

159. Alexander Müller: Untersuchungen an partiell acylierten Zucker-Alkoholen, IV. Mitteil.¹⁾: Zur Struktur der *p*-Toluolsulfonyl-Abkömmlinge des 1.6-Dibenzoyl-mannits.

[Aus d. 2. Abteil. d. Ungar. Biolog. Forschungs-Instituts, Tihany.]

(Eingegangen am 19. März 1934.)

Es wurde berichtet¹⁾, daß bei der Toluol-sulfonierung des 1.6-Dibenzoyl-mannits zwei Produkte isoliert werden konnten: 1. ein Dibenzoyl-tetra-*p*-toluolsulfonyl-mannit (I) und 2. ein Dibenzoyl-di-*p*-toluolsulfonyl-anhydro-mannit (II). Die letztere Verbindung ergab bei der Verseifung mit alkohol. Natriumhydroxyd einen *p*-Toluolsulfonyl-dianhydro-mannit (III). Die vorliegende Arbeit berichtet über einen Teil der Versuche zur Aufklärung der Struktur dieser Verbindungen.

Es wurde versucht, den Toluolsulfonyl-dianhydro-mannit unter den schonenderen Bedingungen der katalytischen Verseifung herzustellen, welche das Triacetyl-4-*p*-toluolsulfonyl- β -methylglucosid unter Abspaltung der Acetylgruppen und des Toluolsulfonyl-Restes sehr glatt in das Anhydro- β -methylhexosid verwandelt²⁾. Es zeigte sich aber, daß bei dem Dibenzoyl-ditoluolsulfonyl-anhydro-mannit in diesem Falle lediglich Entbenzoylierung erfolgt. Der entstandene Di-*p*-toluolsulfonyl-anhydro-mannit besitzt zwei Hydroxyle, welche sich acylieren lassen. Es ist bemerkenswert, daß während der Dibenzoyl-ditoluolsulfonyl-anhydro-mannit gegen Jodnatrium in Aceton vollkommen widerstandsfähig ist, der toluol-sulfonierte Ditoluolsulfonyl-anhydro-mannit unter den gleichen Bedingungen schon bei 130° reichlich Toluol-sulfonsäure abspaltet. Die neu eingeführten Toluolsulfonyl-Reste verestern also die primären Alkoholgruppen. Das bei der Reaktion entstehende Umsetzungsprodukt wurde einstweilen nicht isoliert.

Der Toluolsulfonyl-dianhydro-mannit verhält sich nach der Toluol-sulfonierung in der gleichen Weise: es wird die Hälfte der Toluolsulfonyl-Reste gegen Jod umgesetzt. Es ist auch gelungen, aus dem *p*-Toluolsulfonyl-dianhydro-mannit-6-jodhydrin mit Silberfluorid Jodwasserstoff abzuspalten und das ungesättigte *p*-Toluolsulfonyl-dianhydro-manniten- Δ -5.6 als Hydrat zu isolieren³⁾.

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung beschreiben Brigl und Grüner⁴⁾ die Gewinnung eines Dibenzoyl-monoanhydro-mannits, dessen Toluol-sulfonierungsprodukt mit dem obigen Dibenzoyl-ditoluolsulfonyl-anhydro-mannit identisch ist. Die genannten Forscher halten es für nicht ausgeschlossen, daß in ihrer Verbindung die Benzoyl-Reste aus den primären Alkohol-Gruppen abgewandert sind, wenn auch betont wird, daß hierfür keine besondere Wahrscheinlichkeit besteht. Die oben mitgeteilten Ergebnisse scheinen im Falle des Dibenzoyl-monoanhydro-mannits gegen diese Möglichkeit zu sprechen, wie auch die Entstehung des Dibenzoyl-ditoluolsulfonyl-anhydro-mannits bei der Toluol-sulfonierung des 1.6-Dibenzoyl-mannits zur Annahme einer Benzoyl-Wanderung keinen Anlaß gibt.

