

Tetrahydro-gentiopikrin: 1 g Gentiopikrin wird in 40 ccm Essigester gelöst und mit Pd-Tierkohle hydriert, wobei innerhalb von 10 bis 15 Min. 120 ccm Wasserstoff (für 2 Moll. ber. 128 ccm) absorbiert werden. Dann filtriert man vom Katalysator ab und dampft bei 50° Badtemperatur i. Vak. zur Trockne. Dabei entsteht ein schlecht kristallisierendes Öl, aus dem sich durch häufiges Umlösen aus Essigester farblose Kristalle vom Schmp. 191° bilden; Ausb. 80 mg. Das Produkt schmeckt stark bitter, ist in Wasser und in Alkohol löslich, und in Äther, Chloroform und Petroläther unlöslich. $\alpha_D -75.1^\circ$ (in Alkohol).

$C_{16}H_{24}O_9$ (360.4) Ber. C 53.33 H 6.66 Gef. C 53.51 H 6.40

Ozonisation des Tetrahydro-gentiopikrins: 5 g Tetrahydro-gentiopikrin werden in 40 ccm Wasser gelöst und bei +5° 5 Stdn. in einem 10% Ozon enthaltenden Sauerstoffstrom ozonisiert. Anschließend bringt man mit Natronlauge auf p_H 8 und läßt 1 Stde. stehen. Nach dem Ansäuern wird die Lösung erschöpfend mit Äther extrahiert, wobei etwa 1 $\frac{1}{2}$ g eines sehr stechend riechenden Öles zurückbleiben. Bei der Destillation läßt sich zunächst eine Fraktion gewinnen, die aus reiner Ameisensäure besteht. Weiter erhält man eine Fraktion, die bei 170° siedet. Da sie gegen Wasser neutral reagiert, und sich aus alkalischem Medium mit Äther nicht ausschütteln läßt, ist es möglich, daß diese Substanz ein Lacton darstellt. Sie wurde nun bei 100° in alkal. Medium mit Permanganat oxydiert, bis keine Umsetzung mehr erfolgte, vom Mangandioxydhydrat abfiltriert, die Lösung mit Salzsäure angesäuert, und wieder mit Äther erschöpfend ausgeschüttelt. Die erhaltene Fraktion riecht stark nach Buttersäure, und nach Umsetzung mit Toluidin ließen sich 10 mg des Toluidids der Isobuttersäure isolieren. Die Substanz gab mit authent. Material keine Erniedrigung im Misch-Schmelzpunkt.

Papierchromatographie des Gentiopikrins: Man löst 5 mg Gentiopikrin in 1 ccm Methanol und trägt von dieser Lösung 1 Tropfen, entspr. etwa 20–50 γ , auf ein Papier von Schleicher & Schüll, Nr. 2043a, auf. Anschließend entwickelt man mit wassergesätt. Butanol. Nach dem Laufenlassen über Nacht (Laufstrecke = 30 bis 35 cm) wird an der Luft getrocknet und mit einer Lösung von Tetrazoliumchlorid besprüht, die folgendermaßen bereitet war: man mischt gleiche Teile einer 0.2-proz. Triphenyltetrazoliumchlorid-Lösung (wassergesätt. Butanol) und 2 n methanol. Kalilauge. Erhitzt man jetzt das so besprühte Papier in wasserdampfgesättigter Atmosphäre bei etwa 80°, so zeigt sich das Gentiopikrin als dunkelroter Fleck. R_F -Wert = 0.39. Der Fleck läßt sich nach Extraktion (10 Min.) mit 3% Chlorwasserstoff enthaltendem Pyridin ablösen, und dann im Beckman-Spektrophotometer bei 490 $m\mu$ photometrieren. Wichtig ist dabei das Konstanthalten der Entwicklungstemperatur und Zeit. Nach etwa 20 Min. Erhitzen bei 80° ist aber das Maximum der Farbbildung erreicht und man erhält bei einiger Übung Werte mit einer Genauigkeit von $\pm 3\%$.

83. Hellmut Bredereck, Helmut Dürr und Klaus Ruck: Chromatographische Trennungen acetylierter Mono- und Disaccharide

[Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart]

(Eingegangen am 12. Februar 1954)

Es wird eine Reihe von Modelltrennungen acetylierter Mono- und Disaccharide durch chromatographische Adsorptionsanalyse, ferner eine Acetylspaltung durch Aluminiumoxyd am Lactolhydroxyl bei Pentaacetylmonosen beschrieben.

