

Ähnlich verläuft die Zersetzung mit Calciumoxyd und -chlorid, sowie Phosphor-pentoxyd. Stets wird Alkohol abgespalten. Bei der Aufarbeitung eines Versuchs, durch vorsichtige Behandlung mit wasser-freier Oxalsäure zum Ziele zu kommen, ließ sich Hydroxylamin als schwer lösliches Oxalat nachweisen.

Als stickstoff-haltiges Produkt entsteht bei derartigen Zersetzungen ein bräunlich-gelb gefärbter Körper, der in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich ist, leicht löslich in verd. Alkali, daraus durch Säuren wieder fällbar. Die Verbindung sublimiert, ohne zu schmelzen. Die Analyse deutet wohl auf ein Polymeres der Formel HOCN hin, der Stoff ließ sich jedoch mit keinem der bekannten Polymeren der Cyansäure identifizieren.

0.1280 g Sbst.: 37.3 ccm N (761 mm, 22°, 33-proz. KOH).

[HOCN]_x. Ber. N 32.51. *Gef. N 33.27.

382. J. Houben und E. Pfankuch: Über Oximido- und α -Oxy-oximidosäure-ester.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Biolog. Reichsanstalt.]

(Eingegangen am 9. Juli 1926.)

Es konnte schon früher¹⁾ gezeigt werden, daß sich Iminogruppen, die nicht brückenartig an zwei verschiedene Kohlenstoffatome, sondern durch Doppelbindung an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, leicht in Oximino-gruppen überführen lassen, wenn man die betreffende Iminoverbindung mit Hydroxylamin-Chlorhydrat-Lösung schüttelt. Als Lösungsmittel dient gewöhnlich Wasser, das jedoch unter Umständen mit Vorteil durch Pyridin ersetzt wird. Auf diesem Wege gelang es, sowohl die Oximido-fettsäure-ester wie die Oximido-kohlensäure-ester darzustellen.

Nach Anwendung dieser Reaktion auf die Pinner'schen Iminoäther stellten wir uns die Frage, ob sich auf dem gleichen Wege auch die bisher noch unbekanntenen α -Oxy-oximidoäther gewinnen lassen würden. Voraussetzung hierfür war die Möglichkeit, aus den Cyanhydrinen von Aldehyden oder Ketonen durch Behandlung mit Alkoholen und Halogenwasserstoff die α -Oxy-acylimidoäther zu erhalten. Einzelne dieser Äther, so den Lactimidoäther $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{:NH}) \cdot \text{O} \cdot \text{R}$, sowie sein Trichlor-Derivat, dann den Oxy-*i*-butyrimidoäther und den Trichlorvalero-lactimido-äther hat Pinner²⁾ bereits dargestellt. Es konnte aus seinen Beobachtungen geschlossen werden, daß die Cyanhydrine ganz allgemein befähigt seien, Iminoäther zu bilden, ohne etwa unter Blausäure-Abspaltung zu zerfallen. Damit schien die Möglichkeit gegeben, unter den milden Bedingungen, die unsere Oximierungsmethode verlangt, die Cyanhydrine auf dem Wege über die Iminoäther in die α -Oxy-oximidoäther überzuführen, besonders da Pinner auf ähnliche Weise den Benzhydroximsäure-ester³⁾, dem freilich infolge des α -ständigen Aryls eine besondere Beständigkeit eignet, darstellen konnte. Die Verwirklichung dieser Möglichkeit erweckte unser besonderes Interesse, weil sie vielleicht den Weg zeigte, die von Stieglitz⁴⁾ in Betracht

¹⁾ J. Houben und E. Schmidt, B. **46**, 2447, 3616 [1913].

²⁾ Die Imidoäther und ihre Derivate, Berlin 1892, S. 35—40.

³⁾ Pinner, l. c., S. 203; vergl. W. Lossen, B. **17**, 1587 [1884].

