

stoff des Safrans synthetisch zugänglich zu machen. Die Ausbeuten (1—3%) sind gering, doch wird in jedem Versuch eine große Menge von unverändertem Cyclocitral zurückgewonnen. Wählt man die Versuchsbedingungen so energisch, daß alles in Reaktion tritt, so fällt das schon gebildete Safranal der Zerstörung anheim. Die Trennung von Cyclocitral + Nebenprodukten (98%) und Safranal (2%) gelingt durch fraktionierte Destillation, auch mit einer Jantzen-Kolonne, nur teilweise. Sie läßt sich anschließend wesentlich weiter treiben, wenn man das Gemisch der Semicarbazone im Hochvakuum sublimiert. Man gelangt so zu einem Semicarbazone vom Schmp. 173⁰, das im Gemisch mit natürlichem Safranal-semicarbazone aus Safran keine Schmelzpunktserniedrigung gibt, nur noch die Absorptionsbande¹⁾ bei 323 μ zeigt und bei der Zerlegung mit verd. Säuren den reinen, charakteristischen Geruch des natürlichen Safranals erkennen läßt.

Es wäre nicht möglich gewesen, einen so empfindlichen Aldehyd wie das Safranal aus einem Gemisch mit etwa der 50-fachen Menge ganz nahe verwandter Aldehyde zu isolieren ohne eine zuverlässige Kennzahl, nach der sich die mühevollen Fraktionierungsversuche richten konnten. Die anfangs herangezogenen Siedepunkte und Brechungsindizes haben sich als trügerisch erwiesen, da sich bei der Reaktion von Cyclocitral mit SeO₂ noch eine bedeutende Menge von anderen Stoffen bildet, die stärker lichtbrechend sind und höher siedeln als das Ausgangsmaterial, unter anderen selenhaltige Verbindungen. Der Geruch gestattet zwar das Safranal schon frühzeitig zu erkennen, sobald die übelriechenden Selen-Verbindungen abgetrennt sind, nicht aber auf den Prozentgehalt der einzelnen Fraktionen zu schließen.

Die analytische Kennzahl, welche die Erreichung des präparativen Zieles ermöglichte, war das Ultraviolett-Absorptionsspektrum der Semicarbazone. Safranal-Semicarbazone hat in alkoholischer Lösung die langwelligste Hauptbande bei 323 μ , β -Cyclocitral-Semicarbazone bei 275 μ ⁴⁾. Für ein äquimolares Gemisch beider Semicarbazone hat das Maximum bei 275 μ die Höhe $\kappa = 25 \cdot 10^3$, das Maximum bei 323 μ die Höhe $\kappa = 19.5 \times 10^3$. Das Minimum ($\kappa = 15 \cdot 10^3$) liegt bei 300 μ . Indem man das Absorptions-Spektrum einer unbekannteren Semicarbazone-Fraktion vergleicht mit den Absorptionskurven von Gemischen bekannter Zusammensetzung, läßt sich der Safranalgehalt mit einer Genauigkeit von $\pm 3\%$ ermitteln.

An neuen Derivaten des Safranals werden im Versuchsteil beschrieben das Oxim (Schmp. 65⁰), das Thio-semicarbazone (Schmp. 199—200⁰) und das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon (Schmp. 186⁰).

Die selenige Säure oxydiert mit Vorliebe Methylengruppen, die durch α -ständige Carbonyle oder Äthylengruppen aktiviert sind, zu Carbonylgruppen²⁾. Die Dehydrierung von Cyclocitral zu Safranal entspricht diesem Schema nicht. Sie erinnert vielmehr an die Dehydrierung von Acetyl-aceton zu Diacetyl-äthyl nach K. F. Armstrong und R. Robinson³⁾ (15% Ausbeute) und an die von Piperiton zu Thymol nach E. Borchwardt und E. Schwenk⁴⁾, bei der die Stabilität des entstehenden Benzolkerns eine hohe Ausbeute (78%) verständlich macht.

¹⁾ Naturwiss. **21**, 527 [1933]; B. **67**, 344 [1934].

²⁾ H. L. Riley, J. F. Morley, N. A. C. Friend, Journ. chem. Soc. London **1932**, 1875.