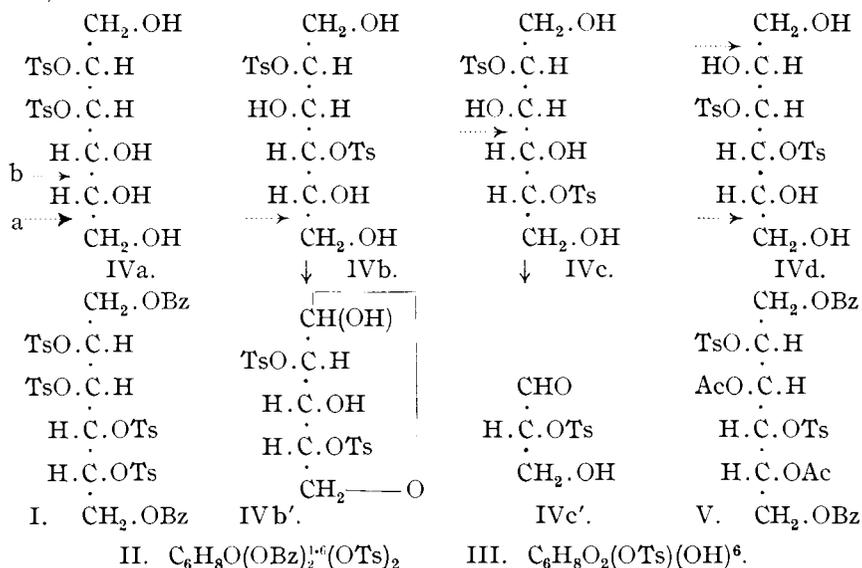
1) III. Mitteil.: B. **66**, 1165 [1933].

2) B. Helferich, A. Müller, B. **63**, 2142 [1930].

3) vergl. hierzu die Ausführungen in der I. Mitteil.: B. **65**, 1051 [1932].

4) P. Brigl, H. Grüner, B. **66**, 1945 [1933].

Es wurde in der III. Mitteilung beschrieben¹⁾, wie der 1.6-Dibenzoyl-tetratoluolsulfonyl-mannit mit siedendem Essigsäure-anhydrid und wasserfreiem Natriumacetat in einen 1.6-Dibenzoyl-diacetyl-ditoluolsulfonyl-mannit umgeestert werden kann. Wird diese letztere Verbindung katalytisch verseift, so entsteht unter Abspaltung der Benzoyl- und Acetyl-Reste ein Di-*p*-toluolsulfonyl-mannit, in welchem die Toluolsulfonyl-Gruppen nach folgenden Möglichkeiten an die sekundären Alkohol-Gruppen verteilt werden können: 2.3 (IVa), 2.4 (IVb), 2.5 (IVc) und 3.4 (IVd):



→ = Angriffspunkte der Blei(IV)-acetat-Oxydation.

Die Entscheidung zwischen den möglichen Formeln (eine Wanderung der Toluolsulfonyl-Gruppen an die Hydroxyle 1 und 6 braucht wohl nicht berücksichtigt zu werden) wurde auf folgende Weise getroffen: Wird der Ditoluolsulfonyl-mannit benzyliert, so entsteht ein Tetrabenzoat, welches mit dem bereits bekannten Tetrabenzoyl-3.4-di-*p*-toluolsulfonyl-mannit⁴⁾ nicht identisch ist. Es werden ferner bei der Oxydation des Ditoluolsulfonyl-mannits mit Blei(IV)-acetat⁵⁾ nur zwei Äquiv. Sauerstoff aufgenommen. Formel IVd scheidet hierdurch aus.

Ein nach IVa gebauter Ditoluolsulfonyl-mannit würde auch erst in jenem Falle nur 2 Äquiv. Sauerstoff aufnehmen, wenn der Angriffspunkt der Oxydation zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3 liegen würde (b), wo dann neben einer 2.3-Ditoluolsulfonyl-*d*-erythrose die Bildung von Glykolaldehyd zu erwarten wäre. Die Untersuchung der Oxydationsprodukte ergab einen auch in der Siedehitze nur schwach reduzierenden Ditoluolsulfonyl-zucker und Formaldehyd. Durch diese Feststellung fallen auch die Formeln IVa und IVc weg. Das isolierte, schwefel-haltige Oxydationsprodukt ist sicher kein 2-Toluolsulfonyl-*d*-glycerinaldehyd

⁵⁾ R. Criegee, B. 64, 260 [1931]; P. Brigl, H. Grüner, B. 66, 931 [1933].

(IVc'). Es stellt nach der Analyse vielmehr eine Ditoluolsulfonyl-pentose dar, welcher die Struktur der 2,3-Di-*p*-toluolsulfonyl-*d*-arabinose (IVb') zukommt. Demnach ist das Umesterungsprodukt des 1,6-Dibenzoyl-tetratoluolsulfonyl-mannits als 1,6-Dibenzoyl-3,5-diacetyl-2,4-di-*p*-toluolsulfonyl-mannit (V) anzusprechen.

