

**213. Henry Gilman und Lloyd L. Heck: Über sterische Hinderung und die Grignard-Reaktion. Weitere Untersuchungen über die Farbenreaktion metallorganischer Verbindungen.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Iowa State College.]

(Eingegangen am 25. Februar 1929.)

## Einleitung.

Eines der wertvollsten Hilfsmittel bei der Untersuchung metallorganischer Verbindungen, besonders von Organomagnesiumhalogeniden, ist die von Gilman und Schulze<sup>1)</sup>, sowie von Gilman und Heck<sup>2)</sup> gründlich durchgearbeitete, empfindliche Farbenreaktion mit Michlerschem Keton. Wie bereits früher erwähnt<sup>1)</sup>, gaben die interessanten und anregenden Farbstoff-Untersuchungen von Ehrlich und Sachs<sup>3)</sup>, F. und L. Sachs<sup>4)</sup> und anderen den Anlaß zur Ausarbeitung dieser Farbenreaktion. Ausführliche Vorschriften zur Ausführung dieser einfachen Probe, sowie allgemeine Angaben über ihre verschiedenen, wichtigen Anwendungsmöglichkeiten und ihre große Empfindlichkeit finden sich in früheren Veröffentlichungen<sup>1)</sup>, <sup>2)</sup>.

Im allgemeinen geben alle Verbindungen, welche die .MgX-Gruppe an ein Kohlenstoffatom gebunden enthalten, die Farbenreaktion<sup>5)</sup>, dagegen scheinbar nicht die Verbindungen, bei denen die .MgX-Gruppe an ein anderes Element als Kohlenstoff gebunden ist. Hierin liegt ihr größter Wert insofern, als sie mit Bestimmtheit zu sagen gestattet, wann eine Reaktion vollständig verlaufen ist, und wieviel R.MgX nötig ist, um die Reaktion zu Ende gehen zu lassen<sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> Gilman und Schulze, Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 2002 [1925]; Bull. Soc. chim. France [4] **41**, 1479 [1927].

<sup>2)</sup> Gilman und Heck, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48**, 193 [1929].

<sup>3)</sup> Ehrlich und Sachs, B. **36**, 4296 [1903]; Baeyer, A. **354**, 152 [1907]; Votoček und Matějko, B. **46**, 1755 [1913]; Holt und Reid, Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 2329 [1924].

<sup>4)</sup> F. und L. Sachs, B. **37**, 3088 [1904].

<sup>5)</sup> Die Farbenreaktion zeigt sich natürlich auch bei anderen reaktiven metallorganischen Verbindungen, wie Alkalimetallalkylen, Berylliumdialkylen (Gilman und Schulze, Journ. chem. Soc. London **1927**, 2663), Organoberylliumhalogeniden (Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 2904 [1927]), Magnesiumdialkylen (Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 2328 [1927]), Organocalciumjodiden (Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 2463 [1926]) und Organobariumjodiden (Bull. Soc. chim. France [4] **41**, 1333 [1927]).

<sup>6)</sup> Eine neue Verwendung dieser Tatsache findet sich in einer Untersuchung der Reaktion zwischen Nitroso-benzol und Phenyl-magnesiumbromid von Gilman und McCracken, Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 1052 [1927].

Indessen haben v. Braun, Heiler und Müller<sup>7)</sup>, sowie v. Braun und Kirschbaum<sup>8)</sup> in ihren interessanten Untersuchungen über halogenalkylierte aromatische Amine gezeigt, daß die Grignard-Lösungen aus [ $\beta$ -Chlor-äthyl]- und [ $\beta$ -Brom-äthyl]-methyl-anilin,  $C_6H_5.N(CH_3)(CH_2.CH_2.X)$ , mit Ketonen nicht die entsprechenden Alkohole ergeben. Infolge dieser und damit in Zusammenhang stehender Untersuchungen haben v. Braun und seine Mitarbeiter das Nicht-eintreten der Reaktion mit Ketonen sterischen Einflüssen zugeschrieben. Ihre Schlüsse werden durch folgende Tatsachen gestützt: Die Grignard-Lösungen aus [ $\beta$ -Halogen-äthyl]-methyl-anilinen reagieren normal mit Aldehyden, was mit der bekannten Tatsache in Einklang steht, daß bei Aldehyden weniger sterische Hinderung vorhanden zu sein pflegt, als bei den entsprechenden Ketonen. Ferner haben sie gezeigt, daß die Grignard-Lösungen aus [ $\gamma$ -Chlor-propyl]- und [ $\gamma$ -Brom-propyl]-methyl-anilinen,  $C_6H_5.N(CH_3)(CH_2.CH_2.CH_2.X)$ , nicht nur mit Aldehyden, sondern auch mit Ketonen normal reagieren. Dies hätte auch teilweise auf Grund der Erfahrungen über sterische Hinderung insofern vorausgesagt werden können, als die größere Entfernung der  $MgX$ -Gruppe von der  $NR_3$ -Gruppe eine Abnahme der sterischen Hinderung bewirken sollte.

