

nicht abdestilliert. Schließlich sei bemerkt, daß die meisten von Ulmann untersuchten Präparate nachweislich überhaupt keinen Alkohol enthielten.

Auf das Mißlingen des Versuches von Beiser und Pringsheim die Umwandlung der Tetraamylose in die Diamylose in 1.1-proz. Lösung durch  $p_H$ -Verschiebung kryoskopisch nachzuweisen, soll hier nicht näher eingegangen werden, da unter anderen Versuchs-Bedingungen als im Falle der Ulmannschen Versuche (Konzentration der Lösung 0.05–0.57%, Temp. 20.0°) gearbeitet wurde.

### 394. Percy Brigl und Hans Grüner: Kohlenhydrate, XVIII. Mitteil.<sup>1)</sup>: Über Benzoate der Gluco-furanose.

[Aus d. Landesversuchsanstalt für landwirtschaftl. Chemie, Landwirtschaftl. Hochschule Hohenheim.]

(Eingegangen am 17. November 1933.)

Verglichen mit der übergroßen Zahl von Abkömmlingen der Gluco-pyranose, ist die Schar der Derivate der Gluco-furanose recht klein. Neben dem  $\gamma$ -Methylglucosid sind die beiden Aceton-glucosen und deren Acylderivate zu nennen. Solange in letzteren der Acetonrest verankert ist, hält er wie mit einer Klammer den Hydro-furan-Ring in seiner Lage; löst man ihn ab, so ist sofort die Neigung zur Ausbildung des 6-gliedrigen Pyran-Ringes da. Verhindert wird diese Ring-Erweiterung durch Besetzung des beteiligten Hydroxyls am Kohlenstoff 5 durch ein haftfestes Acyl, wie etwa Benzoyl. So sind von den durch E. Fischer und seine Schule auf dem Umweg über die Aceton-Zucker erhaltenen Benzoyl-glucosen mit Sicherheit Hydro-furan-Derivate nur die 3,5,6-Tribenzoyl-glucose und die beiden daraus von Schlubach erhaltenen Pentabenzoate.

Wir haben nun festgestellt, daß eine ähnliche Wirkung wie durch Aceton auch durch Borsäure erreicht werden kann. Es ist dies nicht weiter überraschend, da durch die Schule von Böeseken schon gezeigt worden ist, daß gegenüber einfachen  $\alpha$ -Glykolen Aceton und Borsäure sich außerordentlich ähnlich verhalten. Wir hatten ja überdies in der Metaborsäure geradezu ein Mittel gefunden, das, analog dem Aceton, einzelne Hydroxyle für den Zweck der partiellen Benzoylierung schützen konnte, wie wir an verschiedenen Beispielen zeigten<sup>2)</sup>.

In dieser früheren Arbeit wurde dargelegt, daß man mit Hilfe von Borsäure zu dem 2,6-Dibenzoat der Glucose (I) kommen kann und von diesem durch abermalige Verwendung von Borsäure zu einem Tribenzoat (II). Dieses Tribenzoat hat sich nun als ein Derivat der Gluco-furanose erwiesen, da es durch weitere Benzoylierung in das von Schlubach beschriebene  $\beta$ -Pentabenzoat (I,4) überging. Da schon früher bewiesen war<sup>2)</sup>, daß in II von den 3 Benzoylen keines in der 1-Stellung sitzt, was sich auch

<sup>1)</sup> XVII. Mitteil. B. 66, 936 [1933].

<sup>2)</sup> A. 495, 68 [1932]; B. 65, 641 [1932]. -- Inzwischen hat v. Vargha (B. 66, 704, 1394 [1933]) die Verwendung der Borsäure auf die partielle Acetonierung von Zuckern und Zucker-alkoholen ausgedehnt, freilich ohne diese offensichtliche Erweiterung unserer Versuche besonders zu betonen.