Dieser Befund ist von Bedeutung für die Konstitutions-Ermittlung des Dibenzoyl-ditoluolsulfonyl-anhydro-mannits, denn es weist darauf hin, daß der 1,6-Dibenzoyl-mannit unter Umständen auch asymmetrisch zu reagieren vermag.

Es sei noch bemerkt, daß die Wasser-Abspaltung auch bei der Toluolsulfonierung des 1,6-Dibenzoyl-*d*-sorbits⁶⁾ festgestellt werden konnte. Es wurde hier ein dem entsprechenden Mannit-Derivat analoger 1,6-Dibenzoyl-di-*p*-toluolsulfonyl-anhydro-*d*-sorbit isoliert.

Die Untersuchung der Toluolsulfonyl-mannit-anhydride wird fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

Di-*p*-toluolsulfonyl-anhydro-mannit.

3 g 1,6-Dibenzoyl-di-*p*-toluolsulfonyl-anhydro-mannit werden in 10 ccm getrocknetem Chloroform gelöst und bei 15–20° mit 30 ccm einer 0,4-*n*. methanolischen Natriummethylat-Lösung vorsichtig versetzt. Die klare Lösung wird nach 2-stdg. Stehen mit konz. Salzsäure tropfenweise neutralisiert, das Chlornatrium abgeschleudert und die Lösung unter vermindertem Druck bei 35° Badtemperatur eingedampft. Der bereits kristalline Rückstand wird aus 20 ccm Alkohol unter Zusatz von insgesamt 300 ccm Wasser 2-mal umgelöst. Ausbeute 1,6 g. Seidenglänzende, lange, dünne Nadeln. Löslich in Chloroform, Aceton, Benzol, Pyridin, weniger löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser und Petroläther. Zur Analyse wurde die Verbindung aus Äther-Petroläther umkristallisiert. Schmp. 129–130°.

5.175 mg Sbst.: 9.620 mg CO₂, 2.340 mg H₂O.

C₂₀H₂₄O₉S₂ (472.33). Ber. C 50.82, H 5.12.

Gef. „ 50.70, „ 5.06.

$[\alpha]_D^{25} = (+0.42^0 \times 0.7355) : (0.5 \times 0.0110 \times 1.471) = +38.2^0$ (Chloroform).

1,6-Diacetyl-di-*p*-toluolsulfonyl-anhydro-mannit: Die obige Verbindung wird mit wasser-freiem Natriumacetat und Essigsäure-anhydrid auf dem Wasserbade acetyliert, dann in Wasser gegossen und das erstarrende Öl mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit Wasser und Natriumbicarbonat säure-frei gewaschen, getrocknet und eingengt. Der ölige Rückstand kristallisiert, in wenig Alkohol gelöst, auf Zusatz von Petroläther. Lange, stark glänzende Nadeln. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, ausgenommen Petroläther und Wasser. Schmp. 86°.

7.665 mg Sbst.: 6.250 mg BaSO₄.

C₂₄H₂₈O₁₁S₂ (556.34). Ber. S 11.52. Gef. S 11.22.

$[\alpha]_D^{18} = (+2.65^0 \times 0.7790) : (0.5 \times 0.0500 \times 1.561) = +52.9^0$ (Chloroform).

1,6.x.x-Tetra-*p*-toluolsulfonyl-anhydro-mannit: 1,0 g x.x-Di-*p*-toluolsulfonyl-anhydro-mannit werden mit 0,9 g (2,2 Mol.) *p*-Toluol-

⁶⁾ II. Mitteil.: B. 65, 1055 [1932].

sulfochlorid in 4 ccm Pyridin 30 Stdn. bei 15–20° aufbewahrt. Das auf Wasser-Zusatz ausscheidende Produkt wird aus der 25-fachen Menge Eisessig in Nadelchen erhalten. Ausbeute 1.3 g. Mäßig löslich in Chloroform, Aceton, heißem Essigester, schwer löslich in heißem Alkohol, Eisessig, unlöslich in kaltem Alkohol, Wasser, Äther und Petroläther. Schmp. 170° (Sintern bei 168°).

4.810 mg Sbst.: 9.195 mg CO₂, 2.030 mg H₂O. — 12.980 mg Sbst.: 15.460 mg BaSO₄.

C₃₄H₃₆O₁₃S₄ (780.52). Ber. C 52.27, H 4.65, S 16.43.

Gef. „ 52.13, „ 4.72, „ 16.35.