Ihre Resultate waren für uns von unmittelbarem Interesse in Bezug auf die Farbenreaktion der Grignard-Reagenzien insofern, als diese Reaktion im wesentlichen auf einer Umsetzung zwischen  $R.MgX$  und der Carbonylgruppe des Michlerschen Ketons beruht. Wir kennen keine Verbindung mit  $.CMgX$ -Gruppen, die diese Farbenreaktion nicht gibt. Wenn nun die Schlüsse v. Brauns richtig begründet waren, so durften die Grignard-Reagenzien aus den [ $\beta$ -Halogen-alkyl]-methyl-anilinen keine Farbenreaktion mit Michlers Keton ergeben. Wir haben dies jedoch nur zum Teil bestätigt gefunden. Die Farbenreaktion tritt nicht sofort auf, sondern sie entwickelt sich sehr langsam. Dies scheint die Annahme einer sterischen Hinderung sicher zu bestätigen, die im übrigen eine weitere Stütze in den oben erwähnten Untersuchungen von Gilman und Schulze<sup>1)</sup> findet, welche zeigten, daß in verdünnten ätherischen Lösungen von tertiären Grignard-Reagenzien, wie *tert.*-Butyl- und *tert.*-Amyl-magnesiumhalogeniden, die Farbenreaktion nur langsam (in einigen Minuten) eintritt. Es ist indessen interessant, daß eine andere tertiäre  $R.MgX$ -Verbindung, nämlich das Triphenylmethylmagnesiumchlorid, eine sofort eintretende Farbenreaktion gibt<sup>9)</sup>. Ferner zeigen wir in der vorliegenden Abhandlung, daß Mesityl-magnesiumbromid,  $C_6H_2(CH_3)_3.MgBr$ , eine sofort auftretende Farbenreaktion liefert, während man (auf Grund der sterischen Hinderung) wegen der beiden zur  $.MgBr$ -Gruppe *ortho*-ständigen Substituenten auch hier eine langsamere Reaktion hätte erwarten können. Das Problem ist, wie die meisten, die mit sterischer Hinderung zu tun haben, kein leichtes; denn v. Braun und Kirschbaum<sup>8)</sup> zeigten, daß das Grignard-Reagens aus  $\gamma$ -Phenyl-*n*-butylbromid,  $C_6H_5.CH(CH_3).CH_2.CH_2.Br$ , obwohl es formal, vom

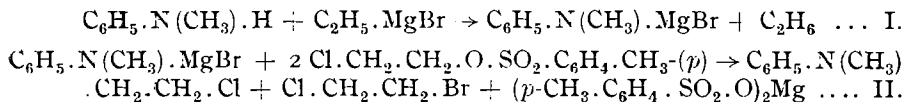
<sup>7)</sup> v. Braun, Heiler und Müller, B. **50**, 1637 [1917].

<sup>8)</sup> v. Braun, Kirschbaum, B. **52**, 1725 [1919].

<sup>9)</sup> Jetzt im Gange befindliche Untersuchungen führen uns zu der Annahme, daß Triphenylmethyl-magnesiumchlorid etwas dissoziiert ist und daher weniger sterische Hinderung veranlaßt.

sterischen Standpunkt aus, mit der Grignard-Verbindung aus [ $\beta$ -Brom-äthyl]-methyl-anilin,  $C_6H_5.N(CH_3).CH_2.CH_2.Br$ , verwandt ist, glatt mit Ketonen reagiert und die entsprechenden tertiären Alkohole liefert.