³⁾ Journ. chem. Soc. London **1934**, 1650.

⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 1185 [1934].

Von unseren zahlreichen Versuchen eine ergiebigerer Synthese des Safranals zu finden, verdienen diejenigen Erwähnung, die vom α -Cyclocitral ihren Ausgang genommen haben. Es war naheliegend an dieses bzw. an geeignete Derivate 2 Br-Atome anzulagern und darauf 2 HBr-Moleküle abzuspalten, entsprechend der bekannten Überführung von Cyclohexen in Cyclohexadien. Die in dieser Absicht dargestellten Zwischenprodukte α -Cyclogeraniumsäure-methylester-dibromid (Schmp. 71—72°), α -Cyclogeranylacetat-dibromid (Schmp. 112°), α -Cyclocitral-semicarbazondibromid (Schmp. 148.5°) und α -Cyclocitral-diäthylacetal (Sdp._{1.3} = 67—68°) waren leicht erhältlich und werden im Versuchsteil beschrieben. Die Abspaltung von 2 Mol. HBr in der gewünschten Richtung ließ sich jedoch trotz vielfältiger Abänderung der Versuchsbedingungen in keinem Falle erzielen⁵⁾. Daß die 3-fache Methylierung des Cyclohexenringes den Übergang zum Cyclohexadien praktisch unmöglich macht, ist bemerkenswert.

Beschreibung der Versuche.

1) Dehydrierung von β -Cyclocitral mit seleniger Säure.

20 g β -Cyclocitral wurden in 60 ccm Alkohol gelöst; in die Lösung wurde so viel Wasser gegeben, bis die Ausscheidung des β -Cyclocitrals als Emulsion begann. In die siedende Lösung tropfte im Laufe von 45 Min. eine Lösung von 8.8 g seleniger Säure in 30 ccm Alkohol ein. Danach wurde noch 3 Stdn. auf dem Ölbad zum Sieden erhitzt (Bad-Temperatur 130°). Während der Reaktion wurde dauernd Kohlendioxyd über die Lösung geleitet. Die Lösung wurde mit Wasser verdünnt und ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Bicarbonat-Lösung geschüttelt und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde der Äther abdestilliert. Bei der Destillation im Vakuum ging als Vorlauf β -Cyclocitral über. In den übrigen Fraktionen (II, III) war ein Gemisch von β -Cyclocitral und Safranal enthalten, wie der Vergleich der angeführten Brechungsindizes zeigt. Die letzte Fraktion (IV) zeigte außerdem einen Gehalt von übelriechenden Selenverbindungen.

I)	Sdp. _{1.3}	bis 74°	$n_D^{20} = 1.4907$	8.6 g
II)	Sdp. _{1.3}	74—85°	$n_D^{20} = 1.4971$	1.6 g
III)	Sdp. _{1.3}	85—91°	$n_D^{20} = 1.5043$	1.1 g
IV)	Sdp. _{0.9}	91—96°	$n_D^{20} = 1.5158$	3.9 g

Von den Fraktionen II—IV wurden die Semicarbazone dargestellt nach den Angaben von E. Winterstein und I. Telezcky⁶⁾. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol wurde ein Präparat von perlmutterähnlichen Blättchen erhalten. Schmp. 168°. Dieses wurde im Hochvakuum bei 0.009 mm sublimiert, wodurch eine größere Reinheit des Safranal-Semicarbazons erzielt wurde. Schmp. des Sublimats 170°; der Rückstand schmolz bei 168°. Die Sublimation im Hochvakuum wurde wiederholt. Der Schmelzpunkt des Sublimats betrug nun 173°. Die Berechnung aus der Absorptionskurve ergab, daß das Präparat 85% Safranal-Semicarbazon enthielt. Ein höherer Prozentgehalt konnte nicht erzielt werden.

⁵⁾ G. Wendt, Dissertat., Tübingen 1936.

⁶⁾ Helv. chim. Acta 5, 376 [1922]; Ztschr. physiol. Chem. 120, 141 [1922].

Der Mischschmelzpunkt mit Safranal-Semicarbazon (aus Safran) ergab keine Depression.

2.504 mg Sbst.: 0.449 ccm N (27°, 757 mm). — 2.210 mg Sbst.: 0.401 ccm N (27°, 756 mm).