⁴⁾ J. Stieglitz, B. **19**, 988 [1887]; weitere Literatur siehe Houben-Weyl, Die Methoden d. organ. Chemie, 2. Aufl., IV. Bd., S. 359 (Georg Thieme, Leipzig 1924).

gezogene Formulierung der Iminoäther-Chlorhydrate als Chlor-aminoäther zu bestätigen oder zu widerlegen. Wenn die Stieglitzsche Auffassung zutrif, so mußte in den Iminoäther-Chlorhydraten das Chlor am Kohlenstoffatom haften und bei eine *ram* Nachbar-Kohlenstoffatom haftenden Hydroxylgruppe vielleicht befähigt sein, mit deren Wasserstoffatom als Chlorwasserstoff sich abzuspalten und eine Glycid- bzw. Oxydo-Verbindung zu bilden.

Die Gewinnung der Oxy-oximidoäther ließ sich ohne Schwierigkeiten durchführen. Gleich beim Anfangsglied der Reihe, dem aus Formaldehyd und Blausäure leicht gewinnbaren Glykolsäurenitril, kamen wir zum Ziel und konnten hierbei zugleich den nach früheren Behauptungen nicht herstellbaren monomeren freien Glykoliminoäther gewinnen. Manchmal, wie beim Lactiminoäther, ist es nicht einmal nötig, das als Ausgangsstoff dienende Cyanhydrin zu isolieren, so daß die Reaktion dadurch eine willkommene Vereinfachung erfährt.

Gegenwart β -ständiger Chloratome, wie beim β -Chlor-milchsäurenitril und seinem Acylderivat, stören den Übergang in Iminoäther nicht, wohl aber deren Überführung in Oximidoäther, worüber im experimentellen Teil einiges gesagt ist.

Beschreibung der Versuche.

Glykolsäurenitril, $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CN}$.

Die Darstellung geschieht am einfachsten derart, daß eine Lösung von 50 g Kaliumcyanid in 100 ccm Wasser, die mit einigen Tropfen Phenolphthalein-Lösung versetzt ist, so lange unter Eiskühlung mit verd. Schwefelsäure versetzt wird, bis die Reaktion nur mehr schwach alkalisch ist, und dann ohne Kühlung 65 ccm Formaldehyd zugesetzt wird. Die Lösung, die sich fühlbar erwärmt hat, läßt man 1–2 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen, säuert dann bis zum Umschlag des Phenolphthaleins an, gießt vom ausgeschiedenen Kaliumsulfat ab und äthert mehrmals aus. Ausbeute über 80% der Theorie.

α -Oxy-acetimino-äthyläther, $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{C}(:\text{NH})\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$.

Zur Überführung in das Oxy-acetiminoäther-Chlorhydrat werden 8.6 g Glykolsäurenitril in 7 g absol. Alkohol und 25 ccm Äther gelöst und unter Chlorwasserstoff-Zufuhr über Nacht stehen gelassen. Dabei scheidet sich das Oxy-acetimino-äthyläther-Chlorhydrat in einer Ausbeute von 18.3 g = 89% der Theorie aus.

0.2679 g Sbst.: 0.2742 g AgCl. — $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NCl}$ (140). Ber. Cl 25.40. Gef. Cl 25.31.

Der monomere freie α -Oxy-acetimino-äthyläther ist entgegen früheren Behauptungen ebenfalls herstellbar und im Vakuum-Exsiccator einige Zeit lang beständig.

Aus Glykolimino-äther-Chlorhydrat erhielt Eschweiler⁵⁾ mit Silberoxyd ein dem Glykolamid isomeres Produkt; im D. R. P. 97558⁶⁾ behauptete er allgemein, daß dieses Produkt, Glykoliminohydrin, bei der Einwirkung von Wasser auf den Iminoäther entstände, ohne jedoch letzteren überhaupt erhalten zu haben. Hantzsch und Voegelen⁷⁾ bewiesen dann durch eine nochmalige, sorgfältigere Molekulargewichts-Bestimmung, daß diesem Isomeren des Glykolamids die doppelte Molekularformel zukommt.