Gelegentlich dieser Untersuchungen haben wir eine Methode ausgearbeitet, die einige Klassen von Halogenalkyl-aminen in sehr wesentlich verbesserten Ausbeuten liefert. Trotz ihrer etwas höheren Kosten und der mit ihr verbundenen Nebenreaktionen wird sie sich wahrscheinlich als die beste Methode zur Darstellung solcher Verbindungen erweisen. Der typische Reaktionsverlauf ist folgender:



Reaktionen von diesem Typus, welche in unserem Laboratorium ausgedehnte Anwendung finden, sind (mit früheren Literatur-Angaben und Erläuterung des Reaktions-Mechanismus) in einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung von Gilman und Heck<sup>10)</sup> beschrieben.

### Beschreibung der Versuche.

Einige Versuche zur Darstellung des [ $\beta$ -Brom-äthyl]-methyl-anilins aus Methyl-anilin und Äthylenbromid gaben Ausbeuten von nur etwa 20%<sup>7)</sup>. Da nun die Grignardschen Verbindungen aus [ $\beta$ -Brom-äthyl]- und [ $\beta$ -Chlor-äthyl]-methyl-anilin in gleicher Weise mit Aldehyden und Ketonen reagieren, gingen wir dazu über, das [ $\beta$ -Chlor-äthyl]-methyl-anilin nach einer anderen Methode herzustellen.

#### Darstellung des [ $\beta$ -Chlor-äthyl]-methyl-anilins.

In einem dreihalsigen 500-ccm-Kolben, der mit einem durch Quecksilber abgeschlossenen mechanischen Rührer, sowie mit Rückflußkühler und Scheidetrichter versehen ist, werden zu 100 ccm trockenem Äther 13.0 g (0.12 Mol.) reines Methyl-anilin gefügt. Dann wurde eine Lösung von Äthyl-magnesiumbromid in Äther ganz langsam hinzugefügt, bis ein Überschuß des Grignard-Reagens vorhanden war. Der Überschuß an R.MgBr-Verbindung wurde durch das Auftreten der positiven Farbreaktion<sup>1), 2)</sup> angezeigt; außerdem war es ein deutliches Zeichen für einen Überschuß an Reagens, wenn der Äther während des langsamen Zufügens des Äthyl-magnesiumbromids aufhörte, zurückzulinfen. Die entstehende Lösung war praktisch klar und farblos. Hierauf wurden 56.7 g (0.24 Mol.) Toluol-*p*-sulfonsäure- $[\beta$ -chlor-äthyl]-ester in 100 ccm trockenem Äther zur Lösung der .N.MgBr-Verbindung hinzugegeben (s. o. Reakt. I). Der Ester reagiert zunächst langsam, aber nachdem etwa  $\frac{1}{4}$  der ganzen Ester-Menge hinzugesetzt ist, setzt eine heftige Reaktion ein, die es nötig macht, den Kolben durch Eintauchen in kaltes Wasser zu kühlen. Der bei derartigen Reaktionen<sup>10)</sup> auftretende, charakteristische, weiße Schlamm

<sup>10)</sup> Gilman und Heck, Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 2223 [1928]. Clemo und Perkin, Journ. chem. Soc. London **121**, 642 [1922], stellten [ $\beta$ -Chlor-äthyl]-methyl-anilin durch 7-stdg. Erhitzen von Methyl-anilin, Toluol-*p*-sulfonsäure- $[\beta$ -chlor-äthyl]-ester und Natriumcarbonat auf 105° mit 22% Ausbeute dar. Wir erreichten mittels der Grignardschen Reaktion eine Ausbeute von 70%.

bildet sich bald; da dieser Schlamm so dicht wurde, daß er störend auf das Rühren einwirkte, erschien es wünschenswert, noch 50 ccm Äther zuzusetzen. Das Reaktionsgemisch wurde hierauf unter Rückfluß und ständigem Rühren 1 Stde. erhitzt und darauf noch weitere 3 Stdn. ohne Erhitzen durchgerührt.

