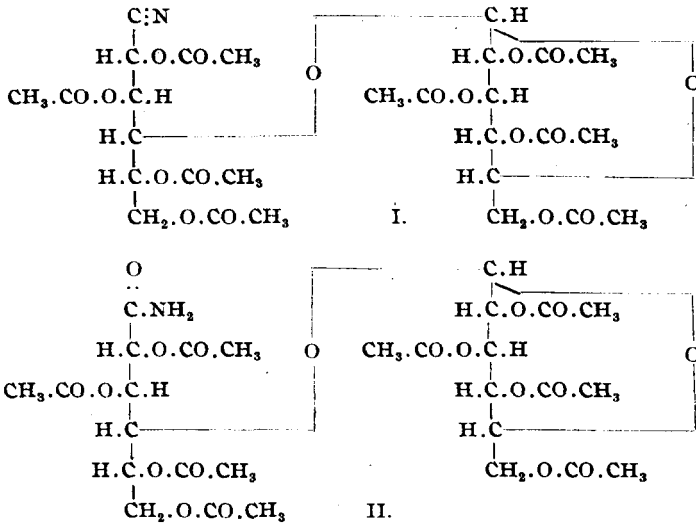


123. Géza Zemplén, Erich Balassa und Marianne Gárdonyi: Über einige Umwandlungen der Nitrile der Zuckerreihe.

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

(Eingegangen am 9. März 1938.)

Vor rund 10 Jahren zeigte der eine von uns, daß das Pentaacetyl-gluconsäure-nitril bei der Behandlung mit Eisessig-Bromwasserstoff glatt in Pentaacetyl-*d*-gluconsäureamid übergeht¹⁾. Die Anwendung dieser Reaktion auf das Oktaacetyl-cellobionsäurenitril²⁾ (I) führt zum schön krystallisierten Oktaacetyl-cellobionsäureamid (II).



Die Substanz läßt sich in der Amidogruppe nicht weiter acetylieren, mit Phosphoroxychlorid wird sie in Oktaacetyl-cellobionsäurenitril übergeführt und liefert bei der Verseifung in Chloroformlösung mit Natriummethylat das acetylfreie Amid als farbloses Pulver, das keine Neigung zur Krystallisation besitzt. Durch völlige Verseifung des Amids mit Barytwasser gewinnt man die freie, ebenfalls amorphe Cellobionsäure, die als Calciumsalz isoliert wurde.

Das oben erwähnte Pentaacetyl-*d*-gluconsäure-amid wurde durch Verseifung mit geringen Mengen Natriummethylat in *d*-Gluconsäureamid umgewandelt und letzteres zu Gluconsäure verseift, die als Calciumsalz isoliert wurde. Pentaacetyl-*d*-galactonsäurenitril verhielt sich bei den Umwandlungen genau so wie die entsprechende Gluconsäureverbindung.

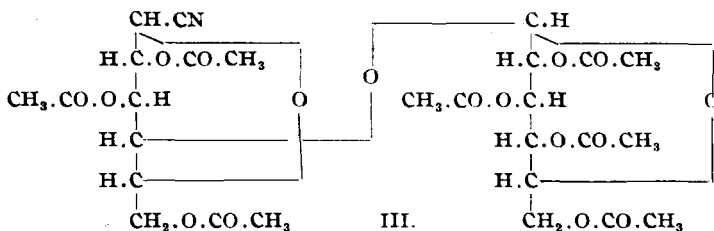
Nun stellte unlängst L. R. Buerger³⁾ aus Acetobromglucose durch Umsetzung mit Silbercyanid eine Acetocyanglucose dar. Um diesen neuen Typ der Nitrile näher kennenzulernen, untersuchten wir die entsprechende Acetocyan-cellobiose (III), die aus Acetobromcellobiose nach demselben Verfahren erhalten wurde. Die schön krystallisierte Verbindung

¹⁾ Géza Zemplén u. Dionys Kiss, B. 60, 170 [1927].