durch Darstellung eines Hydrazons erhärten ließ (noch unveröffentlicht), so bleibt an Möglichkeiten nur übrig, daß es sich um das 2.3.6- oder 2.5.6-Tribenzoat handelt. Die 4-Stellung kann nicht besetzt sein, da sich dann unmöglich unter den milden Bedingungen der vollständigen Benzoylierung der Furanose-Ring bilden könnte. Ein 2.3.6-Tribenzoat (I.4) ist allerdings sehr unwahrscheinlich, da bei diesem Körper unter schärferen Bedingungen ein Übergang in die Pyranose-Form erfolgen sollte, etwa bei der Behandlung mit Essigsäure-anhydrid-Chlorzink oder Bromwasserstoff-Eisessig. Man müßte dann, bei dem zuletzt genannten Reagens, nach Austausch von Brom gegen Acetyl, zur 1.4-Diacetyl-2.3.6-tribenzoyl-glucopyranose kommen (III). Dieser Körper ist nun, wie wir fanden, durch Einwirkung von Essigsäure-anhydrid-Chlorzink auf die von uns beschriebene<sup>3)</sup> 1.2.3.6-Tetra-benzoyl-glucose sowohl in seiner  $\alpha$ -, wie in seiner  $\beta$ -Form in Krystallen zugänglich. Das aus dem fraglichen Tribenzoat II erhaltene Acetat ist hiervon verschieden auf Grund der völlig anderen Drehung und der Unmöglichkeit, das sirupöse Produkt durch Animpfen mit einer der beiden Formen von III zum Krystallisieren zu bringen.

Infolgedessen kann das Tribenzoat II nur noch das 2.5.6-Tribenzoat der Gluco-furanose sein. Es wurde nun, allerdings nicht mit vollem Erfolge, versucht, den in Frage stehenden Körper auf anderem Wege darzustellen, ausgehend von der 3-Acetyl-5.6-dibenzoyl-monoaceton-glucose<sup>4)</sup>. Bei energischer Behandlung dieser Substanz mit Essigsäure-Salzsäure wurden der Acetylrest und das Aceton abgespalten und die krystallisierte 5.6-Dibenzoyl-glucose (IV) erhalten. Es gelang aber nicht, hierin noch ein weiteres Benzoyl in die 2-Stellung, etwa mit Hilfe von Borsäure, einzuführen, um so das 2.5.6-Tribenzoat zu erhalten. Dagegen ließ sich eine Reihe weiterer Umsetzungen mit der 5.6-Dibenzoyl-glucose (IV) leicht erzielen. Durch Acetylierung entstand aus ihr die  $\beta$ -Form der 1.2.3-Triacetyl-5.6-dibenzoyl-glucose. Wurde Körper IV mit Aceton-Chlorwasserstoff behandelt, so erhielt man, gleichfalls krystallisiert, die 5.6-Dibenzoyl-monoaceton-glucose (V), die auch als Nebenprodukt bei der Darstellung der 5.6-Dibenzoyl-glucose aus der 3-Acetyl-5.6-dibenzoyl-monoaceton-glucose entstand. Die gleiche Konstitution V vermutet Ohle<sup>5)</sup> für ein von ihm aus der 6-Benzoyl-monoaceton-glucose durch weitere Benzoylierung erhaltenes, amorphes Produkt. Der Körper muß aber auf Grund seiner Drehung anders gebaut sein. Um das einigermaßen reine 3.6-Dibenzoat der Aceton-glucose kann es sich bei Ohle auch nicht handeln, denn ausgehend von der 3-Benzoyl-monoaceton-glucose (VI) kann man durch weitere Benzoylierung ein einheitliches Dibenzoat bekommen, das nach der bekannten Neigung der primären Alkoholgruppe zu bevorzugter Reaktionsfähigkeit nur die 3.6-Dibenzoyl-aceton-glucose (VII) sein kann. Der Beweis wurde noch dadurch erhärtet, daß durch Einführung eines Toluolsulfonylrestes in die freie 5-Stellung die von Ohle<sup>4)</sup> schon auf anderem Wege erhaltene 5-*p*-Toluolsulfonyl-3.6-dibenzoyl-monoaceton-glucose zu gewinnen war.

Es ist damit die Zahl der seither beschriebenen, partiell benzoylierten Glucosen und Aceton-glucosen um eine weitere Reihe vermehrt worden, in

<sup>3)</sup> B. 65, 1433 [1932].    <sup>4)</sup> Ohle, Euler u. Lichtenstein, B. 62, 2885 [1929].