⁵⁾ B. 30, 1001 [1897].

⁶⁾ C. 1898, II 527.

⁷⁾ B. 34, 3142 [1901].

Bei geeigneter Arbeitsweise erhielten wir nun ausschließlich den monomeren Glykoliminoäther in glatter Reaktion, und erst bei einem Versuch, diesen im Vakuum zu destillieren, konnte aus dem längere Zeit auf etwa 80—100° erhitzten Iminoäther als Zersetzungsprodukt „Glycoliminohydrin“ mit den bekannten Konstanten und einer die Identität bestätigenden Stickstoff-Bestimmung isoliert werden.

Zur Darstellung des Iminoäthers wird das Chlorhydrat in eine kräftig emulgierte Suspension von Äther und einer wäßrigen, etwa 30-proz. Lösung von 2 Mol. Kaliumcarbonat eingetragen, die ätherische Lösung sofort abgetrennt, mit Natriumsulfat durchgeschüttelt und sofort aus einem Wasserbade bei möglichst niedriger Temperatur der Äther abdestilliert. Der ölige Rückstand erstarrt im Vakuum-Exsiccator sehr schnell. Das Umkrystallisieren muß unter Vermeidung jeder Erwärmung durchgeführt werden. Man löst in Benzol bei Zimmer-Temperatur, versetzt mit dem doppelten Volumen Petroläther und läßt längere Zeit in Eis stehen. Der monomere Iminoäther krystallisiert dabei in Nadeln aus, die bei 38—39° (Cap.) schmelzen.

Die wäßrige Lösung reagiert stark alkalisch; mit Kaliumcarbonat ist der Iminoäther daraus als Öl aussalzbar. Er löst sich leicht in Benzol, Alkohol und Chloroform. Die Substanz ist etwas hygroskopisch und nicht lange unzersetzt haltbar. Eine Molekulargewichts-Bestimmung ergibt für eine verdünnte Lösung das einfache Molekulargewicht.

Gefrierpunkts-Erniedrigung; Lösungsmittel: Benzol.

0.4366 g Sbst. in 13.2, 15.8, 20.2 g Benzol: $\Delta = 1.05, 1.16, 0.98^{\circ}$. M.-G. = 157, 119, 110; ber. 103.

0.1250 g Sbst. entwickelten 14.7 ccm N (15°, 758 mm, 33-proz. Kalilauge).

Ber. N 13.59. Gef. N 13.76.

Glykolhydroximsäure-äthylester, $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{C}(:\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$.

Eine ätherische Lösung von Glykoliminoäther wird mit 1 Mol. einer möglichst konzentrierten wäßrigen Lösung von Hydroxylamin-Chlorhydrat längere Zeit geschüttelt. Der nach dem Abdestillieren des Äthers bleibende, im Vakuum-Exsiccator erstarrte Rückstand krystallisiert aus Tetrachlorkohlenstoff in schönen, langen Nadeln vom Schmp. 57—58° (Cap.). Ausbeute über 50%.

Der α -Oxy-acethydroximsäure-ester, in der Wärme leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, ist schwer löslich in kaltem Xylol, Ligroin, Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff, leicht löslich in Alkoholen, Aceton, Essigester und Chloroform. Eine Farbreaktion mit Eisenchlorid ist kaum zu erkennen. Die wäßrige Lösung reagiert sauer.

0.1560 g Sbst.: 16.5 ccm N (20°, 755 mm, 33-proz. Kalilauge).

Ber. N 11.76. Gef. N 12.07.

Lactimino-äthyläther, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}(:\text{NH})\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$.

Zur Darstellung des Lactiminoäther-Chlorhydrats ist eine Isolierung des Acetaldehyd-cyanhydrins nicht notwendig: 1 Mol. Acetaldehyd, 1 Mol. wasserfreie Blausäure und 1 Mol. Äthylalkohol werden, in dem gleichen Volumen Äther gelöst, unter Kühlung mit einigen Tropfen alkoholischer konz. Kaliumcyanid-Lösung versetzt. Nach 1-stdg. Stehen wird mit Chlorwasserstoff gesättigt. Das Lactiminoäther-Chlorhydrat scheidet sich dabei

als schweres Öl ab. Entgegen den Angaben Pinner⁸⁾, kann es im Vakuum-Exsiccator zum Erstarren gebracht werden.