²⁾ Géza Zemplén, B. 59, 1259 [1926].

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 56, 2494 [1934].

gibt beim Erwärmen auf dem Wasserbade mit Silberacetat und Essigsäureanhydrid β -Oktaacetylcellobiose. Es ist demnach überflüssig, das Nitril mit Essigsäureanhydrid auf 200° zu erhitzen, wie Buerger bei der Acetocyanoglucose getan hat.



Die Cyanverbindung läßt sich weder mit Äthylalkohol noch bei höherer Temperatur mit Amylalkohol in Gegenwart von Silbercarbonat in Cellobiosid überführen. Die Umsetzung in Benzol-Lösung mit Quecksilberacetat in Gegenwart von Alkohol⁴⁾ führte ebenfalls nicht zum Ziel.

Durch Kochen mit Barytwasser wird die Substanz in Cellobiosido-1-carbonsäure (Formel III —COOH statt —CN) umgewandelt, die als amorphes Calciumsalz isoliert wurde. Weder ein Phenylhydrazon, noch ein Cinchoninsalz konnte krystallisiert werden.

In Gegenwart von absol. Alkohol entsteht mit Hilfe von trockenem Chlorwasserstoff nach der Pinner'schen Reaktion amorpher Heptaacetylcellobiosido-1-carbonsäure-äthylester. Bei der Hösch-Synthese⁵⁾ mit Resorcin ist eine Reaktion nachweisbar, sie führt aber zu amorphen unerquicklichen Substanzen.

Mit Hilfe von Bromwasserstoff in Eisessig ist aus dem Heptaacetylcellobiosido-1-nitril das gut krystallisierte Amid (Formel III, —CO.NH₂ statt —CN) darstellbar. Letzteres kann mit Phosphoroxchlorid nicht mehr in das ursprüngliche Nitril verwandelt werden wie die oben erwähnten acetylierten Amide. Wird das Nitril in ammoniakhaltigem Alkohol gelöst und bei 70° mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so entsteht das gut krystallisierende Heptaacetylcellobiosido-1-carbonsäure-thioamid (Formel III, —CS.NH₂ statt —CN).

Beschreibung der Versuche.

Oktaacetyl-cellobionsäureamid (II).

120 g Oktaacetyl-cellobionsäurenitril werden in 120 ccm Essigsäure gelöst, 120 ccm 60-proz. Bromwasserstoff-Eisessig zugesetzt und 4 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei keine Bräunung der ursprünglich gelben Lösung auftritt. Das Reaktionsgemisch wird auf Eis gegossen, der sich langsam ausscheidende Niederschlag in Chloroform gelöst, die Mutterlauge 3-mal mit je 75 ccm Chloroform ausgeschüttelt und die vereinigten Chloroformlösungen mit Eiswasser säurefrei gewaschen (etwa 8-mal), mit Chlorcalcium getrocknet und mit Kohle geklärt. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck zu einem dicken Öl eingeeengt und das Chloroform mit

⁴⁾ Géza Zemplén u. Árpád Gerecs, B. 63, 2721 [1930].

⁵⁾ B. 48, 1130 [1915].

absol. Alkohol vollständig verjagt, wobei das Öl krystallinisch erstarrt. Es wird in 500 ccm heißem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisiert die Verbindung in glänzenden Nadeln vom Schmp. 164—165°. Ausb. 102 g (82% d. Th.). Die Substanz kann nahezu ohne Verluste aus 400 ccm heißem Alkohol umgelöst werden. 101 g vom Schmp. 164.5°.

1.4946 g Sbst.: 23.28 ccm n_{10} -Schwefelsäure (Kjeldahl). Acetylbestimmung (nach K. Freudenberg⁶): 0.3500 g Sbst.: 19.80 ccm n_5 -NaOH.

