

HELMUT ZINNER und KARL WESSELY

Derivate der Zucker-mercaptale, VI ¹⁾

DIE PARTIELLE ACETYLIERUNG DER ALDOSE-MERCAPTALE

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Rostock

(Eingegangen am 31. Dezember 1956)

Pentose- und Hexose-mercaptale werden durch Behandeln mit Acetanhydrid in Pyridin bei tiefer Temperatur partiell zu den 5-Acetyl-pentose- bzw. 6-Acetyl-hexose-mercaptalen verestert. Daraus erhält man durch Abspalten von Mercaptan mit Quecksilber(II)-chlorid und Reinigen über die *p*-Nitrophenylhydrazone 5-Acetyl-pentosen und 6-Acetyl-hexosen.

Eine partielle Acetylierung von Zuckern oder Zuckerderivaten ist bisher noch nicht gelungen²⁾. Nachdem wir die partielle Umsetzung der Aldose-mercaptale mit Benzoyl- und mit *p*-Nitrobenzoylchlorid¹⁾ bearbeitet und dabei die nötigen Erfahrungen gesammelt hatten, nahmen wir auch die partielle Acetylierung der Aldose-mercaptale zu Monoacetyl-aldose-mercaptalen (I) in Angriff. Dabei zeigte es sich, daß die Darstellung der Monoacetate ebenfalls möglich ist.

Hierfür wird 1 Mol. eines Aldose-mercaptals in Pyridin gelöst und unter Kühlen und Rühren langsam mit einer Lösung von 1 Mol. Acetanhydrid in Pyridin versetzt. Es ist sehr wesentlich, daß zu Beginn der Reaktion, wo eine erhebliche Reaktionswärme frei wird, die Temperatur -15° nicht übersteigt, weil bei höheren Temperaturen die größere Reaktionsfähigkeit der endständigen, primären Hydroxylgruppe gegenüber den sekundären Hydroxylgruppen weniger zur Geltung kommt und als Nebenprodukte größere Mengen an Di- und Triacetaten entstehen. Das Arbeiten in sehr verdünnter Lösung wäre für die Bildung der Monoacetate günstig. Gewisse Grenzen sind hier aber dadurch gesetzt, daß größere Mengen von Pyridin die Isolierung der Monoacetate sehr erschweren.

Die gebildeten Monoacetyl-aldose-mercaptale (I) können nicht wie die entsprechend aufgebauten Monobenzoate¹⁾ durch Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser ausgefällt und isoliert werden; denn die Acetate lösen sich in pyridinhaltigem Wasser so gut, daß sie sich darin entweder gar nicht oder nur unvollkommen abscheiden. Sie lassen sich jedoch durch Eingießen des Reaktionsgemisches in eine wäßr. Lösung von Kaliumhydrogensulfat ausfällen; das Pyridin wird dabei chemisch gebunden und ist nicht mehr in der Lage, die Monoacetate in Lösung zu halten.

Die Monoacetyl-pentose-mercaptale fallen auch unter diesen Bedingungen nur unvollkommen aus. Zu ihrer Isolierung verdünnt man daher das Reaktionsgemisch zunächst mit Wasser, extrahiert mehrmals mit Chloroform, schüttelt die vereinigten Extrakte zum Entfernen des Pyridins mit einer wäßr. Lösung von Kaliumhydrogensulfat und trocknet über Natriumsulfat. Dabei kristallisiert meist schon ein Teil der

¹⁾ V. Mitteil.: H. ZINNER, K. WESSELY, W. BOCK, K. RIECKHOFF, F. STRANDT und W. NIMMICH, Chem. Ber. **90**, 500 [1957], vorstehend.

²⁾ J. M. SUGIHRA, Advances Carbohydrate Chem. Vol. **8**, 33 [1953].

nicht umgesetzten Pentose-mercaptale aus. Die im Chloroform gelösten Monoacetate werden dann mit Petroläther ausgefällt, wobei man die erste Fraktion verwirft, die hauptsächlich die als Nebenprodukte gebildeten Di- und Triacetyl-aldose-mercaptale enthält.

Die Darstellung reiner Monoacetyl-aldose-mercaptale ist nur dann möglich, wenn diese zur Kristallisation gebracht werden können. Mehrfaches Umkristallisieren der Rohprodukte ist zur Reinigung notwendig. Die Ausbeuten an reinen Monoacetaten sind daher zum Teil nicht allzu groß, sie betragen je nach Vertreter 21 bis 62% der Theorie.

Von der D-Arabinose und der D-Galaktose konnten wir jeweils eine ganze Reihe von Mercaptal-monoacetaten darstellen, von der D-Glucose und der D-Lyxose ließen sich nur die Dibenzylmercaptal-monoacetate kristallisiert gewinnen. Die Reindarstellung der entsprechenden Derivate von D-Mannose, D-Xylose und D-Ribose gelang uns bisher noch nicht.