<sup>5)</sup> Ohle u. Dickhäuser, B. 58, 2593 [1925].



Wird das Gemisch nach 24 Stdn. aufgearbeitet, so ist lediglich das entsprechende 4-Acetat zu erhalten. Zum Austausch des 1-Benzoyls gegen Acetyl ist mindestens 4-tägige Einwirkung des oben bezeichneten Reagens erforderlich. Man erhält so (a g Substanz, a g Chlorzink, 20 a g Essigsäure-anhydrid) nach Eingießen in Eiswasser, das mehrmals erneuert wird, aus Methylalkohol Krystalle vom Schmp. 162—163°.

$$[\alpha]_D = (+5.00^0 \times 10) : (2 \times 0.1778) = +140.6^0 \text{ (Chloroform).}$$

$$0.1387 \text{ g Sbst.} : 0.3281 \text{ g CO}_2, 0.0603 \text{ g H}_2\text{O.}$$

$$\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{O}_{11} \text{ (576.22). Ber. C 64.56, H 4.90. Gef. C 64.52, H 4.87.}$$

$\beta$ -Form: Die  $\alpha$ -Verbindung wird mit Bromwasserstoff-Eisessig 2 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen; bei der üblichen Aufarbeitung wird der entsprechende Bromkörper als Sirup erhalten. Er wird in Eisessig-Lösung unter Erwärmen mit Silberacetat behandelt und liefert nach Eingießen in Wasser und Umkrystallisieren aus Methylalkohol die  $\beta$ -Form in Krystallen vom Schmp. 202°.

$$[\alpha]_D = (+3.34^0 \times 10) : (2 \times 0.1493) = +111.9^0 \text{ (Chloroform).}$$

$$0.1373 \text{ g Sbst.} : 0.3253 \text{ g CO}_2, 0.0591 \text{ g H}_2\text{O.}$$

$$\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{O}_{11} \text{ (576.22). Ber. C 64.56, H 4.90. Gef. C 64.62, H 4.82.}$$

### 1.3-Diacetat der 2.5.6-Tribenzoyl-glucose.

Die Tribenzoyl-glucose II wird auf die verschiedenen Arten acetyliert; mit Essigsäure-anhydrid in Pyridin, ebenso in Gegenwart von Natriumacetat, dann noch mit Chlorzink bzw. konz. Schwefelsäure als Kondensationsmittel. Bei der Aufarbeitung sämtlicher Ansätze konnte das Acetylprodukt nur in sirupöser Form erhalten werden. Da vermutlich bei einem Teil der Acetylprodukte ein Gemisch der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formen vorlag, wurden diese mit Essigsäure-anhydrid-Chlorzink nachbehandelt, ohne daß es gelang, auf diese Weise Krystalle zu erhalten. Animpfen mit den beiden oben beschriebenen Formen der 1.4-Diacetyl-2.3.6-tribenzoyl-glucose war erfolglos. Zum besseren Vergleich mit diesen Acetaten wurde noch die Drehung in Chloroform bestimmt:

$$[\alpha]_D = (+4.00^0 \times 10) : (2 \times 0.6200) = +32.3^0.$$

### 5.6-Dibenzoyl-glucose (IV).

Zu ihrer Darstellung diente als Ausgangsmaterial die 3-Acetyl-5.6-dibenzoyl-aceton-glucose, die aus der 3-Acetyl-monoaceton-glucose leicht zu erhalten war. 3 g Acetyl-dibenzoyl-aceton-glucose werden in 30 ccm Eisessig und 6 ccm Wasser gelöst und zur Lösung 15 ccm konz. Salzsäure zugegeben. Das Gemisch wird 2 Stdn. bei 50° gehalten, wobei es sich leicht dunkel färbt. Nach der angegebenen Zeit wird in viel Eiswasser gegossen und das ausgeschiedene Öl mit Äther extrahiert. Der Äther wird zur Entfernung der Säuren mit konz. Kaliumbicarbonat-Lösung geschüttelt und dann noch mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen und Verdampfen bleibt ein Sirup, der zunächst aus Benzol, dann aus Essigester unter Zusatz von Petroläther umkrystallisiert wird. Man erhält sternförmig angeordnete Prismen vom Schmp. 145—146°, nachdem bei 143° leichtes Sintern zu beobachten war. Ausbeute 1 g.