$C_{27}H_{37}O_{18} \cdot CO \cdot NH_2$ (693.47). Ber. N 2.05, Acetyl 49.65. Gef. N 1.95, Acetyl 48.64.

Ammoniakbestimmung: Die Substanz wird in 25 ccm heißem Alkohol gelöst und mit einem Tropfen Natronlauge verseift, dann mit Wasser verdünnt, in einem Kjeldahl-Apparat 15 ccm 30-proz. Natronlauge zugesetzt und das Ammoniak in n_{10} -Schwefelsäure destilliert.

1.4944 g: 21.62 ccm n_{10} -Schwefelsäure = 2.03% N. Ber. 2.05% N.

$[\alpha]_D^{18}$: +9.988 \times 0.65°/0.1988 = +32.65° in Chloroform.

Die Verbindung ist leicht löslich in Chloroform, weniger in Aceton und in heißem Alkohol, so gut wie unlöslich in Wasser. Sie läßt sich weder mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, noch mit Essigsäureanhydrid und Pyridin weiter acetylieren.

Oktaacetyl-cellobionsäurenitril aus Oktaacetyl-cellobionsäureamid.

5 g Oktaacetyl-cellobionsäureamid werden mit 7 ccm Phosphorychlorid unter Chlorcalciumverschluß auf 75° erwärmt, bis die HCl-Entwicklung aufhört, dann der Oxychlorid-Überschuß unter vermindertem Druck abdestilliert, mit Chloroform verdünnt, mit Eiswasser säurefrei gewaschen, die Chloroformlösung mit Chlorcalcium getrocknet, unter vermindertem Druck verdampft, das Chloroform mit absol. Alkohol 2-mal abgedampft und der Rückstand aus Alkohol 2-mal umkrystallisiert. Ausb. 3.8 g (74% d. Th.). Die Substanz ist noch unrein, ohne scharfen Schmelzpunkt und der Nitrilgehalt nur 96.79% d. Th.; nach 4-maligem Umlösen ist sie rein. Schmp. 130.5—131°, Misch-Schmp. 131°.

$[\alpha]_D^{18}$: +9.988 \times 0.94°/0.2674 = +35.11° in Chloroform.

Cellobionsäureamid.

5 g Oktaacetyl-cellobionsäureamid werden in 25 ccm warmem absol. Methylalkohol gelöst, 2 ccm n_{10} -Natriummethylat in Methylalkohol zugesetzt und 10 Min. gekocht⁷); dann wird unter vermindertem Druck verdampft. Es hinterbleibt ein Sirup, der, mit Chloroform verrieben, ein weißes amorphes Pulver liefert. Im Vak.-Exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ausb. 2.4 g (96% d. Th.).

Ammoniakbestimmung: 0.3270 g Sbst.: 7.4 ccm n_{10} -H₂SO₄ = 4.47% Ammoniak. $C_{11}H_{21}O_{10} \cdot CO \cdot NH_2$ (343.24). Ber. 4.87%.

Die Substanz löst sich sehr leicht in Wasser, weniger in Alkohol und Aceton, sehr schwer in Chloroform. Sie läßt sich in Oktaacetyl-cellobionsäureamid mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat überführen.

⁶) A. 488, 231 [1923].

⁷) Géza Zemplén u. Eugen Pacsu, B. 62, 1613 [1929].

Cellobionsaures Calcium aus Cellobionsäureamid.

4 g Cellobionsäureamid werden in einem Kjeldahl-Destillationsapparat mit 100 ccm Barytwasser solange gekocht, bis die Ammoniakentwicklung, die durch Titration verfolgt wird, beendet ist. Dann wird das Barium mit Schwefelsäure quantitativ entfernt, das Filtrat nach Reinigung mit Kohle $\frac{1}{2}$ Stde. mit Calciumcarbonat gekocht, dessen Filtrat unter vermindertem Druck verdampft und der Sirup mit absol. Methylalkohol behandelt, wobei er zu einem farblosen Pulver zerfällt. Ausb. 2.6 g Calciumsalz (60% d. Th.). Die weitere Reinigung erfolgt durch Lösen in Wasser und Ausfällen mit Methylalkohol.

