. Drehung  $[\alpha]_D = +32^\circ$  (c = 1,07).

Fractionen gesammelt werden, von welchen die tiefer siedende durch zweimalige Destillation im Kragenkolben bei 105–110° (Badtemperatur, 11 mm) gereinigt wurde. Man erhielt so 600 mg eines Destillats mit  $[\alpha]_D = -24,7^\circ$  ( $c = 1,55$ ).

3,061 mg Subst. gaben 8,594 mg CO<sub>2</sub> und 3,550 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O Ber. C 77,58 H 13,02% Gef. C 76,62 H 12,98%

Es liegt der  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyd VII vor, dessen 2,4-Dinitrophenyl-hydraxon aus Methylenchlorid-Methanol in Nadeln vom Smp. 119–121° kristallisierte. Zur Analyse gelangte ein 24 Std. im Hochvakuum bei 60° getrocknetes Präparat.

3,418 mg Subst. gaben 7,356 mg CO<sub>2</sub> und 2,135 mg H<sub>2</sub>O

2,914 mg Subst. gaben 0,423 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°; 724 mm)

C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 58,60 H 6,94 N 16,09%

Gef. „ 58,73 „ 6,99 „ 16,11%

$[\alpha]_D = -25^\circ$  ( $c = 1,59$ )

Die bei 250–260° (11 mm) nicht flüchtigen Anteile der Pyrolyse von VI (4,1 g) wurden in 40 cm<sup>3</sup> Benzol gelöst und die Lösung zur Verseifung 1 Std. mit gleichem Volumen 3-proz. methylalkoholischer Kalilauge am Rückfluss erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden die erhaltenen, neutralen Verseifungsprodukte zweimal aus Methylenchlorid-Hexan umkristallisiert. Das anschliessend im Hochvakuum bei 110° sublimierte Präparat schmolz bei 127–128° und zeigte  $[\alpha]_D = +7,0^\circ$  ( $c = 3,51$ ). Nach Smp. und Mischprobe liegt das Oxy-keton III<sup>1)</sup> vor. Eine Probe davon wurde mit Acetanhydrid-Pyridin-(10:1)-Gemisch bei Zimmertemperatur acetyliert und das erhaltene Acetat aus Methanol-Wasser umkristallisiert. Zur Analyse gelangte eine im Hochvakuum bei 130° sublimierte Probe vom Smp. 143,5–144,5°.

3,988 mg Subst. gaben 10,794 mg CO<sub>2</sub> und 3,422 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 73,95 H 9,65% Gef. C 73,86 H 9,60%

$[\alpha]_D = -5,0^\circ$  ( $c = 2,18$ )

Nach Smp., Mischprobe und spez. Drehung liegt das Acetoxy-keton IIIa<sup>2)</sup> vor.

D-(+)-4,8-Dimethyl-nonanal-(1) (VIII). Eine Probe des nicht weiter gereinigten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyds VII (ca. 600 mg) wurde in 20 cm<sup>3</sup> Äther gelöst, die ätherische Lösung mit 10%-Palladium-Calciumcarbonat-Katalysator bei 20° hydriert und dann mit verd. wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung erschöpfend gewaschen. Nach der Aufarbeitung erhielt man 310 mg Substanz, die durch Destillation im Kragenkolben gereinigt wurde. Eine bei 95–100° (Badtemperatur, 12 mm) gesammelte Fraktion zeigte folgende Konstanten:  $n_D^{19} = 1,433$ ;  $d_4^{20} = 0,839$ ;  $[\alpha]_D = +1,24^\circ \pm 0,1^\circ$  (gemessen in Substanz in einem Rohr von 5 cm Länge). Es liegt der gesättigte Aldehyd VIII vor, dessen 2,4-Dinitrophenyl-hydraxon aus Methanol umkristallisiert wurde. Zur Analyse gelangte eine 50 Std. bei 40° im Hochvakuum getrocknete Probe vom Smp. 77–77,5°.

3,750 mg Subst. gaben 7,986 mg CO<sub>2</sub> und 2,452 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 58,27 H 7,48% Gef. C 58,12 H 7,32%

$[\alpha]_D = -2,4^\circ$  ( $c = 1,53$ )

#### B. Synthese von D-(+)-4,8-Dimethyl-nonanal-(1) (VIII) aus D-(+)-Citronellal (IX).

21 g D-(+)-Citronellal (IX) ( $n_D^{19,5} = 1,4490$ ;  $d_4^{20} = 0,8549$ ;  $[\alpha]_D = +12,12^\circ$ , gemessen in Substanz) wurden in einem Gemisch von 350 cm<sup>3</sup> Äthanol und 80 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und mit einem aus 40 g Legierung frisch bereiteten Raney-Nickel-Katalysator 24 Std.