$[\alpha]_D^{21} = (+1.41^0 \times 0.7625) : (0.5 \times 0.0295 \times 1.518) = +48.0^0$ (Chloroform).

Wird die Verbindung in trockenem Aceton mit entwässertem Jodnatrium auf 130° erhitzt, so setzt die Krystallisation des toluol-sulfonsauren Natriums schon nach wenigen Minuten ein. Über das Verhalten des Dibenzoyl-ditoluolsulfonyl-anhydromannits vergl. II. Mitteilung⁶).

p-Toluolsulfonyl-dianhydro-mannit.

6.x-Di-*p*-toluolsulfonyl-dianhydro-mannit: 1.4 g Mono-toluolsulfonyl-dianhydro-mannit, 1.2 g (1.1 Mol.) Toluol-sulfochlorid und 5 ccm Pyridin werden bei 15–20° etwa 36 Stdn. aufbewahrt und dann in Wasser gegossen, wobei sich ein auf Reiben festwerdendes Öl ausscheidet. Aus 15 ccm Alkohol: lange, farblose Nadeln (1.7 g). Leicht löslich in Pyridin und Chloroform, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Schmp. 100°.

4.828 mg Sbst.: 9.360 mg CO₂, 2.150 mg H₂O. — 13.245 mg Sbst.: 13.650 mg BaSO₄.

C₂₀H₂₂O₈S₂ (454.29). Ber. C 52.83, H 4.88, S 14.11.

Gef. „ 52.88, „ 4.98, „ 14.16.

$[\alpha]_D^{21} = (-0.90^0 \times 0.7665) : (0.5 \times 0.0315 \times 1.532) = -28.6^0$ (Chloroform).

p-Toluolsulfonyl-dianhydro-mannit-6-jodhydrin: 2.0 g des obigen Produktes werden mit 2.0 g frisch entwässertem Jodnatrium in 20 ccm trockenem Aceton im Rohr 6 Stdn. auf 130° erhitzt. Die Lösung wird mitsamt dem ausgeschiedenen toluol-sulfonsauren Natrium in etwa 100 ccm Wasser gegossen und das unverzüglich krystallisierende Jodhydrin nach dem Trocknen aus Benzol-Petroläther umgelöst. Farblose, glänzende Nadeln. Ausbeute 1.6 g. Die Löslichkeits-Verhältnisse sind denen der vorangehenden Verbindung ähnlich, nur die Löslichkeit in Alkohol ist gesteigert. Schmp. 121–122°.

4.986 mg Sbst.: 7.005 mg CO₂, 1.620 mg H₂O. — 9.770 mg Sbst.: 5.120 mg BaSO₄. — 12.155 mg Sbst.: 6.850 mg AgJ.

C₁₃H₁₅O₅SJ (410.11). Ber. C 38.04, H 3.69, S 7.82, J 39.95.

Gef. „ 38.32, „ 3.64, „ 7.20, „ 39.47.

$[\alpha]_D^{20} = (-3.55^0 \times 0.7755) : (0.5 \times 0.0520 \times 1.551) = -68.3^0$ (Chloroform).

p-Toluolsulfonyl-dianhydro-manniten-Δ-5.6: 1.2 g Toluolsulfonyl-dianhydro-mannit-jodhydrin werden zusammen mit 3 g Silberfluorid (de Haën) in 9 ccm trockenem Pyridin 40 Stdn. geschüttelt. Der Flaschen-Inhalt wird alsdann in 300 ccm Wasser gegossen und 2-mal mit 200 bzw. 100 ccm Äther ausgeschüttelt, die abgetrennte ätherische Lösung mit Wasser, Kaliumbisulfat, dann wieder 2-mal mit Wasser gewaschen, mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und bei 35° Badtemperatur eingedampft. Der krystalline Rückstand wird mit wenig Benzol herausgelöst (Wasser-Ausscheidung), die benzolische Lösung getrocknet und die Ver-

bindung durch Petroläther-Zusatz krystallinisch abgeschieden. Die Reinigung erfolgt durch Umlösen aus Alkohol unter nachherigem Zusatz von Wasser. Ausbeute 0.2 g. Farblose, stark glänzende Prismen. In allen üblichen Lösungsmitteln löslich, Wasser und Petroläther ausgenommen. Brom wird in chloroformischer oder ätherischer Lösung rasch aufgenommen. Die Verbindung reduziert die Fehlingsche Lösung erst nach längerem Erwärmen mit verd. Säuren. Beim Aufbewahren zersetzt sie sich unter Verharzung. Die Zersetzungsprodukte reduzieren schon in der Kälte. Schmp. 80° (Sintern bei 63°).