Calciumbestimmung: 0.4420 g Sbst.: 12.5 ccm n_{10} -KMnO₄ (Treadwell).

[C₁₁H₂₁O₁₀CO₂]₂Ca (754.53). Ber. Ca 5.31. Gef. Ca 5.56.

Gluconsäureamid aus Pentaacetyl-gluconsäureamid.

3 g Pentaacetyl-gluconsäureamid⁸⁾ werden mit 20 ccm absol. Methanol übergossen, 0.5 ccm n_{10} -Natriummethylat in Methanol zugegeben und auf dem Wasserbade erwärmt, wobei rasch Lösung erfolgt. Nach Stehenlassen über Nacht krystallisiert das Gluconsäureamid aus. Es wird 2-mal aus 2 ccm Wasser + 12 ccm Alkohol umgelöst. Ausb. 1.2 g (66% d. Th.). Krystalle vom Schmp. 145—145.5°. Sie geben beim Kochen mit Alkalilauge 8.89% Ammoniak ab (ber. 8.72%).

[α]_D¹⁸: +0.69° × 9.988/0.2215 = +31.11° in Wasser.

Literaturangaben⁹⁾: Schmp. 143—144°; [α]_D: +31.2° in Wasser.

Pentaacetyl-galaktonsäureamid.

50 g Pentaacetyl-galaktonsäurenitril¹⁰⁾ werden in 50 ccm Essigsäure gelöst, 50 ccm Bromwasserstoffsäure-Eisessig zugegeben und nach 4 Stdn. auf Eis gegossen. Lösung samt Niederschlag werden mit Chloroform ausgezogen, mit Eiswasser säurefrei gewaschen, die Chloroformlösung mit Chlorcalcium getrocknet, das Filtrat unter vermindertem Druck stark eingedampft und der Rückstand aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Ausb. 39 g (75% d. Th.). Krystalle vom Schmp. 177—177.5°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie beim Pentaacetyl-gluconsäurenitril.

Ammoniakbestimmung: 0.3019 g Sbst.: 9.75 ccm n_{10} -HCl = 4.89% Ammoniak. C₁₅H₂₁O₁₀.CO.NH₂ (405.27). Ber. 4.92%.

[α]_D¹⁸: +0.79° × 9.988/0.2945 = +26.80° in Chloroform.

Läßt sich mit Phosphoroxchlorid mit einer Ausbeute von 88% in Pentaacetyl-galaktonsäurenitril überführen (Schmp. 134.5—135°, Nitrilgehalt 6.63%, ber. 6.67%).

Galaktonsäureamid aus Pentaacetyl-galaktonsäureamid.

Man kocht 10 g Pentaacetyl-galaktonsäureamid, 35 ccm absol. Methanol 20 Min. mit 7 ccm n_{10} -Natriummethylat in Methanol. Das Amid scheidet sich beim Erkalten sofort aus. Nach 2-maligem Umlösen aus

⁸⁾ Géza Zemplén, B. **60**, 173 [1927].

⁹⁾ R. A. Weermann, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **37**, 15—61 [1917].

¹⁰⁾ A. Wohl u. E. List, B. **30**, 3101 [1897].

wäbr. Alkohol blieben 4.2 g (87% d. Th.). Schmp. 170—171°. Literaturangabe 172—173¹¹⁾.

$[\alpha]_D^{18}$: $+1.01^\circ \times 9.988/0.2877 = +35.05^\circ$ in Wasser.

Ammoniakbestimmung: 0.2648 g Sbst.: 13.6 ccm n_{10} -HCl = 8.73% Ammoniak. $C_8H_{11}O_5 \cdot CO \cdot NH_2$ (195.04). Ber. 8.72%.