<sup>1)</sup> H. Köster & W. Logemann, B. 73, 298 (1940). Für das nach den Angaben dieser Autoren bereitete Oxy-keton III hat in unserem Laboratorium Hr. Ch. Vogel  $[\alpha]_D = +7,1^\circ$ , für das Acetat IIIa  $[\alpha]_D = -4,4^\circ$  gefunden.

<sup>2)</sup> H. Köster & W. Logemann, B. 73, 298 (1940).

bei 20° hydriert, wobei nach Aufnahme von 2 Mol. Wasserstoff die Hydrierung zum Stillstand kam. Anschliessend wurde vom Katalysator abfiltriert, die Lösung mit 20 g Kaliumhydroxyd versetzt und 3 Std. am Rückfluss erhitzt. Der Alkohol wurde dann durch Wasserdampfdestillation entfernt, der Rückstand mit Wasser verdünnt und in Äther aufgenommen. Nach der üblichen Aufarbeitung und Fraktionierung des Rohproduktes im Wasserstrahlvakuum erhielt man 16 g reines D-(+)-Dihydro-citronellol (X), das folgende Konstanten besass:  $K_{p_{12}}$  102–104°;  $n_D^{21} = 1,435$ ;  $d_4^{23} = 0,8281$ ;  $[\alpha]_D = +4,22^\circ$  (gemessen in Substanz)<sup>1)</sup>.

Durch Behandlung von D-(+)-Dihydro-citronellol (X) mit Phosphortribromid bei 90° wurde das D-(-)-2,6-Dimethyl-octylbromid-(1) (XI)<sup>2)</sup> hergestellt;  $K_{p_{10}}$  95–96°;  $n_D^{18} = 1,454$ ;  $d_4^{20} = 1,073$ ;  $[\alpha]_D = -4,40$  (gemessen in Substanz). Letztere Verbindung wurde in Äther mit Magnesium und Orthoameisensäure-äthylester umgesetzt. Nach der üblichen Aufarbeitung liess sich das Acetal XII vom  $K_{p_{11}}$  123–126° isolieren, das durch zweistündiges Erhitzen mit verd. Salzsäure zum gesuchten Aldehyd VIII gespalten wurde. Dieser wurde durch fraktionierte Destillation gereinigt. Eine Mittelfraktion vom  $K_{p_{11}}$  87–88,5° zeigte folgende Konstanten:  $n_D^{18} = 1,433$ ;  $d_4^{19} = 0,843$ ;  $[\alpha]_D = +1,16^\circ \pm 0,10^\circ$  (gemessen in Substanz in einem Rohr von 5 cm Länge).

3,754 mg Subst. gaben 10,572 mg CO<sub>2</sub> und 4,338 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O Ber. C 77,58 H 13,02% Gef. C 76,85 H 12,93%

Das aus dem obigen Präparat in üblicher Weise bereitete 2,4-Dinitrophenyl-hydrazon schmolz aus Methanol umkristallisiert bei 77–77,5°. Es ist nach Mischprobe mit dem beim Abbau von  $\Delta^{14}$ -3 $\beta$ -Benzoxo-cholesten (V) erhaltenen Präparat identisch.

4,226 mg Subst. gaben 9,027 mg CO<sub>2</sub> und 2,818 mg H<sub>2</sub>O  
 3,130 mg Subst. gaben 0,456 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°; 729 mm)  
 C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 58,27 H 7,48 N 15,99%  
 Gef. „ 58,29 „ 7,46 „ 16,07%  
 $[\alpha]_D = -2,87^\circ$  (c = 3,96)

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung W. Manser) ausgeführt.

### Zusammenfassung.

In dieser Arbeit ist es gelungen, die Steroide mit Hilfe von direkten Umwandlungen mit den Monoterpenen konfigurativ zu verknüpfen. Daraus ergibt sich, dass die gebräuchlichen Projektionsformeln der Steroide korrekt sind und ihre absolute Konfiguration wiedergeben.

Organisch-chemisches Laboratorium  
 der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

<sup>1)</sup> Vgl. H. Rupe & R. Rinderknecht Helv. 7, 541 (1924). Die Autoren geben folgende Konstanten an:  $K_{p_{10}}$  105–106°;  $n_D = 1,43417$ ;  $d_4^{20} = 0,8288$ ;  $[\alpha]_D = +4,09^\circ$ .

<sup>2)</sup> J. v. Braun & W. Kaiser, B. 56, 2273 (1923). Die Autoren geben  $K_{p_{13}}$  103–105°;  $d_4^{19} 1,083$ ;  $[\alpha]_D = -5,62^\circ$  an.