Die Darstellung des freien Lactiminoäthers geschieht, genau wie beim Glykoliminoäther angegeben, mit Kaliumcarbonat-Lösung. Pinner erhielt den freien Äther nicht.

Der nach dem Verdunsten des Äthers bleibende Rückstand wird nach kurzem Abpressen auf Ton in Benzol gelöst, mit wenig Petroläther versetzt und längere Zeit in einer Kältemischung stehen gelassen. Der Lactiminoäther krystallisiert dabei in sehr leichten, blättrigen Krystallen vom Schmp. 78° (Cap.). Er ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Wasser, Benzol, schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Benzin, Petroläther. Im Gegensatz zum Glykoliminoäther ist er im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd unzersetzt haltbar. Eine Molekulargewichts-Bestimmung ergab für eine verd. Lösung ebenfalls das einfache Molekulargewicht.

Gefrierpunkts-Erniedrigung; Lösungsmittel: Benzol.

0.5237 g Subst. in 10.55, 13.18, 16.70, 20.2 g Benzol: $\Delta = 1.30, 1.29, 1.23, 1.06^\circ$; M.-G. = 190, 153, 127, 123, ber. 117.

0.1549 g Subst.: 16.5 ccm N (22°, 758 mm, 33-proz. Kalilauge).

$C_6H_{11}O_2N$. Ber. N 11.96. Gef. N 12.10.

Lacthydroximsäure-äthylester, $CH_3.CH(OH).C(:N.OH).OC_2H_5$.

Der Lacthydroximsäure-ester ist wiederum sehr leicht durch Schütteln einer ätherischen Lösung des Iminoäthers mit der molekularen Menge Hydroxylamin-Chlorhydrat, in sehr wenig Wasser gelöst, zu erhalten. Der Äther-Rückstand wird aus einem Gemisch von gleichen Teilen Tetrachlorkohlenstoff und Benzin umkrystallisiert. Er bildet Nadeln, die nach vorherigem Sintern bei 74° (Cap.) schmelzen. Der Ester ist schwer löslich in Petroläther, Benzin, mäßig löslich in Benzol und Chloroform, leicht löslich in Alkoholen, Aceton und Wasser. Die wäßrige Lösung reagiert sauer.

0.1726 g Subst.: 16.2 ccm N (21°, 757 mm, 33-proz. Kalilauge).

$C_8H_{11}O_3N$. Ber. N 10.53. Gef. N 10.72.

β -Chlor-milchsäurenitril, $CH_2Cl.CH(OH).CN$.

Eine Lösung von 30 g Kaliumcyanid ($1\frac{1}{3}$ Mol.) in 60 ccm Wasser, die mit Eis-Kochsalz-Kältemischung gekühlt wird, wird in kleinen Anteilen mit 50 g α, β -Dichlor-äther langsam unter lebhaftem Rühren versetzt. Man läßt noch etwa $\frac{1}{2}$ Stde. stehen, säuert dann bis zum Umschlag von Lackmus an und äthert aus. Das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende braunrote Öl wird im Vakuum fraktioniert. Bei Wasserstrahl-Vakuum gehen bis 80° Badtemperatur Chlor-acetaldehyd-Hydrat und Chlor-acetal über. Im Hochvakuum geht nach geringem Vorlauf bei 77° unter 0.4 mm Druck das Chlor-acetaldehyd-cyanhydrin als dickliches Öl über. Die Ausbeute beträgt 15 g = 40% der Theorie.

In Wasser ist es schwer löslich, mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mischbar. Die wäßrige Lösung entwickelt beim Erwärmen mit Spuren von Alkalien lebhaft Blausäure.