10 Min. nach Auflösung in absol. Alkohol ist  $[\alpha]_D = (-0.59^0 \times 10) : (2 \times 0.1964) = -15.0^0$ ; nach 2 Stdn. wird  $[\alpha]_D = (-0.78^0 \times 10) : (2 \times 0.1964) = -19.9^0$  beobachtet; dieser Wert änderte sich nicht mehr.

0.1214 g Sbst.: 0.2748 g CO<sub>2</sub>, 0.0569 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub> (388.16). Ber. C 61.83, H 5.19. Gef. C 61.74, H 5.24.

Die 5,6-Dibenzoyl-glucose reduziert stark Fehlingsche Lösung. Sie löst sich leicht in Aceton, gut in warmem Alkohol, wenig in Äther und Chloroform, sehr wenig in Ligroin und Petroläther.

Bei der Weiterbenzoylierung der 5,6-Dibenzoyl-glucose mit Pyridin und Benzoylchlorid unter Zusatz von Chloroform als Verdünnungsmittel wird die von Schlubach und Huntenburg beschriebene  $\alpha$ -Pentabenzoyl-glucosfuranose erhalten mit dem Schmp. 119–120<sup>0</sup>, und der Drehung  $[\alpha]_D = +60.3^0$  in Chloroform.

### 1.2.3-Triacetyl-5,6-dibenzoyl-glucose.

Die Acetylierung der 5,6-Dibenzoyl-glucose mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid lieferte nach der üblichen Aufarbeitung aus Methylalkohol Krystalle vom Schmp. 80–125<sup>0</sup> und der Drehung:

$[\alpha]_D = (+0.35^0 \times 10) : (2 \times 0.2017) = +8.68^0$  (Chloroform).

Sie erweisen sich als ein Gemisch, vermutlich bestehend aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form. Zur Erzielung einer einheitlichen Form wurden die Krystalle nochmals mit Essigsäure-anhydrid und Chlorzink nachbehandelt. Man erhält nach 1-tägigem Stehen und Aufarbeitung der Lösung durch Gießen in Eiswasser wiederum aus Methylalkohol nach mehrmaligem Umkrystallisieren Krystalle vom Schmp. 97–98<sup>0</sup> und der Drehung:

$[\alpha]_D = (-1.38^0 \times 10) : (2 \times 0.1658) = -41.6^0$  (Chloroform).

Die Krystalle stellen also offenbar die  $\beta$ -Form des Acetates dar.

0.1211 g Sbst.: 0.2690 g CO<sub>2</sub>, 0.0546 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>O<sub>11</sub> (514.21). Ber. C 60.68, H 5.10. Gef. C 60.58, H 5.05.

Dieselbe Substanz wird auch auf folgendem Wege erhalten: Die 5,6-Dibenzoyl-3-acetyl-aceton-glucose wird mit Bromwasserstoff-Eisessig behandelt. Der erhaltene Brom-Körper (die Lösung zeigte das von Ohle<sup>6)</sup> angegebene „Farbenspiel“), wurde, da er nicht krystallisiert erhalten werden konnte, mit Silbercarbonat und Aceton behandelt, wodurch es aber nicht gelang, alles Brom aus der Lösung zu entfernen. Das nach Abdunsten des Methylalkohols gewonnene Produkt krystallisierte ebenfalls nicht. Bei der Acetylierung aber mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid bildete sich das obige Gemisch, das sich mit Chlorzink-Essigsäure-anhydrid, wie beschrieben, umlagern ließ.