$C_{11}H_{17}ON_3$ (207). Ber. N 20.28. Gef. N 20.32, 20.52.

2) Safranal-Oxim.

Eine alkohol. Lösung von Safranal wurde zu einer alkohol. mit Soda versetzten Lösung der äquivalenten Menge Hydroxylamin-Chlorhydrat zugegeben und das Gemisch kurze Zeit erwärmt. Das Safranal-Oxim schwamm als Öl auf der Flüssigkeit. Durch Reiben mit einem Glasstab konnte Krystallisation erzielt werden. Die Krystalle wurden abgenutscht, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Aus Petroläther krystallisierte das Safranal-Oxim in großen, gleichmäßig ausgebildeten Prismen. Schmp. 65°. Durch Sublimation im Hochvakuum ließ sich keine Schmelzpunkterhöhung erreichen.

3.787 mg Sbst.: 10.030 mg CO_2 , 3.09 mg H_2O . — 3.654 mg Sbst.: 9.635 mg CO_2 , 2.96 mg H_2O . — 4.117 mg Sbst.: 0.300 ccm N (23°, 753 mm). — 4.043 mg Sbst.: 0.291 ccm N (22°, 757 mm).

$C_{10}H_{16}ON$ (165.1). Ber. C 72.67, H 9.16, N 8.48.
Gef. „ 72.20, 71.92, „ 9.26, 9.07, „ 8.33, 8.30.

3) Safranal-Thiosemicarbazon.

0.3 g Thiosemicarbazid, in wenig Wasser gelöst, wurden zu einer alkohol. Lösung von 0.5 g Safranal gegeben. Es wurde so lange Alkohol zugefügt, bis klare Lösung erfolgte. Dann wurde kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Abkühlen schieden sich weiße Blättchen aus. Nach 20 Stdn. langem Stehenlassen wurde abgesaugt. Das durch Umkrystallisieren aus Benzol gewonnene Präparat schmolz bei 199—200°.

4.187 mg Sbst.: 9.08 mg CO_2 , 2.86 mg H_2O . — 4.192 mg Sbst.: 9.08 mg CO_2 , 2.81 mg H_2O . — 2.758 mg Sbst.: 0.451 ccm N (26°, 755 mm). — 2.870 mg Sbst.: 0.477 ccm N (27°, 735 mm).

$C_{11}H_{17}N_3S$ (223.2). Ber. C 59.14, H 7.68, N 18.82.
Gef. „ 59.15, 59.07, „ 7.64, 7.50, „ 18.98, 18.74.

4) β -Cyclocitral-Thiosemicarbazon.

Die Versuchsbedingungen für die Darstellung von β -Cyclocitral-Thiosemicarbazon waren dieselben wie beim Safranal-Thiosemicarbazon. Das Präparat wurde aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 202° (unt. Zers.). Es stimmt im Schmelzpunkt (C. Neuberg: Schmp. 200° bis 201°) und in der Krystallbeschreibung mit dem Cyclocitral-Thiosemicarbazon überein, das C. Neuberg⁷⁾ aus einem Gemisch der Cyclocitrale erhalten hat. Damit ist der Beweis für die Zugehörigkeit des von C. Neuberg als Cyclocitral-Thiosemicarbazon beschriebenen Präparates zur β -Reihe erbracht.

3.980 mg Sbst.: 8.55 mg CO_2 , 2.92 mg H_2O . — 4.005 mg Sbst.: 8.59 mg CO_2 , 2.94 mg H_2O . — 2.592 mg Sbst.: 0.430 ccm N (26°, 755 mm). — 2.513 mg Sbst.: 0.420 ccm N (28°, 753 mm).

$C_{11}H_{19}N_3S$ (225.2). Ber. C 58.61, H 8.53, N 18.65.
Gef. „ 58.59, 58.49, „ 8.21, 8.22, „ 18.82, 18.82.

⁷⁾ C. Neuberg u. E. Kerb, *Biochem. Ztschr.* **92**, 122 [1918].

5) Safranal-2.4-dinitro-phenylhydrazon.