Beim Kochen mit Barytwasser entsteht galaktonsaures Barium; es wird, wie oben beim cellobiosauren Calcium beschrieben, in galaktonsaures Calcium überführt. Die Krystalle werden zunächst aus wäbr. Alkohol, dann aus heißem Wasser umgelöst.

$[C_8H_{11}O_5 \cdot CO_2]_2Ca$ (432.09). Ber. Ca 9.3. Gef. Ca 9.2.

Heptaacetyl-cellobiosido-1-nitril (III).

In einem Rundkolben mit Rückflußkühler und Rührer werden 35 g Acetobromcellobiose, 7.5 g Silbercyanid und 160 ccm trocknes Xylol im Ölbad bis zum Sieden erhitzt und die Reaktion in 1½ Stdn. unter starkem Rühren zu Ende geführt. Das Filtrat wird mit Kohle geklärt, dann in kleinen Portionen 120 ccm Benzin (Sdp. 80—100°) zugesetzt. Zunächst fällt ein Öl, das beim Reiben langsam erstarrt. Am folgenden Tage wird die Substanz abgesaugt und bei Zimmertemperatur getrocknet. Erhalten 20 g Rohprodukt, das 2-mal aus je 50 ccm heißem Alkohol umgelöst wird. Ausb. 8 g farblose Nadeln vom Schmp. 172.5°. Sie sind leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwer löslich in Alkohol, so gut wie unlöslich in Wasser.

$[\alpha]_D^{20}$: $-0.19^\circ \times 10/0.3040 = -6.25^\circ$ in Chloroform.

Stickstoffbestimmung: I. (Kjeldahl) 0.2366 g Sbst.: 3.70 ccm n_{10} -HCl; II. Durch direkte Destillation der in 1 ccm Alkohol mit Natronlauge verseiften Substanz mit 200 ccm Wasser und 10 ccm 33-proz. Natronlauge: 0.1980 g Sbst.: 2.99 ccm n_{10} -HCl.

$C_{27}H_{38}O_{17}N$ (645.29). Ber. N 2.17. Gef. I. N 2.19, II. N 2.12.

Nitrilbestimmung: I. 0.2548 g Sbst. werden mit 10 ccm Silbernitratlösung (0.4 g $AgNO_3$ + 1 ccm Wasser + 9 ccm Alkohol) ½ Stde. am Rückflußkühler gekocht, das ausgefallene Cyansilber im Goochtiiegel gesammelt und bei 105° getrocknet; erhalten 0.0490 g $AgCN$. II. 0.2740 g Sbst.: 0.0552 g $AgCN$.

Ber. CN 4.02. Gef. I. CN 3.74, II. CN 3.92.

Überführung in β -Oktaacetyl-cellobiose: 2 g des Nitrils werden mit 1.5 g Silberacetat und 6 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt und in 20 ccm Wasser gegossen. Nach Zusatz von Chloroform wird das Ganze von den Silbersalzen abgesaugt, die Chloroformschicht abgetrennt, die wäßrige Lösung noch 2-mal mit Chloroform ausgeschüttelt, die vereinigten Chloroformlösungen mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit Alkohol noch 2-mal verdampft und aus 25 ccm heißem Alkohol umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 194°. Literaturangabe 192¹²⁾.

$[\alpha]_D^{20}$: $-0.13^\circ \times 10/0.1034 = -12.58^\circ$ in Chloroform.

Literaturangabe: $[\alpha]_D^{20}$: -14.11° in Chloroform¹³⁾.

¹¹⁾ Kohn, Monatsh. Chem. 16, 333 [1895].

¹²⁾ H. Ost u. G. Knoth, Papierfabrikant Beibl. 3, 25 [1922] (C. 1922 III, 127).

¹³⁾ D. H. Brauns, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 2776 [1926] (C. 1927 I, 419).

Cellobiosido-1-carbonsaures Calcium.