Bei der Kondensation acetylierter bzw. methylierter Monosaccharide bilden sich mehrere α - β -isomere Mono- und Disaccharide, deren Isolierung nach den Methoden der klassischen Chemie nur bis zu einem gewissen Grad möglich

ist. Wir haben daher die chromatographische Trennungsmethode, im Rahmen unserer Arbeiten über die Synthese nichtreduzierender Disaccharide¹⁾, herangezogen.

Von den bisher angewendeten Verfahren kamen für unsere Zwecke das UV-Chromatogramm²⁾ und die Filtratmethode³⁾ in Betracht.

Um die Anwendungsmöglichkeit des UV-Chromatogramms für acetylierte Zucker zu prüfen, haben wir verschiedene Säulen präpariert, die erste mit Aluminiumoxyd/3-Oxypyren-trisulfonsäure-(5.8.10), die zweite mit Aluminiumoxyd-Leuchtfarbe und die dritte mit Kieselsäure-Berberin.

Es wurden folgende Zuckerderivate einzeln geprüft: α - und β -Pentaacetyl-glucose, β -Pentaacetyl-galaktose, Keto-pentaacetyl-fructose und Pentaacetyl-fructopyranose. Sowohl unter der Analysenquarzlampe, als auch unter dem Monochromator war keinerlei Fluoreszenzschwächung bzw. -löschung festzustellen. Damit schied das UV-Chromatogramm für unsere Arbeiten aus.

Wir haben daraufhin für unsere nachstehend aufgeführten Trennungen die Filtratmethode³⁾, die ursprünglich darin bestand, daß die stärker adsorbierte Komponente in der Säule verblieb, während der schwächer adsorbierte Anteil in das Filtrat ging, zur fraktionierten Chromatographie entwickelt. Unsere chromatographischen Arbeiten befassen sich mit Trennungen von α - β -isomeren Monosaccharid-acetaten, Mono- und Disaccharid-acetaten, isomeren Disaccharid-oktaacetaten und einer Abspaltung des Acetylrestes am Lactolhydroxyl durch Aluminiumoxyd.

Als Beispiele der Trennung α - β -isomerer Monosaccharid-acetate haben wir die Trennung eines Gemisches von α - und β -Pentaacetyl-glucose und α - und β -1.3.4.6-Tetraacetyl-fructofuranose untersucht.

Die vollständige Trennung von α - und β -Pentaacetyl-glucose gelang an einer Säule mit Kieselsäure und Calciumcarbonat (2:1) mit reinem Chloroform als Eluiermittel nach zweimaligem fraktionierten Chromatographieren.

An der gleichen Säule ließ sich auch eine Trennung der beiden α - β -isomeren Tetraacetyl-fructosen durchführen, von der wir jedoch nicht wissen, ob sie vollständig ist, da die beiden Isomeren nicht bekannt sind. Ein kristallisiertes Produkt wurde hierbei nicht erhalten. Die dem Acetatgemisch trotz Hochvakuumdestillation noch anhaftende schwache Gelbfärbung ermöglichte infolge gleicher Adsorption von Acetat und Färbung die Entwicklung eines sichtbaren Chromatogramms.

Aus den vorstehenden Trennungen geht hervor, daß die α -Form stets schwächer als die β -Form adsorbiert wird. Wir kommen auf diese Eigenschaft auch noch bei den Trennungen isomerer Disaccharid-oktaacetate zurück.

Trennungen von Disaccharid-oktaacetaten und Monosaccharid-pentaacetaten voneinander wurden bereits mehrfach beschrieben. W. H. McNeely, W. W. Binkley und M. L. Wolfrom⁴⁾ trennten an Magnesol nach der Pinselmethode β -Pentaacetyl-glucose von Oktaacetyl-saccharose und β -Pentaacetyl-glucose von β -Oktaacetyl-maltose. An Kieselsäure wurden nach der Filtratmethode³⁾ getrennt: β -Pentaacetyl-glucose von β -Oktaacetyl-cellobiose und β -Pentaacetyl-glucose von Oktaacetyl-gentiobiose.