Die Lösungen von 1 g 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in 25 ccm Eisessig und 1 g Safranal in 10 ccm Eisessig wurden zusammengebracht, mit wenig Wasser verdünnt und kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Nach 20 Stdn. war die Krystallausscheidung beendet. Beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhielt man rote Stäbchen, die einen Schmelzpunkt von 186° hatten.

Mit β -Cyclocitral-2.4-dinitro-phenylhydrazon vom Schmp. 175.5°⁸⁾ gab das Präparat eine Depression des Schmelzpunktes von 5°.

3.695 mg Sbst.: 7.91 mg CO₂, 1.90 mg H₂O. — 4.430 mg Sbst.: 9.45 mg CO₂, 2.24 mg H₂O. — 3.234 mg Sbst.: 0.486 ccm N (19°, 734 mm). — 3.410 mg Sbst.: 0.496 ccm N (18°, 750 mm).

C₁₆H₁₈O₄N₄ (330.1). Ber. C 58.16, H 5.50, N 16.96.
Gef. „ 58.38, 58.18, „ 5.75, 5.66, „ 16.97, 16.84.

6) α -Cyclogeraniumsäure-methylester-dibromid.

Als Ausgangsmaterial dienten 58 g α -Cyclogeraniumsäure (Schmp. 103°, aus Ligroin umkrystallisiert), die durch Cyclisieren von 150 g Geraniumsäure (Sdp.₁₁ 150°, n_D^{20} = 1.4801) gewonnen wurden⁹⁾. Das Cyclisieren erfolgte durch Schütteln der Geraniumsäure mit 65—70-proz. Schwefelsäure unter 0°, bis das Reaktionsprodukt zu einem dicken Brei erstarrt war, was oft 3—4 Tage dauerte.

1.5 g Cyclogeraniumsäure wurden in getrocknetem Äther gelöst und mit einem Überschuß ätherischen Diazomethans versetzt. Nach dem Verdampfen des nicht verbrauchten Diazomethans wurde tropfenweise eine Lösung von 1.45 g Brom in Äther zugegeben. Dabei verlief die Entfärbung der Bromlösung am Anfang schnell, am Ende langsam, die letzten Tropfen wurden überhaupt nicht mehr entfärbt, so daß die Lösung eine hellgelbe Färbung annahm, die bei 1-stdg. Stehenlassen nicht verschwand. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb ein gelbes, dickflüssiges Öl als Rückstand, das beim Aufbewahren im Eisschrank erstarrte. Das Dibromid bildete beim Auskrystallisieren aus Äthylalkohol oder Äther farblose, große Blättchen vom Schmp. 71—72°.

4.801 mg Sbst.: 3.385 mg AgJ. — 5.482 mg Sbst.: 3.935 mg AgJ. — 8.608 mg Sbst.: 9.250 mg AgBr. — 6.270 mg Sbst.: 6.788 mg AgBr.

C₁₁H₁₈O₂Br₂ (342.0). Ber. CH₂O 9.07, Br 46.74.
Gef. „ 9.32, 9.48, „ 45.73, 46.07.

Versuche zur Abspaltung von Bromwasserstoff wurden mit Chinolin, Trimethylamin und Diäthylanilin durchgeführt.

7) α -Cyclogeranyl-acetat-dibromid.

Nach den Angaben von L. Ruzicka¹⁰⁾ wurden aus 250 g Geranyl-acetat durch Cyclisieren mit 85-proz. Phosphorsäure 56 g Cyclogeranyl-acetat (n_D^{21} = 1.4664) dargestellt.

Die Lösung von 2 g α -Cyclogeranyl-acetat in 20 ccm Chloroform wurde mit Eis-Kochsalz-Gemisch abgekühlt und die berechnete Menge Brom, in 10 ccm Chloroform gelöst, langsam zugegeben, damit keine Erwärmung auftrat. Die Bromierung verlief in der gleichen Weise, wie beim α -Cyclo-

⁸⁾ H. H. Strain, Journ. Amer. chem. Soc. 57, 758 [1935], gibt 171—172° an.

⁹⁾ B. 26, 2725 [1893].