5 g feingepulvertes Nitril werden mit 20 g umkrystallisiertem Bariumhydroxyd und 150 ccm Wasser im Kjeldahl-Apparat solange gekocht, bis das Ammoniak, durch Titration bestimmt, den theoretischen Wert erreicht hat. Nach Abkühlen wird das Barium quantitativ mit Schwefelsäure gefällt, das Filtrat mit Kohle geklärt und unter vermindertem Druck zum dicken Sirup verdampft, dann in Alkohol gelöst, wiederum verdampft und diese Operation noch 5-mal wiederholt, um die letzten Reste der Essigsäure zu entfernen; der Rückstand wird in 15 ccm Wasser gelöst und am Rückflußkühler mit 1.5 g Calciumcarbonat 1 Stde. gekocht. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck verdampft und mit Alkohol entwässert. Durch Behandeln mit absol. Alkohol erhält man ein farbloses Pulver, das im Vak.-Exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet wird. Ausb. 1.75 g.

Calciumbestimmungen: I. 0.1924 g Sbst. werden in Wasser gelöst, nach Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak wird aufgeköcht und mit Ammoniumoxalatlösung gefällt. Der Niederschlag wird mit heißem Wasser gewaschen, mit Wasser und verd. Schwefelsäure in einen Kolben übergeführt, 20 ccm verd. Schwefelsäure (1:1) zugesetzt, mit heißem Wasser verdünnt und mit n_{10} -KMnO₄ titriert. Verbrauch an n_{10} -KMnO₄: 6.56 ccm. II. 0.2040 g Sbst.: 6.86 ccm n_{10} -KMnO₄.

C₂₈H₄₄O₂₂Ca (780.44). Ber. Ca 5.14. Gef. I. Ca 6.83, II. Ca 6.74.

Die Substanz enthält demnach noch Calciumacetat.

Reduktionsvermögen: Vor der Hydrolyse: 0. Nach 2-stdg. Hydrolyse mit 5-proz. Salzsäure: 0.0738 g; 9.53 ccm n_{10} -KMnO₄, 0.0311 g Glucose = 42.14% (Glucose = 100). Ber. Reduktionsvermögen: 46.13%.

Nach dem Reduktionsvermögen enthält die Substanz 91% cellobiosido-1-carbonsaures Calcium. Wenn der Rest von 9% als Calciumacetat eingesetzt wird, ist der berechnete Calciumwert 6.94% und stimmt mit den Calciumbestimmungen überein.

Heptaacetyl-cellobiosido-1-carbonsäureamid.

10 g Heptaacetyl-cellobiosido-1-nitril werden in 11 ccm Essigsäure gelöst, 11 ccm Bromwasserstoff-Eisessig zugesetzt, 4 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt, in Eiswasser gegossen und 3-mal mit je 15 ccm Chloroform extrahiert. Die vereinigten, säurefrei gewaschenen Chloroformlösungen werden mit Chlorcalcium getrocknet, unter vermindertem Druck verdampft, der Rückstand mit absol. Alkohol mehrmals verdampft und 2-mal aus je 25 ccm heißem Alkohol umkrystallisiert. Ausb. 5.5 g farblose Krystalle vom Schmp. 189°. Misch-Schmp. mit dem Ausgangsmaterial 160—181°.

$[\alpha]_D^{19}$: +0.01° × 10/0.1200 = +0.84° in Chloroform.

0.2172 g Sbst.: 3.29 ccm n_{10} -HCl (Kjeldahl).

C₂₇H₃₇O₁₆N (663.31). Ber. N 2.11. Gef. N 2.12.

Heptaacetyl-cellobiosido-1-carbonsäurethioamid.