Nachdem das erkaltete Gemisch durch kalte, konz. Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert<sup>11)</sup> worden war, wurden etwa 300 ccm Wasser zugesetzt, um den Mg-Toluol-*p*-sulfonat-Schlamm zu lösen (s. Reakt. II). Dann wurde die Äther-Schicht abgetrennt, die wäßrige Schicht nochmals mit 50 ccm Äther extrahiert und die vereinigten Äther-Schichten über Chlorcalcium getrocknet. Nach Abdunsten des Äthers wurde im Vakuum fraktioniert. Die erste Fraktion bestand aus Äthylenchlorobromid,  $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Br}$ , in 45% Ausbeute. Darauf wurden 14.5 g (= 70% Ausbeute) [ $\beta$ -Chlor-äthyl]-methyl-anilin erhalten. Es blieben ungefähr 1–2 g eines hochsiedenden Rückstandes übrig. Die 70% [ $\beta$ -Chlor-äthyl]-methyl-anilin bilden die bei der ersten Destillation gewonnene Menge. Das Material besaß schon einen hohen Grad von Reinheit und brauchte vor der Reaktion mit Magnesium nicht noch einmal destilliert zu werden.

Die Herstellung des Grignard-Reagenses,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{MgCl}$ , wurde in der üblichen Weise in einem dreihalsigen Kolben ausgeführt, der 2 g Magnesiumspäne und 25 ccm Äther enthielt. 14.5 g (0.086 Mol.) Chloralkyl-amin wurden in 25 ccm Äther gelöst und etwa  $\frac{1}{3}$  dieser Lösung den Magnesiumspänen zugesetzt. Hierauf wurden ungefähr 0.3 g der aktivierten  $12\frac{3}{4}$ -proz. Kupfer-Magnesium-Legierung von Gilman, Peterson und Schulze<sup>12)</sup> zugesetzt; es trat nur eine schwache Reaktion ein, die von der Bildung eines weißen, flockigen Niederschlages begleitet war. Der Rest des Chloralkyl-amins wurde langsam zugesetzt; weil die Reaktion mit dem Magnesium träge verlief, wurde das Gemisch  $2\frac{1}{2}$  Stdn. durchgerührt und dann unter Rückfluß  $\frac{1}{2}$  Stde. erwärmt.

Farbenreaktion: Da 1 ccm der oben erwähnten Grignard-Lösung keine positive Farbenreaktion gab, wurden Portionen von 1 ccm der R. MgCl-Verbindung in eine Reihe von Röhrchen, die 1 ccm einer 2-proz. Lösung von Michlers Keton in Benzol enthielten, eingeschmolzen. Jede Stunde wurde eines dieser Röhrchen geöffnet, um die ungefähre, zur Entwicklung der Farbenreaktion erforderliche Zeit zu bestimmen. Alle Proben blieben 1–8 Stdn. ungefärbt. Nach 8 Stdn. war eine positive, wenn auch schwache Reaktion vorhanden. Als nunmehr erst nach 15 Stdn. ein Röhrchen geöffnet wurde, war nach dieser Zeit eine prachtvolle Farbenreaktion eingetreten.

Die Probelösung wird nach Zufügen von Eisessig-Jod-Lösung<sup>1), 2)</sup> rötlich purpurn, wenn sie durch die Schichtdicke der Röhre betrachtet wird; wenn jedoch das Proberöhrchen geschüttelt wird, so daß sich ein dünnes Häutchen bildet, wird die charakteristische blaue Farbe sehr deutlich. Augenscheinlich hat Erhitzen der R. MgCl-Verbindung mit Michlers Keton vor Vollendung

<sup>11)</sup> Später wandten wir bei der Darstellung von Halogenalkyl-aminen keine Hydrolyse mehr an. Anstatt dessen wurde das Mg-Toluol-*p*-sulfonat abfiltriert, mit Äther ausgewaschen und die ätherischen Lösungen mit einem Überschuß an konz. HCl behandelt, um das Amin von dem Dihalogenid zu trennen. Das Amin wurde dann nach Zufügen von NaOH auf die übliche Weise gewonnen.

<sup>12)</sup> Gilman, Peterson und Schulze, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **47**, 19 [1928].