0.1427 g Subst.: 0.1923 g AgCl. — 0.2178 g Subst.: 25.5 ccm N (16°, 762 mm, 33-proz. Kalilauge).

C_3H_4ONCl (105.5). Ber. Cl 33.61, N 13.28. Gef. Cl 33.45, N 13.71.

⁸⁾ Die Imidoäther, S. 36 [1892].

β -Chlor-lactimino-äthyläther, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}(:\text{NH}) \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$.

Das Chlorhydrat entsteht in normaler Reaktion aus β -Chlor-milchsäurenitril mit Alkohol und Chlorwasserstoff in Äther in guter Ausbeute. Der Iminoäther läßt sich daraus mit 33-proz. Kaliumcarbonat-Lösung in Freiheit setzen und seiner geringen Wasser-Löslichkeit wegen leicht durch Abfiltrieren extrahieren. Das Umkrystallisieren aus heißem Wasser muß sehr rasch erfolgen, da andernfalls durch Zersetzung große Verluste entstehen. Der Schmelzpunkt liegt dann bei raschem Erhitzen bei $110-112^\circ$ (Cap.) unter Braunfärbung. Der Ester ist schwer löslich in Benzin, Tetrachlorkohlenstoff, Äther, leicht löslich in heißem Wasser, Benzol, Aceton und Alkohol.

Während der Lactimino-äther noch stark basisch ist, ist durch den Eintritt des Chlors in β -Stellung die Basizität vollkommen aufgehoben. Dieser Umstand mag auch Schuld haben an dem mangelhaften Ergebnis der Oximierung, die nur zu öligen, anscheinend durch Chlor-milchsäure-ester verunreinigten Produkten führte.

0.1902 g Sbst.: 15.2 ccm N (16° , 750 mm, 33-proz. Kalilauge).
 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NCl}$ (151.5). Ber. N 9.52. Gef. N 9.47.

Acetyl- β -chlor-milchsäurenitril, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CN}$.

Am bequemsten ist es erhältlich durch Acetylierung des unreinen, nur durch Erhitzen im Vakuum bis 100° Badtemperatur von Chlor-acetaldehyd-Hydrat und Chlor-acetal befreiten Cyanhydrins. Beim Übergießen mit Essigsäure-anhydrid (2 Mol.) tritt unter Aufsieden Reaktion ein. Nach dem Erkalten wird mit Wasser versetzt und die Essigsäure durch Schütteln mit Calciumcarbonat weggenommen. Das ausgeätherte Öl siedet unter 10 mm Druck bei $96-97^\circ$. Aus 40 g Dichlor-äther erhält man 19 g des acetylierten Cyanhydrins, entsprechend 48% der theoretischen Ausbeute. Es ist ein leicht bewegliches Öl von schwach saurem und chloracetal-ähnlichem Geruch.

0.1649 g Sbst.: 0.1578 g AgCl. — $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{NCl}$ (147.6). Ber. Cl 24.02. Gef. Cl 23.70.

Acetyl- β -chlor-lactiminoäther-Chlorhydrat,
 $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{C}(:\text{NH}) \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, HCl.

Das Iminoäther-Chlorhydrat entsteht glatt und mit guter Ausbeute mit Äthylalkohol und Chlorwasserstoff in Äther. Der Schmelzpunkt liegt bei ca. 120° unter Aufschäumen. (Cap.)

Nach dem Umfällen aus Eisessig mit Äther gab die Analyse folgenden Wert: 0.1688 g Sbst. verbrauchen 7.51 ccm $n_{10} \cdot \text{AgNO}_3$ -Lsg.

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NCl}_2$ (230.1). Ber. Cl 15.41. Gef. Cl 15.77.

β -Chlor-äthyläther-milchsäurenitril,
 $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CN}$.