1 g feingepulvertes Heptaacetyl-cellobiosido-1-nitril wird in 20 ccm absol. Alkohol, die 2.25 g trocknes Ammoniak enthalten, am Rückflußkühler bei 70° gelöst. Bei derselben Temperatur wird 1 Stde. lang getrockneter Schwefelwasserstoff durch das Reaktionsgemisch geleitet. Das Filtrat scheidet nach einigen Stunden gelbliche Krystalle ab, die abgesaugt

und 2-mal aus heißem Alkohol umkrystallisiert werden. Ausb. 0.75 g farblose Nadeln mit gelblichem Stich vom Schmp. 188—189°, Misch-Schmp. mit dem Ausgangsmaterial 160—170°. Misch-Schmp mit Heptaacetyl-cellobiosido-1-carbonsäureamid 180—184°.

$[\alpha]_D^{25}$: 0° in Chloroform.

0.1596 g Sbst.: 2.20 ccm n_{10}^D -HCl (Kjeldahl). — 0.2007 g Sbst.: 0.0662 g BaSO₄.
0.2012 g Sbst.: 0.0688 g BaSO₄ (durch Oxydation mit Brom).

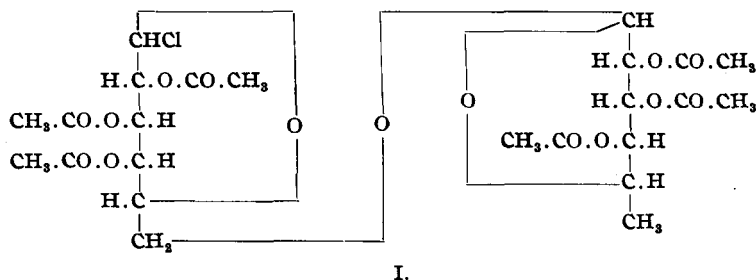
C₂₇H₃₇O₁₇SN (679.37). Ber. N 2.06, S 4.72. Gef. N 1.93, 2.15, S 4.53, 4.70.

124. Géza Zemplén, Árpád Gerecs und Hedwig Flesch: Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Acetohalogen-Zucker, XI. Mit- teil.¹⁾: Synthese einiger Derivate der β -1-*l*-rhamnosido-6-*d*-galaktose.

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

(Eingegangen am 18. März 1938.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde gezeigt, daß Acetobrom-*l*-rhamnose¹⁾ in Benzol-Lösung in Gegenwart von Quecksilberacetat mit 1-Chlor-2.3.4-triacetyl-glucose leicht und mit guter Ausbeute die α -Acetochlor-rutinosose liefert. Auf demselben Wege wurde jetzt versucht, Acetobrom-*l*-rhamnose mit 1-Chlor-2.3.4-triacetyl-*d*-galaktose zu kuppeln. Letztere Verbindung wurde aus 2.3.4-Triacetyl-galaktosan²⁾ mit Hilfe von Titan-tetrachlorid³⁾ gewonnen. Die Kupplung gelang und führte zu dem erwarteten α -1-Chlor- β -6-*l*-rhamnosido-*d*-galaktose-[1.5]-hexaacetat (I).



Der Chlorkörper tauscht in Gegenwart von Silberacetat in Methanol-Lösung das Chlor gegen Methoxyl aus, wobei β -1-Methyl- β -6-*l*-rhamnosido-*d*-galaktose-[1.5]-hexaacetat entsteht (I., statt Cl: OCH₃). Durch Vergleich der letzteren Substanz mit β -1-Methyl-robinobiose-hexaacetat⁴⁾ konnte der Beweis erbracht werden, daß aus dem β -1-Methyl-robinobiose-hexaacetat eine Krystallfraktion isoliert werden kann, die mit dem synthetischen Präparat identisch ist.

¹⁾ IX. Mitteil.: B. 67, 2049 [1934].

²⁾ F. Micheel, B. 62, 687 [1929].

³⁾ G. Zemplén u. Z. Csürös, B. 62, 993 [1929].

⁴⁾ G. Zemplén u. Á. Gerecs, B. 63, 2054 [1935].