¹⁾ H. Bredereck, G. Höschele u. K. Ruck, Chem. Ber. 86, 1277 [1953]; H. Bredereck u. E. Hamsch, ebenda 87, 38 [1954].

²⁾ H. Brockmann u. F. Volpers, Chem. Ber. 80, 77 [1947].

³⁾ V. E. Gilbert, F. Smith u. M. Stacey, J. Chem. Soc. [London] 1946, 622.

⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. 67, 527 [1945].

Unsere Trennungen von Disaccharid-oktaacetaten wurden durch fraktionierte Chromatographie durchgeführt. Als Adsorbens wurde in sämtlichen Fällen gewöhnliche Schlämmeide, als Eluiermittel ein Gemisch von Ligroin und Benzol (1:1) verwendet. Auf diese Weise gelang eine glatte Trennung von: α -Pentaacetyl-glucose von Oktaacetyl-saccharose, β -Pentaacetyl-glucose von Oktaacetyl-saccharose, β -Pentaacetyl-galaktose von β -Oktaacetyl-lactose, 2.3.4.6-Tetraacetyl- α -methylglucosid von β -Oktaacetyl-cellobiose, α -Pentaacetyl-glucose von β -Oktaacetyl-cellobiose und β -Pentaacetyl-glucose von β -Oktaacetyl-cellobiose.

Während sich Monosaccharid-acetate von Disaccharid-acetaten durch fraktionierte Hochvakuumdestillation⁵⁾ grundsätzlich trennen lassen, ist eine Trennung zweier Disaccharid-oktaacetate nach diesem Verfahren nicht möglich, da sich die Siedepunkte nicht wesentlich unterscheiden. Daher besitzen die Trennungen zweier isomerer Disaccharid-oktaacetate durch chromatographische Adsorptionsanalyse großes Interesse für Disaccharidsynthesen, die sterisch nicht einheitlich verlaufen.

W. H. McNeely, W. W. Binkley und M. Wolfrom⁴⁾ konnten bereits an Magneson mit einem Gemisch von β -Oktaacetyl-maltose und Oktaacetyl-saccharose, W. W. Binkley und M. Wolfrom⁴⁾ mit einem Gemisch von je 5 mg Oktaacetyl-saccharose und Oktaacetyl-isosaccharose eine derartige Trennung durchführen.

An einer Säule aus Schlämmeide gelang uns die Trennung eines Gemisches von β -Oktaacetyl-cellobiose und β -Oktaacetyl-lactose mit Ligroin/Benzol als Eluiermittel. Die gleiche Trennung konnten wir an Aluminiumoxyd der Aktivitätsstufe II⁷⁾ mit Chloroform und Äthanol als Eluiermittel durchführen. Die Ausbeuten betragen aber nicht mehr als 50%, so daß Aluminiumoxyd für die fraktionierte Chromatographie ausscheidet. Den besten Effekt konnten wir an einer Säule Kieselsäure: Calciumcarbonat (1:1) mit Chloroform als Eluiermittel erreichen. Es gelang so die Trennung von β -Oktaacetyl-cellobiose und β -Oktaacetyl-maltose.

Bei einem Gemisch von α - α - und β - β -Oktaacetyl-trehalose konnten wir mit der gleichen Säule und Benzol/Chloroform und Chloroform als Eluiermittel die α - α -Form im Filtrat anreichern.

Aus den beiden letzten Versuchen geht wieder hervor, daß das α - α -verknüpfte Disaccharid schwächer adsorbiert wird als das β - β -verknüpfte.

Bei dem Versuch einer Trennung der β -Oktaacetyl-cellobiose von α -Pentaacetyl-glucose an Aluminiumoxyd der Aktivitätsstufe II wurde zwar eine Trennung erzielt; während jedoch der Disaccharidanteil kristallisierte, blieb der Monosaccharidanteil sirupös. Bei der leichten Kristallisierbarkeit der Pentaacetyl-glucose war dieses Ergebnis überraschend. Wir haben daher in einem weiteren Versuch 1-Acetyl-2.3.4.6-tetramethyl- α -*d*-glucose in Benzol der Einwirkung von Aluminiumoxyd der Aktivitätsstufe II in einer Säule ausgesetzt. Nach 3tägiger Einwirkung konnte Tetramethyl- α -*d*-glucose in kri-

⁵⁾ H. Bredereck u. G. Hörschle, Chem. Ber. 86, 47 [1953].

⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. 68, 2170 [1946].

⁷⁾ H. Brockmann u. H. Schodder, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 73 [1941].

stalliner Form isoliert werden. Es war also eine Acetylspaltung am Lactolhydroxyl eingetreten.

Versuche mit etwas größeren Mengen Acetylzucker zeigten folgendes Ergebnis: Aus β -Pentaacetyl-glucose wurde in Chloroform durch Aluminiumoxyd das 1-Acetyl zum größten Teil abgespalten, während unter den gleichen Bedingungen α -Pentaacetyl-glucose unverändert blieb. Eine Acetylspaltung aus α -Pentaacetyl-glucose wurde auch bei Verwendung von Aluminiumhydroxyd (Merck) nicht beobachtet. Hingegen erfolgte beim Durchgehen von α -Pentaacetyl-glucose in Chloroform durch eine Aluminiumoxyd-Säule zum erheblichen Teil Acetylspaltung. Somit geht der Abspaltung durch das Aluminiumoxyd eine Adsorption an das Adsorbens voraus.

Beschreibung der Versuche

Adsorbentien

Calciumcarbonat: Gefälltes Calciumcarbonat, p.a. zur Silikatanalyse nach Smith (Merck), wurde vor den Trennungsversuchen 8 Stdn. bei 150° getrocknet.

Kieselsäure: Nach einer von uns modifizierten Vorschrift von A. H. Gordon, A. J. P. Martin und R. L. M. Synge⁸⁾ verdünnte man 1 l Wasserglas mit 6 l Wasser und ließ innerhalb von 1/2 Stde. 500 ccm konz. Salzsäure unter starkem Rühren zutropfen. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, darauf 50 Stdn. in 0.5 n HCl suspendiert, wieder abgesaugt und solange mit dest. Wasser gewaschen, bis das Filtrat mit Silbernitratlösung nur noch eine schwache Trübung gab. Nach mehrmaligem Feststampfen wurde die so isolierte, noch stark wasserhaltige Kieselsäure im Trockenschrank 3 Tage bei 110° getrocknet. Sodann wurde in einer Kugelmühle in 200-g-Portionen gemahlen (2 Stdn. für 200 g) und anschließend durch ein Kupferdrahtnetz (Maschenweite: 0.8 × 0.8 mm) gesiebt.

Schlammkreide: Es wurde gewöhnliche Schlammkreide verwendet, die wie das Calciumcarbonat vorbehandelt wurde.

Aluminiumoxyd: Zur Verwendung kam Aluminiumoxyd, standardisiert nach Brockmann, der Aktivitätsstufe II (Merck).

Lösungsmittel: Die verwendeten Lösungsmittel, Ligroin, Chloroform und Benzol, wurden über Diphosphorpentoxyd bzw. über Natrium getrocknet und destilliert.

Präparation der Säulen: Das Adsorbens wurde zentimeterweise unter vollem Wasserstrahlvakuum festgestampft. Das Filtrat konnte durch fortwährendes Wechseln der Vorlage kontrolliert werden.

Trennung isomerer Monosaccharid-acetate

a) Trennung von α - und β -Pentaacetyl-*d*-glucose: Als Adsorbens diente eine Mischung von Kieselsäure: Calciumcarbonat 1:1. Maße der Säule 20 × 2.2 cm.

100 mg α -*d*-Glucose-pentaacetat, Schmp. 112.5°, $[\alpha]_D^{20}$: +101.5° (Chloroform), und 98 mg β -*d*-Glucose-pentaacetat, Schmp. 133°, $[\alpha]_D^{20}$: +3.8° (Chloroform), wurden in 5 ccm Chloroform gelöst und in die Säule gegeben. Anschließend wurde mit 250 ccm Chloroform eluiert. Es wurden 97 mg aus dem Filtrat erhalten. Nach weiterer Elution mit 50 ccm Chloroform konnten weitere 93 mg isoliert werden.

I. Frakt. 97 mg, Schmp. 107°, $[\alpha]_D^{20}$: +89.0° (Chloroform)

II. Frakt. 93 mg, Schmp. 127°, $[\alpha]_D^{20}$: +24.0° (Chloroform)

Beide Fraktionen wurden nach obiger Vorschrift nochmals getrennt chromatographiert.