### 5,6-Dibenzoyl-monoaceton-glucose (V).

1 g 5,6-Dibenzoyl-glucose wird in 50 ccm Aceton gelöst, das 1% Chlorwasserstoff enthält. Nach 40-stdg. Stehen wird zur Neutralisation mit Silbercarbonat geschüttelt, mit Tierkohle erwärmt, eingengt und mit Petroläther versetzt. Das zuerst ausgeschiedene Öl krystallisiert bei einigem Stehen, rascher beim Animpfen, völlig durch. Umkrystallisation erfolgt aus Methylalkohol, Schmp. 118<sup>0</sup>.

$[\alpha]_D = (+2.54^0 \times 10) : (2 \times 0.3066) = +41.4^0$  (Chloroform).

0.1268 g Sbst.: 0.2999 g CO<sub>2</sub>, 0.0633 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub> (428.19). Ber. C 64.46, H 5.65. Gef. C 64.50, H 5.59.

<sup>6)</sup> Ohle, Erlbach u. Vogl. B. 61. 1875 (1928).

Dieselbe Substanz wird aus den benzolhaltigen Mutterlaugen von der Darstellung der 5,6-Dibenzoyl-glucose erhalten, wenn dabei nach der Vorschrift von E. Fischer und Noth<sup>7)</sup> zur Darstellung ihrer Dibenzoyl-glucose verfahren wird.

Die Benzol-Lösung<sup>6)</sup> wird nach völliger Ausscheidung der 5,6-Dibenzoyl-glucose stark eingengt und der zurückbleibende Sirup mit Petroläther verrieben. Nach 12-stdg. Stehen krystallisiert der Sirup durch. Die Krystalle werden in Äther gelöst, die Lösung mit Tierkohle geklärt, eingengt und mit Petroläther versetzt. Es fällt ein Sirup, aus dem sich bei 1-tägigem Stehen derbe Krystalle ausscheiden. Sie werden vom Sirup getrennt und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmp. und Misch-Schmp. 118<sup>0</sup>.

Die vermeintliche 5,6-Dibenzoyl-monoaceton-glucose von Ohle<sup>5)</sup> ist hiervon völlig verschieden. Für den erhaltenen Sirup berechnet Ohle eine spez. Drehung von etwa 0<sup>0</sup> unter Berücksichtigung einer Verunreinigung mit etwa 25% Tribenzoyl-monoaceton-glucose.

Durch Acetylieren der oben beschriebenen 5,6-Dibenzoyl-aceton-glucose (V) mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid während 2 Tagen bei Zimmer-Temperatur wird nach Verreiben mit Wasser und Umkrystallisieren aus Methylalkohol die 3-Acetyl-5,6-dibenzoyl-monoaceton-glucose vom Schmp. und Misch-Schmp. 90<sup>0</sup> erhalten, die zu den beschriebenen Versuchen als Ausgangsmaterial diente. Umlagerungen sind nicht erfolgt.

### 3-Benzoyl-monoaceton-glucose (VI).

5 g Benzoyl-diaceton-glucose werden in 10 ccm Eisessig gelöst und zur Lösung 3 ccm Wasser gegeben. Das Gemisch bleibt 4 Tage bei Zimmer-Temperatur stehen. Danach wird das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck zur Sirupdicke eingengt. Der Sirup wird in Chloroform aufgenommen und mit Bicarbonat-Lösung, zur Entfernung der letzten Reste Essigsäure, und dann noch mit Wasser gewaschen, getrocknet und verdampft. Es bleibt wieder ein Sirup zurück, der in Alkohol:

$$[\alpha]_D^{20} = (-4,55^0 \times 10) : (2 \times 0,8594) = -26,5^0$$

zeigte. Ohle fand für dieselbe Verbindung, die von ihm bereits früher<sup>8)</sup> 5) auf andere Weise dargestellt war, eine spez. Drehung von -26<sup>0</sup> in Alkohol.

Die Rückverwandlung in 3-Benzoyl-diaceton-glucose gelingt leicht, wonach das Benzoyl wirklich in 3-Stellung verblieben ist. Die sirupöse 3-Benzoyl-monoaceton-glucose wird in Aceton gelöst und die Lösung unter Zusatz einer größeren Menge wasser-freien Kupfersulfats 24 Stdn. geschüttelt und dann noch 2 Tage stehen gelassen. Danach wird vom Kupfersulfat abfiltriert, die Lösung verdampft und der zurückbleibende Sirup aus Ligroin umkrystallisiert. Es wird dabei in guter Ausbeute die 3-Benzoyl-diaceton-glucose zurückerhalten. Schmp. und Misch-Schmp. 63-64<sup>0</sup>.