4.192, 5.035 mg Sbst.: 7.870, 9.470 mg CO₂, 2.080, 2.500 mg H₂O. — 5.50 mg Sbst.: 3.55 ccm 0.01-n. Na₂S₂O₃.

C₁₃H₁₄O₅S + 1¼ H₂O (304.68). Ber. C 51.20, H 5.46, Δ 1
Gef. „, 51.21, 51.29, „ 5.55, 5.55, „ 0.90.

$[\alpha]_D^{18} = (-1.53^0 \times 0.7560) : (0.5 \times 0.0230 \times 1.511) = -66.5^0$ (Chloroform).

2.4-Di-*p*-toluolsulfonyl-mannit.

8 g 1.6-Dibenzoyl-3.5-diacetyl-2.4-di-*p*-toluolsulfonyl-mannit werden mit 50 ccm einer 0.25-n. absol.-methanol. Natriummethylat-Lösung 60 Min. geschüttelt, die entstandene klare Lösung mit Eisessig neutralisiert und unter vermindertem Druck eingedampft. Das Verseifungsprodukt scheidet sich nach der Aufnahme des Destillations-Rückstandes in Äther und Wasser in langen Nadeln ab. Es wird abgesaugt, in Alkohol gelöst und durch Zusatz von Äther und Petroläther in langen Prismen erhalten. Ausbeute 2.2 g. Die Verbindung ist leicht löslich in Pyridin, mäßig löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in Chloroform, kaltem Alkohol, heißem Wasser, unlöslich in Äther und Petroläther. Schmp. 157° (unter unmittelbar folgender Zersetzung).

4.697, 3.537 mg Sbst.: 8.439, 6.341 mg CO₂, 2.240, 1.755 mg H₂O. — 4.540 mg Sbst.: 3.83 ccm 0.01-n. NaOH.

C₂₀H₂₆O₁₀S₂ (490.35). Ber. C 48.95, H 5.35, S 12.90.
Gef. „, 49.00, 48.89, „ 5.34, 5.55, „ 13.54.

$[\alpha]_D^{18} = (+0.53^0 \times 0.3150) : (0.5 \times 0.0200 \times 1.050) = +20.0^0$ (Pyridin).

Tetrabenzoyl-2.4-di-*p*-toluolsulfonyl-mannit: 0.30 g 2.4-Di-toluolsulfonyl-mannit werden mit 0.20 ccm Benzoylchlorid in 1.8 ccm Pyridin 5 Tage bei 15–20° aufbewahrt, dann mit Wasser und etwas Alkohol gefällt und aus 1 ccm Essigester und 20 ccm Alkohol in langen Nadeln erhalten. Ausbeute 0.4 g. Die Verbindung schmilzt bei 153° ohne Zersetzung, nach Sintern bei 150°. Misch-Schmp. mit Tetrabenzoyl-3.4-di-*p*-toluolsulfonyl-mannit: 125–128°.

4.736 mg Sbst.: 11.020 mg CO₂, 2.090 mg H₂O. — 10.550 mg Sbst.: 5.360 mg BaSO₄.

C₄₈H₄₂O₁₄S₂ (906.45). Ber. C 63.55, H 4.67, S 7.07.
Gef. „, 63.46, „ 4.94, „ 6.98.

$[\alpha]_D^{19} = (+4.08^0 \times 0.8305) : (0.5 \times 0.0980 \times 1.661) = +41.6^0$ (Chloroform).

Für den Tetrabenzoyl-3.4-ditoluolsulfonyl-mannit wird Schmp. 136–137° und $[\alpha]_D = -4.8^0$ (Chloroform) angegeben⁴⁾.

Oxydation mit Blei(IV)-acetat: 0.1180, 0.1180, 0.0640 g 2.4-Ditoluolsulfonyl-mannit verbrauchten 5.05, 5.14, 2.75 ccm 0.1-n. Pb(C₂H₃O₂)₄, entsprechend Äquiv.-O/Mol.: 2.09, 2.13, 1.97 (ber. 2). — Kontroll-Bestimmungen: 0.0420 g 1.2.3.4-

Tetraacetyl-mannit⁷), 0,0345 g 3,4-Diacetyl-mannit⁷): 2,60, 5,10 ccm 0,1-n. $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$. Aufgenommen Äquiv.-O/Mol.: 2,16, 3,92 (ber. 2 bzw. 4).