¹⁰⁾ Helv. chim. Acta 14, 633 [1934].

geraniumsäure-methylester-dibromid. Das Chloroform wurde im Vakuum bei einer Badtemperatur von 65° abgedampft. Als die Lösung ganz eingeeengt war, trat starke Gasentwicklung auf. Eine hellbraune Flüssigkeit bildete den Rückstand, die, längere Zeit der Luft ausgesetzt, eine dunkle Farbe annahm. Das Präparat wurde im Vakuum destilliert; Sdp._{0.8} 60—80°. Das hellgelb gefärbte Destillat wurde in Äther gelöst. Beim Abkühlen der ätherischen Lösung in einer Eis-Kochsalz-Mischung trat Krystallisation ein. Beim Verdunsten des Äthers erhielt man das Dibromid in gut ausgebildeten Prismen, die zu Drusen vereinigt waren. Schmp. 112°.

5.655 mg Sbst.: 6.01 mg AgBr. — 5.320 mg Sbst.: 5.635 mg AgBr.
 $C_{12}H_{20}O_2Br_2$ (356). Ber. Br 44.90. Gef. Br 45.07, 45.22.

Nach dem Vorbilde von R. Willstätter und C. Harries wurde die Abspaltung von 2 Mol. HBr mit Trimethylamin versucht.

8) α -Cyclocitral-semicarbazon-dibromid.

Die Bromierung von α -Cyclocitral-Semicarbazon (Schmp. 203°) wurde wie die des α -Cyclogeraniumsäure-methylesters ausgeführt. Die Chloroform-Lösung war stets vor Feuchtigkeit geschützt. Brom wurde etwas weniger als die berechnete Menge zugegeben. Schon während der Entfärbung der Lösung begann die Ausscheidung von Krystallen. Die Lösung wurde zur weiteren Ausscheidung des Dibromids über Nacht in den Eisschrank gestellt. Weiße Nadeln mit Seidenglanz.

Schmp. 148.5° (unt. Zers.). Durch Umkrystallisieren (Lösen in Dioxan oder Äther und Fällen mit Hexan, Benzin, Petroläther) konnte der Schmelzpunkt nur um $\frac{1}{10}$ Grad erhöht werden.

4.327 mg Sbst.: 5.815 mg CO₂, 2.075 mg H₂O. — 4.308 mg Sbst.: 5.750 mg CO₂, 2.030 mg H₂O. — 3.592 mg Sbst.: 0.350 ccm N (23°, 751 mm). — 3.750 mg Sbst.: 0.373 ccm N (24°, 751 mm). — 6.707 mg Sbst.: 6.762 mg AgBr. — 6.530 mg Sbst.: 6.400 mg AgBr.

$C_{11}H_{19}ON_3Br_2$ (369).

Ber. C 35.77, H 5.19, N 11.38, Br 43.32.

Gef. „ 36.65, 36.40, „ 5.37, 5.27, „ 11.10, 11.30, „ 42.90, 43.32.

Bei den Versuchen zur HBr-Abspaltung wurde Triäthylamin, Chinolin, Dimethylanilin, Diäthylanilin und Dimethylamin verwendet.

9) α -Cyclocitral-diäthyl-acetal.

Eine Mischung von 30 g α -Cyclocitral, 29.4 g Orthoameisensäure-äthylester, 32 g Methylalkohol und 30 Tropfen einer bei 21° gesättigten methylalkohol. Salzsäure blieb 109 Stdn. bei etwa 20° stehen. Dann wurde die Lösung mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, bis sie frei von Chlorionen war, und im Vakuum unter Anwendung einer kurzen Widmer-Spirale destilliert. Der Vorlauf bestand aus α -Cyclocitral. Unter 1.3 mm gingen 15.4 g einer farblosen Flüssigkeit bei 67—68° über. 35% Ausbeute. $n_D^{21} = 1.4710$.

4.246 mg Sbst.: 11.60 mg CO₂, 4.23 mg H₂O. — 4.296 mg Sbst.: 10.97 mg CO₂, 4.21 mg H₂O.

$C_{14}H_{26}O_2$ (226.2). Ber. C 74.27, H 11.59.

Gef. „ 74.51, 74.76, „ 11.15, 10.97.

Die HBr-Abspaltung aus dem Dibromid wurde mit Triäthylamin, Diäthylanilin und Chinolin versucht.

10) Reindarstellung von α - und β -Cyclocitral.