Aus Frakt. I: 81 mg, Schmp. 111°, $[\alpha]_D^{20}$: +99.5° (Chloroform)

Aus Frakt. II: 83 mg, Schmp. 132°, $[\alpha]_D^{20}$: +5.2° (Chloroform)

b) Trennungsversuch von α - und β -Tetraacetyl-fructofuranose: 211 mg 1.3.4.6-Tetraacetyl-fructofuranose, $[\alpha]_D^{20}$: +21.8° (Chloroform), wurden in Chloroform an einer Säule Kieselsäure: Calciumcarbonat (1:1) (20 × 2.2 cm) chromatographiert. Es bil-

⁸⁾ Biochem. J. 37, 86 [1943].

deten sich zwei schwach gelb gefärbte Ringe aus, die fraktioniert eluiert wurden. Dazu wurde zunächst ein Benzol/Chloroform-Gemisch (1:1) (170 ccm), darauf mehrfach Chloroform (je 60–80 ccm) verwendet.

1. Zone: 103 mg, $[\alpha]_D^{20}$: +28.4° (Chloroform)

2. Zone: 82 mg, $[\alpha]_D^{20}$: +13.7° (Chloroform)

Trennung von Mono- und Disaccharid-acetaten (Beispiel: Trennung von 2.3.4.6-Tetraacetyl- α -methylglucosid von β -Cellobiose-oktaacetat): Als Adsorbens diente Schlammkreide. Maße der Säule: 20×1.3 cm.

104.7 mg 2.3.4.6-Tetraacetyl- α -methylglucosid, Schmp. 100°, und 100.3 mg β -Oktaacetyl-cellobiose, Schmp. 221°, wurden in 20 ccm eines Gemisches Ligroin: Benzol (1:1) gelöst und in die Säule gegeben. Nach Elution mit 25 ccm desselben Gemisches wurde die erste Fraktion, nach weiterer Elution mit 50 ccm desselben Gemisches die zweite Fraktion erhalten.

1. Frakt.: 100 mg, Schmp. 99° 2. Frakt.: 98 mg, Schmp. 221°

Die isolierten Fraktionen ergaben mit den Ausgangsprodukten keine Schmelzpunktsniedrigung.

Die weiteren Trennungen zeigt Tafel I.

Tafel I. Trennungen von Mono- und Disaccharid-acetaten an Schlammkreide

Eingesetzt		Isoliert	
		1. Frakt.	2. Frakt.
mg Schmp.	α -Pentaacetyl-glucose	Oktaacetyl-saccharose	
	97.4 112.5°	103 86°	87 112°
mg Schmp.	β -Pentaacetyl-glucose	Oktaacetyl-saccharose	
	95.5 128°	112.4 86°	80 124°
mg Schmp.	β -Pentaacetyl-galaktose	β -Oktaacetyl-lactose	
	103 142°	104 86°	101 140°
mg Schmp.	α -Pentaacetyl-glucose	β -Oktaacetyl-cellobiose	
	98 112.5°	100 221°	90 111°
mg Schmp.	β -Pentaacetyl-glucose	β -Oktaacetyl-cellobiose	
	101 132°	104 221°	97 130°
			109.7 78°
			86°
			218°
			218°

Trennung isomerer Disaccharid-oktaacetate (Beispiel: Trennung β -Oktaacetyl-maltose von β -Oktaacetyl-cellobiose): Als Adsorbens diente ein Gemisch von Kieselsäure und Calciumcarbonat (1:1). Maße der Säule: 23×1.1 cm.

96 mg β -Maltose-oktaacetat, Schmp. 159°, und 102 mg β -Cellobiose-oktaacetat, Schmp. 221°, wurden in 5 ccm Chloroform gelöst und in die Säule gegeben. Durch Elution mit 43 ccm Chloroform wurde das erste, nach nochmaliger Elution mit weiteren 50 ccm Chloroform das zweite Filtrat erhalten.

1. Frakt.: 93 mg, Schmp. 154° 2. Frakt.: 88 mg, Schmp. 221°

Die isolierten Fraktionen ergaben mit den Ausgangsprodukten keine Schmelzpunktsniedrigung.