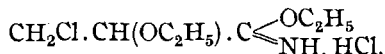
20 g α, β -Dichlor-äther, in 20 ccm Äther gelöst, wurden mit 20 g Quecksilbercyanid (berechnet 17.6 g) versetzt und 5 Stdn. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die nach Versetzen mit viel Petroläther abfiltrierte Lösung wurde nach Verjagen des Äthers und Petroläthers im Vakuum fraktioniert destilliert. Nach ziemlich erheblichem Vorlauf von unverändertem Dichlor-äther destilliert bei 75° unter 13 mm das Reaktionsprodukt als leicht bewegliche, in Wasser unlösliche Flüssigkeit.

Der Geruch erinnert, wie der des chlor-freien Nitrils, entfernt an Rettig. Unter gewöhnlichem Druck geht das Nitril unzersetzt bei 172° über. In allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es löslich.

0.1528 g Sbst.: 0.1630 g AgCl — 0.1598 g Sbst.: 14.0 ccm N (18°, 764 mm, 33-proz. Kalilauge).

C_5H_8ONCl . Ber. Cl 26.55, N 10.47. Gef. Cl 26.40, N 10.22.

β -Chlor-äthyläther-lactiminoäther-Chlorhydrat,



Das Chlorhydrat entsteht bei mehrstündigem Stehen von β -Chlor-äthyläther-milchsäurenitril (5 g) unter Salzsäure-Druck mit absol. Alkohol (1.7 g), in 15 ccm Äther gelöst, in guter Ausbeute. Das Rohprodukt kann zur Analyse in Eisessig gelöst und mit Äther wieder gefällt werden.

0.1972 g Sbst. verbrauchen 9.0 ccm n_{10} -AgNO₃-Lsg.

$C_7H_{16}O_2NCl_2$ (216.0). Ber. Cl 16.41. Gef. Cl 16.20.

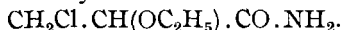
β -Chlor-äthyläther-milchsäure-äthylester,



Wasser spaltet obiges Chlorhydrat glatt in Salmiak und den zugehörigen Ester. Der ausgeätherte Ester siedet im Vakuum von 25 mm bei 108°. Er ist schwer löslich in Wasser, mit organischen Lösungsmitteln mischbar.

0.1577 g Sbst.: 0.1252 g AgCl. — $C_7H_{16}O_3Cl$ (180.6). Ber. Cl 19.63. Gef. Cl 19.65.

β -Chlor-äthyläther-milchsäure-amid,



Die Darstellung geschieht bequem aus obigem Imino-ester-Chlorhydrat durch Erhitzen im Ölbad auf 100—120°. Nach Beendigung der lebhaften Äthylchlorid-Entwicklung wird der Rückstand aus Wasser kristallisiert: Blättchen vom Schmp. 114° (Cap.). Er ist leicht löslich in Benzol, Alkohol, Aceton, schwerer in Äther und Chloroform.

0.1394 g Sbst.: 0.1306 g AgCl. — $C_5H_{10}O_2NCl$ (151.5). Ber. Cl 23.39. Gef. Cl 23.17.

383. Géza Zemplén: Abbau der reduzierenden Biosen, III.¹⁾: Direkte Konstitutions-Ermittlung des Milchzuckers.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Budapest.]

(Eingegangen am 17. September 1926.)

Nach den Untersuchungen der englischen Forscher²⁾ gibt der vollständig methylierte Milchzucker bei der Hydrolyse Tetramethylgalaktose und eine Trimethyl-glykose, die mit der aus der vollständig methylierten Cellobiose durch Hydrolyse erhaltlichen Trimethyl-glykose identisch ist. Demnach gab man der Lactose die Konstitution I. Da sich aber herausgestellt hat, daß die bei der Hydrolyse der vollständig methylierten Cellobiose entstehende Trimethyl-glykose nicht die Konstitution

¹⁾ I. Abhandlung: G. Zemplén, B. 59, 1254 [1926]; II. Abhandlung: G. Zemplén und G. Braun, B. 59, 2230 [1926].

²⁾ W. N. Haworth und G. C. Leitch, Soc. 113, 188 [1918].