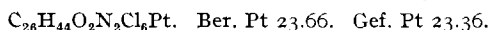
der Farbenreaktion keinen Zweck, da nämlich 3 geschlossene Röhren, die 20 Stdn. auf einer durch Dampf erhitzten Platte erwärmt wurden, eine schwächere (wenn auch positive) Farbenreaktion ergaben.

#### Reaktion mit *n*-Butyraldehyd.

Um uns zu vergewissern, daß wir wirklich das Grignard-Reagens in Händen hatten, wurde die zurückbleibende Lösung mit *n*-Butyraldehyd behandelt, um das von v. Braun, Heider, Müller<sup>7)</sup> beschriebene Carbinol,  $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot [CH_2]_2 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_2 \cdot CH_3$ , zu gewinnen. 6.2 g (0.086 Mol.) *n*-Butyraldehyd in 50 ccm Äther wurden tropfenweise zur Grignard-Lösung gefügt. Es tritt eine lebhafte Reaktion ein, und wenn aller Aldehyd hinzugefügt ist, wird das Gemisch 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Stehen über Nacht wird das Gemisch mittels einer Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert. Die Äther-Schicht wird einmal mit Wasser ausgewaschen, dann über Chlorcalcium getrocknet und das entstandene Öl nach Entfernung des Äthers im Vakuum destilliert. Das Destillat wird nach den Angaben von v. Braun, Heider und Müller<sup>7)</sup> aufgearbeitet durch Zufügen von Pikrinsäure zu einer ätherischen Lösung des Aminocarbinols und des Kupplungsproduktes des Grignardschen Reagens, dem *symm.* Diphenyl-dimethyl-tetramethylendiamin,  $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot [CH_2]_4 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ . Das zunächst abgeschiedene gelbe Pikrat (1 g) schmolz unscharf bei 185<sup>0</sup><sup>13)</sup>. Nach aufeinanderfolgender Behandlung mit Alkohol, Petroläther, Äthylacetat, Alkohol und Äther schmolz es indessen scharf bei 203<sup>0</sup>. Dies steht im Widerspruch<sup>14)</sup> mit der früheren Veröffentlichung<sup>7)</sup>, in welcher der Schmelzpunkt für das Pikrat des Diphenyl-dimethyl-tetramethylendiamins mit 173<sup>0</sup> angegeben ist. Nach dem Abfiltrieren des gelben Pikrats ließen wir die rötlich gefärbte Lösung langsam auskristallisieren. Auf diese Weise wurden 4 g eines roten Pikrats erhalten, das unscharf bei 120–122<sup>0</sup> schmolz; nach dem Umkristallisieren aus Alkohol jedoch stieg der Schmelzpunkt scharf auf 145<sup>0</sup>. Diese Verbindung ist ohne Zweifel das Pikrat des erwarteten Amino-carbinols,  $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot [CH_2]_2 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_2 \cdot CH_3$ . Sein Schmelzpunkt stimmt indessen mit dem früher bei 120<sup>0</sup> angegebenen<sup>7)</sup> ebenfalls nicht überein<sup>14)</sup>.

Trotzdem handelt es sich zweifellos um das Pikrat des erwarteten Carbinols, denn als das freie Amino-carbinol mit Platinchlorwasserstoffsäure behandelt wurde, gab es ein Chloroplatinat, das, aus verd. Alkohol umkristallisiert, bei 209<sup>0</sup> schmolz und sich bei 211<sup>0</sup> zersetzte. Dies stimmt mit den Angaben in der früheren Arbeit überein<sup>7)</sup>, in welcher der Schmp. mit 212<sup>0</sup> und der Zers.-Pkt. mit 214<sup>0</sup> angegeben ist.

Das Chloroplatinat des Amino-carbinols wurde analysiert.



<sup>13)</sup> Die in dieser Veröffentlichung angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

<sup>14)</sup> Bevor diese Arbeit zur Veröffentlichung eingereicht wurde, sind das Manuskript und einige der Verbindungen an Hrn. Prof. v. Braun gesandt worden. Er stellte freundlicherweise etwas mehr Pikrat her und fand den Schmelzpunkt nunmehr bei 203–205<sup>0</sup>. Ohne Zweifel hat der früher angegebene, etwas niedrigere Schmelzpunkt seine Ursache darin, daß es 1917 schwer war, ganz reine Chemikalien zu bekommen. Eine Mischschmp.-Bestimmung mit Hrn. v. Brauns bei 203–205<sup>0</sup> schmelzendem und unserem, bei 203<sup>0</sup> schmelzendem Pikrat zeigte keine Depression.