Die Trennung von $\alpha\alpha$ - und $\beta\beta$ -Oktaacetyl-trehalose wurde an einer Säule Kieselsäure/Calciumcarbonat (1:1) und Benzol/Chloroform und Chloroform als Eluiermittel versucht.

Eingesetzt:

103 mg α,α -Oktaacetyl-trehalose, Schmp. 100°, $[\alpha]_D^{20}$: +162.0° (Chloroform) und

102 mg β,β -Oktaacetyl-trehalose, Schmp. 189°, $[\alpha]_D^{20}$: -17.6° (Chloroform)

Isoliert:

1. Frakt.: 101 mg, Schmp. 110°, $[\alpha]_D^{20}$: +114.9° (Chloroform)

2. Frakt.: 97.4 mg, Schmp. 170°, $[\alpha]_D^{20}$: + 7.6° (Chloroform)

Abspaltung des Acetylrestes am Lactolhydroxyl durch Aluminiumoxyd: 2 g β -Pentaacetyl-glucose (Schmp. 134°, Ac = 55.1%) wurden in 30 ccm Chloroform gelöst und 30 g Aluminiumoxyd zugegeben. Nach 2-tägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde vom Aluminiumoxyd abfiltriert und mehrere Male mit heißem Chloroform ausgewaschen. Das Chloroform wurde i. Vak. abdestilliert. Der resultierende Sirup kristallisierte aus Äthanol. Schmp. 113–119°, Ac = 51.24%.

1.5 g α -Pentaacetyl-glucose (Schmp. 112.5°, Ac = 55.1%) wurden in 4 ccm eines Gemisches Tetrachlorkohlenstoff: Chloroform (1:1) gelöst und in eine Aluminiumoxyd-Säule (7 cm \times 1.2 cm) gegeben. Anschließend wurden nochmals 3 ccm Chloroform in die Säule gesaugt und das Ganze verschlossen 8 Tage bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Die Säule wurde danach mit 100 ccm heißem Chloroform ausgewaschen, das Chloroform i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand kristallisierte aus Äthanol. Schmp. 99–100°, Ac = 52.29%; Ausb. 0.5 g (33.3% d. Th.).

84. Hellmut Bredereck, Günther Höschele und Toni Heinkel: Über acetylierte Fructose-oxime (Untersuchungen über Fructose-acetate, IV. Mitteil. *)

[Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie der
Technischen Hochschule Stuttgart]
(Eingegangen am 12. Februar 1954)

Durch Acetylierung von Fructoseoxim erhält man zwei isomere Hexaacetyl-fructoseoxime. Für das eine Isomere wurde die Konstitution eines Keto-fructoseoxim-hexaacetats bewiesen.

Während Aldoseoxime im Zusammenhang mit dem Wohlschen Zuckerabbau schon frühzeitig reges Interesse fanden, liegen über Ketoseoxime, deren wichtigster Vertreter das Fructoseoxim ist, nur wenige Untersuchungen vor.

P. Rischbieth¹⁾ versuchte vergeblich, Fructose mit Hydroxylamin-hydrochlorid umzusetzen. A. Wohl²⁾ gelang es dann, Fructoseoxim kristallin darzustellen. B. Helferich³⁾ bewies über das Fructoseoxim die Konstitution der amorphen 1.6-Ditryl-keto-fructose, indem er zeigen konnte, daß deren Umsetzungsprodukt mit Hydroxylamin identisch war mit dem durch Tritylierung von Fructoseoxim erhaltenen Ditryl-fructoseoxim. Dieser Beweisführung lag die Annahme zugrunde, daß das Fructoseoxim sich von der Ketoform ableitet. In einer früheren Mitteilung⁴⁾ haben wir dann gezeigt, daß dem Fructoseoxim tatsächlich die Keto-Form zugrunde liegt. Diese Aussage muß jedoch hinsichtlich der Struktur des kristallisierten Fructoseoxims eine gewisse Einschränkung erfahren.

*) III. Mitteil.: H. Bredereck, G. Höschele u. W. Huber, Chem. Ber. **86**, 1271 [1953].

¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **20**, 2673 [1887].

²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, 993 [1891].

³⁾ J. prakt. Chem. **147**, 60 [1937].

⁴⁾ I. Mitteil.: H. Bredereck, J. Hennig u. H. Zinner, Chem. Ber. **86**, 476 [1953].