Zur Darstellung von Cyclocitral erwies sich das Citral von Schimmel & Co. als geeigneteres Ausgangsmaterial als das von Haarmann und Reimer¹¹⁾.

Mit Hilfe der Jantzen-Apparatur gelang die Darstellung von reinem α -Cyclocitral aus dem Gemisch der Cyclocitrale, während bei den Destillationen mit kurzer Widmer-Spirale in der Fraktion des α -Cyclocitrals stets β -Cyclocitral und Cymol waren. Der Brechungsindex des reinen α -Cyclocitrals ist von dem in der Literatur angegebenen sehr verschieden.

α -Cyclocitral $n_D^{20} = 1.4744$ ¹²⁾, Sdp.₁₀ 75—77°.

β -Cyclocitral $n_D^{20} = 1.4955$, Sdp.₁₀ 90—92°.

Durch Cyclisieren der Schiffsbasis aus Citral und Anilin mit konz. Schwefelsäure in Ansätzen mit 38 g Citral ließen sich aus 570 g Citral 180—220 g Cyclocitral (α - β -Gemisch) darstellen. Aus 128 g des Destillats Sdp.₉ 75—85° gewann man durch Fraktionieren in der Jantzen-Kolonne 75 g reines α -Cyclocitral neben 36 g β -Cyclocitral.

11) α -Cyclogeraniol.

R. Kuhn und M. Hoffer¹³⁾ gelang die Darstellung von reinem β -Cyclogeraniol aus dem Gemisch der Cyclocitrale durch Reduktion mit Aluminiumisopropylat nach dem Verfahren von Ponnendorf. Das große Krystallisationsvermögen des β -Cyclogeraniols gestattete eine Trennung von dem gleichzeitig entstandenen isomeren Alkohol. Durch eine Arbeit von L. Bouveault¹⁴⁾ ist α -Cyclogeraniol in annähernd einheitlicher Form bekannt gewesen. Reines α -Cyclogeraniol erhielt L. Ruzicka¹⁵⁾ durch Cyclisieren von Geranylacetat und darauffolgende Verseifung des entstandenen α -Cyclogeranylacetats. Auf einfachem Wege und in guter Ausbeute ist α -Cyclogeraniol zugänglich, wenn man das durch Fraktionieren in der Jantzen-Apparatur gereinigte α -Cyclocitral nach dem Vorbilde von R. Kuhn und M. Hoffer¹⁶⁾ reduziert.

35 g α -Cyclocitral wurden mit 80 ccm absol. Isopropylalkohol und 7—8 g Aluminiumisopropylat reduziert. Die Ausführung der Reduktion in der Jantzen-Apparatur bedeutete eine Ersparnis an Zeit und Material (Isopropylalkohol). Die Temperatur des Ölbadetes betrug anfangs 105°. Das gebildete Aceton destillierte innerhalb von 20 Min. über, während mit der gewöhnlichen Widmer-Spirale ungefähr 1½ Stdn. notwendig waren. Außerdem war aus dem Volumen des Destillates der Stand der Reaktion leicht zu ersehen. Sobald die berechnete Menge Aceton bei 56° überdestilliert war, stieg der Siedepunkt allmählich an. Darauf wurde die Destillation bei Anwendung einer kurzen Widmer-Spirale fortgesetzt. Nach kurzer Zeit war der Siedepunkt des Isopropylalkohols erreicht; dann wurden noch 40—50 ccm Isopropylalkohol abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Wasserdampf destilliert, ausgeäthert, die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet und verdampft. Nach geringem Vorlauf ging bei der Destillation im Vakuum ein farbloses, dickflüssiges Öl über. Die Ausbeute betrug 27—29 g. Sdp.₁₂ 97—98°, $n_D^{20} = 1.4820$ ¹⁷⁾.

11) Dtsch. Reichs-Pat. 123747; Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 6, 1238.

12) Literaturangabe: $n_D^{20} = 1.4840$.

13) B. 67, 357 [1934].

14) Bull. Soc. chim. France [4] 7, 354 [1910].

15) Helv. chim. Acta 17, 633 [1934].

16) B. 67, 357 [1934].

17) L. Ruzicka (Helv. chim. Acta 17, 633 [1934]) gibt $n_D^{20} = 1.4840$ an.