2,4-Di-*p*-toluolsulfonyl-*d*-arabinose: 0,5 g 2,4-Ditoluolsulfonyl-mannit und 0,8 g Blei(IV)-acetat werden mit 30 ccm reinem Eisessig übergossen und unter gelegentlichem Umschwenken bei 15–20° 20 Stdn. aufbewahrt, dann mit 150 ccm Wasser versetzt und das sich krystallin ausscheidende Oxydationsprodukt aus verd. Alkohol umgelöst. Die Ausbeute ist theoretisch. In der ersten Mutterlauge läßt sich, nach Zerstörung des überschüssigen Blei(IV)-acetats mit Thiosulfat, Formaldehyd nachweisen (keine Entfärbung der Fuchsin-Schwefligsäure-Probe auf Zusatz von Salzsäure). Der Toluolsulfonyl-Zucker besteht aus langen, biegsamen Nadeln. Schmp. 168°. Leicht löslich in Pyridin, mäßig löslich in Benzol, Chloroform, Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser, Äther, Petroläther. Die Verbindung reduziert Fehlingsche Lösung in der Kälte nicht, selbst in der Siedehitze zeigt sich ein verhältnismäßig nur schwaches Reduktionsvermögen.

Zum Vergleich sei die folgende Zusammenstellung angeführt: (Bertrand) 110,0, 54,5 mg 2,4-Ditoluolsulfonyl-*d*-arabinose: 1,40, 0,70 ccm 0,1-n. KMnO_4 , entspr. 8,09, 8,16 mg Cu/100 mg. — 59,5 mg Dibenzoyl-*d*-glyceraldehyd⁸): 3,80 ccm 0,1-n. $\text{KMnO}_4 = 40,6$ mg Cu/100 mg. — 73,5 mg *rac.* Glyceraldehyd (Schmp. 138°): 16,9 ccm 0,1-n. $\text{KMnO}_4 = 146,16$ mg Cu/100 mg (100,0 mg Glucose: 177,8 mg Cu).

4,882 mg Sbst.: 8,930 mg CO_2 , 2,170 mg H_2O . — 10,940 mg Sbst.: 11,020 mg BaSO_4 . — 16,0 mg Sbst. in 73,0 mg Campher: $\Delta = 19,0^\circ$.

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_9\text{S}_2$ (458,29). Ber. C 49,75, H 4,84, S 13,99, Mol.-Gew. 458,3.
Gef. „ 49,89, „ 4,97, „ 13,83, „ 461,3.

$[\alpha]_D^{18} = (-1,67^\circ \times 0,7605) : (1,0 \times 0,0795 \times 1,087) = -14,7^\circ$ (Pyridin).

In diesem Lösungsmittel wurde keine Mutarotation beobachtet.

1,6-Dibenzoyl-di-*p*-toluolsulfonyl-anhydro-*d*-sorbit.

10 g 1,6-Dibenzoyl-*d*-sorbit⁶) wurden zusammen mit 28 g Toluolsulfonylchlorid in 200 ccm Pyridin 4 Tage bei 40° aufbewahrt, nachher das Pyridin wegdestilliert, der Rückstand in etwa 50 ccm Alkohol gelöst und unter Rühren tropfenweise in Wasser gegossen. Das bald erstarrende Rohprodukt wird abgesaugt, getrocknet und aus Alkohol mehrfach, unter sehr allmählicher Abkühlung, umgelöst. Die nunmehr krystallin aussehende Substanz schmilzt bei 121–124°; aus Essigester-Alkohol erscheinen große Büscheln. Der Schmp. 123,5° erhöht sich bei weiterem Umlösen nicht. Die Löslichkeits-Verhältnisse sind die gleichen, wie in der Mannit-Reihe.

4,493 mg Sbst.: 9,850 mg CO_2 , 1,930 mg H_2O . — 4,702 mg Sbst.: 3,050 mg BaSO_4 .

$\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{O}_{11}\text{S}_2$ (680,38). Ber. C 59,96, H 4,74, S 9,42.
Gef. „ 59,78, „ 4,89, „ 8,91.

$[\alpha]_D^{19} = (+2,09^\circ \times 0,7500) : (0,5 \times 0,0315 \times 1,500) = +66,35^\circ$ (Chloroform).

⁷) L. v. Vargha, B. 66, 1394 [1933]. — Hr. Dr. L. v. Vargha (Szeged) bin ich für die Überlassung dieser Präparate sehr verpflichtet.

⁸) P. Brigl, H. Grüner, B. 66, 931 [1933].