Das gelbe Pikrat des Diphenyl-dimethyl-tetramethylen-diamins aus  $C_6H_5.N(CH_3).CH_2.CH_2.MgCl$  erwies sich durch eine Mischschmelzpunkts-Bestimmung als identisch mit dem aus  $C_6H_5.N(CH_3).CH_2.CH_2.MgBr$  zuvor in dieser Untersuchung gewonnenen. Auch das rote Pikrat des Amino-carbinols,  $C_6H_5.N(CH_3).[CH_2]_2.CH(OH).[CH_2]_2.CH_3$ , aus  $C_6H_5.N(CH_3).CH_2.CH_2.MgCl$  erwies sich durch eine Mischschmelzpunkts-Bestimmung als identisch mit dem aus  $C_6H_5.N(CH_3).CH_2.CH_2.MgBr$  erhaltenen.

#### Mesityl-magnesiumbromid.

Die Reaktion zwischen 18 g (0.09 Mol.) *Bz*-Brom-mesitylen in Äther und 2.4 g (0.1 Atom) Magnesium wurde durch aktivierte 12<sup>3</sup>/<sub>4</sub>-proz. Kupfer-Magnesium-Legierung in Gang gebracht<sup>12</sup>). Wir ließen die träge verlaufende Reaktion dann 3 Stdn. gehen. Hiernach gaben 2 ccm der 130 ccm Lösung sofort eine Farbenreaktion, ganz ähnlich derjenigen, die das Phenylmagnesiumbromid gibt. Ein Teil zeigte bei der Analyse nach der Säure-Titrations-Methode, daß die Grignard-Verbindung in 50% Ausbeute erhalten worden war; wahrscheinlich wird eine höhere Ausbeute zu erzielen sein, wenn man das Halogenid länger mit dem Magnesium reagieren läßt. Die übrige Lösung wurde in der für die Darstellung von Carbonsäuren<sup>15</sup>) üblichen Weise mit Kohlendioxyd behandelt; hierbei wurde 2.4.6-Tri-methyl-benzoessäure mit 50% Ausbeute, bezogen auf die Menge des vorhandenen Mesityl-magnesiumbromids, erhalten.

#### Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß die Grignard-Verbindungen aus [ $\beta$ -Chlor-äthyl]- und [ $\beta$ -Brom-äthyl]-methyl-anilin mit Michlerschem Keton eine positive Farbenreaktion geben. Indessen bildet die Langsamkeit, mit der die Farbenreaktion eintritt, eine Stütze für die Annahme einer sterischen Hinderung durch diese Molekülgruppierungen seitens anderer Autoren.

Mesityl-magnesiumbromid gibt trotz der beiden *ortho*-Substituenten sofort eine Farbenreaktion.

Für die in dieser Untersuchung verwendeten Halogenalkyl-amine wird eine allgemein anwendbare, verbesserte Darstellungsmethode angegeben.

Ames, Iowa, U. S. A.

### 214. Wilhelm Schneider und Herbert Leonhardt: Über Schwefel-Zucker und ihre Abkömmlinge, XIV.: Zur Kenntnis der $\alpha$ -Glucosiose.

[Aus d. Organ. Abteil. d. Chem. Laborat. d. Universität Jena.]  
(Eingegangen am 8. April 1929.)

In der XII. Abhandlung<sup>1</sup>) war gezeigt worden, daß das leicht rein darstellbare, krystallisierte Natriumsalz der  $\beta$ -Glucosiose zur Ermittlung der optischen Eigenschaften dieses Schwefel-Zuckers benutzt werden kann.

<sup>15</sup>) Gilman und Parker, Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 2816 [1924]. Diese Arbeit weist auf frühere Veröffentlichungen hin; siehe auch Organic Syntheses **5**, 75 [1925].

<sup>1</sup>) B. **61**, 1244 [1928].