Die sirupöse 3-Benzoyl-monoaceton-glucose wird mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid zum 5,6-Diacetat acetyliert. Das Reaktionsgemisch wird nach 2 Tagen in Eiswasser gegossen und längere Zeit stehen gelassen. Der zunächst ausgeschiedene Sirup wird dabei zäh und krystallisiert dann aus Methylalkohol. Nach weiterem Umkrystallisieren aus dem-

7) E. Fischer u. Noth, B. 51, 321 [1918].

8) Ohle, B. 57, 403 [1924].

selben Lösungsmittel werden Krystalle vom Schmp.  $77-78^{\circ}$  erhalten, die die 3-Benzoyl-5,6-diacetyl-aceton-glucose darstellen.

$$[\alpha]_D = (-1.20^{\circ} \times 10) : (2 \times 0.2249) = -26.7^{\circ} \text{ (Chloroform).}$$

0.1232 g Sbst.: 0.2654 g  $\text{CO}_2$ , 0.0648 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_9$  (408.19). Ber. C 58.80, H 5.93. Gef. C 58.75, H 5.89.

Die Substanz ist leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform und Benzol, gut in warmem Alkohol, sehr wenig in Ligroin und Petroläther.

### 3,6-Dibenzoyl-aceton-glucose (VII).

20 g 3-Benzoyl-monoaceton-glucose werden in 15 ccm Pyridin gelöst und dann 7.2 ccm (1 Mol) Benzoylchlorid allmählich zugegeben. Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei stark und trübt sich bald durch Ausscheidung von Pyridin-Chlorhydrat. Man läßt 24 Stdn. stehen. Dann wird mit Wasser und Chloroform durchgeschüttelt, das Chloroform mit verd. Schwefelsäure, Kaliumbicarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet und verdampft. Der Rückstand wird unter Ligroin stehen gelassen, wobei nach etwa 20 Stdn. die Krystallisation beginnt. Zur Reinigung wird 1-mal aus gleichen Teilen Äther und Petroläther, dann 2-mal aus Tetrachlorkohlenstoff umgelöst. Man erhält so Krystalle vom Schmp.  $108-109^{\circ}$ .

$$[\alpha]_D = (-0.25^{\circ} \times 10) : (2 \times 0.2700) = -4.6^{\circ} \text{ (Chloroform).}$$

0.1152 g Sbst.: 0.2716 g  $\text{CO}_2$ , 0.0579 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_8$  (428.19). Ber. C 64.46, H 5.65. Gef. C 64.30, H 5.62.

Die 3,6-Dibenzoyl-aceton-glucose ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, Äther und Benzol, gut in Alkohol, wenig in Ligroin und Petroläther.

### 5-*p*-Toluolsulfonyl-3,6-dibenzoyl-aceton-glucose.

Durch Behandlung der 3,6-Dibenzoyl-monoaceton-glucose (VII) mit Toluol-sulfochlorid in Pyridin während 2 Tagen bei Zimmertemperatur wird nach Gießen in Eiswasser und Verreiben die 5-*p*-Toluolsulfonyl-dibenzoyl-aceton-glucose erhalten, die aus Alkohol in Prismen vom Schmp.  $143^{\circ}$  krystallisiert.

$$[\alpha]_D = (-0.50^{\circ} \times 10) : (2 \times 0.1049) = -23.8^{\circ} \text{ (Chloroform).}$$

0.3327 g Sbst.: 0.1332 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_{10}\text{S}$  (582.31). Ber. S 5.51. Gef. S 5.50.

Dieselbe Verbindung wurde schon früher von Ohle<sup>4)</sup> beschrieben: er fand den Schmp.  $143.5-144.5^{\circ}$  und  $[\alpha]_D = -24.07^{\circ}$  (in Chloroform).