Aus den Monoacetyl-aldose-mercaptalen (I) lassen sich nach dem üblichen Verfahren durch Abspalten von Mercaptan mit Quecksilber(II)-chlorid die 5-Acetyl-pentosen (II) bzw. die 6-Acetyl-hexosen (II) darstellen. Schwierigkeiten bereitete uns zunächst die Abtrennung der entstandenen Monoacetyl-aldosen von dem im Überschuß angewandten Quecksilberchlorid. Das von A. R. TODD und Mitarbb.⁴⁾ für die Isolierung der wasserlöslichen 5-Benzoyl-ribose angegebene Trennverfahren, wonach das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff gefällt und die dabei gebildete Salzsäure durch Silbercarbonat neutralisiert wird, versagt hier völlig. Die Monoacetyl-aldosen werden durch diese Operation restlos verseift. Die Abscheidung des Quecksilberchlorides gelingt in befriedigender Weise nach der kürzlich von uns angegebenen Methode¹⁾, indem man die wäbr. Lösung, die die Monoacetyl-aldose und das Quecksilberchlorid enthält, mit einem Anionenaustauscher behandelt. Das Chlor wird dabei quantitativ an den Austauscher gebunden und das Quecksilber als Oxyd niedergeschlagen. Durch Eindampfen des Filtrates gewinnt man dann die rohen, sirupösen Monoacetyl-aldosen. Eine geringe Verseifung findet jedoch auch hierbei statt; die Monoacetate sind mit etwa 10% der freien Aldosen verunreinigt.

Die Reinigung der Acetate gelingt, indem man die Rohprodukte zunächst in die gut kristallisierten *p*-Nitrophenylhydrazone überführt und diese dann wieder durch Erhitzen mit Benzaldehyd und Wasser zu den freien Monoacetyl-aldosen spaltet. Auf diese Weise konnten wir die 5-Acetyl-D-arabinose, 5-Acetyl-D-lyxose und die 6-Acetyl-D-galaktose als sirupöse, aber analysenreine Substanzen gewinnen.

³⁾ Für die Pentose-Derivate beträgt $n=3$, für die Hexose-Derivate $n=4$.

⁴⁾ G. W. KENNER, H. J. RODDA und A. R. TODD, J. chem. Soc. [London] **1949**, 1613.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Darstellung der Monoacetyl-aldose-mercaptale (I)

1. *6-Acetyl-D-galaktose-diäthylmercaptal*: Eine Lösung von 2.86 g (1/100 Mol) *D-Galaktose-diäthylmercaptal*⁵⁾ in 20ccm Pyridin wird in einem Dreihalskolben, der mit Rührer, Thermometer und Tropftrichter versehen ist, unter kräftigem Rühren bei -15° langsam und tropfenweise mit einer Lösung von 0.95ccm *Acetanhydrid* in 5ccm Pyridin versetzt. Dann rührt man noch 6 Stdn. bei -15° , läßt über Nacht bei 0° stehen und gießt anschließend in 250ccm einer 10-proz. Kaliumhydrogensulfatlösung ein. Der dabei ausfallende Sirup kristallisiert nach kurzer Zeit. Das Rohprodukt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und je zweimal aus Aceton und aus Chloroform umkristallisiert. Ausb. 0.8 g (24 % d. Th.), Nadelchen, Schmp. $144-149^{\circ}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{21}$: $+11.0^{\circ}$ ($c = 0.79$, in Methanol).

Die Verbindung ist, wie auch die unten aufgeführten *6-Acetyl-hexose-mercaptale*, sehr gut löslich in Pyridin, gut löslich in Methanol und Äthanol, löslich in Benzol, Chloroform und Butylalkohol, unlöslich in Wasser und Petroläther.

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{S}_2$ (328.4) Ber. C 43.88 H 7.36 Gef. C 43.96 H 7.50

2. *6-Acetyl-D-galaktose-di-n-propylmercaptal*: 3.14 g (1/100 Mol) *D-Galaktose-di-n-propylmercaptal*⁶⁾ werden wie zuvor behandelt. Das Rohprodukt kristallisiert man zunächst zweimal aus einem Gemisch von Äthanol und Wasser und dann zweimal aus Chloroform um. Ausb. 0.9 g (25 % d. Th.), Nadelchen, Schmp. $145-148^{\circ}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{19}$: $+11.5^{\circ}$ ($c = 2.21$, in Methanol).

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{S}_2$ (356.5) Ber. C 47.16 H 7.92 Gef. C 47.49 H 7.85

2.3.4.5-*Tetrakis-phenylurethan*: 1.0 g *6-Acetyl-D-galaktose-di-n-propylmercaptal* wird mit 7.0ccm Pyridin und 1.5ccm *Phenylisocyanat* 60 Min. im siedenden Wasserbad erhitzt. Dann dampft man i. Vak. ein und kristallisiert den Rückstand aus einem Gemisch von Pyridin und Methanol um. Ausb. 1.4 g (61 % d. Th.), Kristallpulver, Schmp. $256-259^{\circ}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: -14.8° ($c = 1.83$, in Pyridin).

$\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{S}_2$ (833.0) Ber. C 60.56 H 5.81 N 6.73 Gef. C 60.59 H 6.06 N 6.92

3. *6-Acetyl-D-galaktose-diisopropylmercaptal*: Das wie unter 1. aus 3.14 g *D-Galaktose-diisopropylmercaptal*⁷⁾ gewonnene Rohprodukt wird dreimal aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther umkristallisiert. Ausb. 1.0 g (28 % d. Th.), Nadeln, Schmp. $123-126^{\circ}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{18}$: $+21.9^{\circ}$ ($c = 2.02$, in Methanol).

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{S}_2$ (356.5) Ber. C 47.16 H 7.92 Gef. C 47.49 H 7.65

4. *6-Acetyl-D-galaktose-di-n-butylmercaptal*: 3.42 g (1/100 Mol) *D-Galaktose-di-n-butylmercaptal*⁸⁾ werden wie üblich behandelt; das Rohprodukt wird erst zweimal aus einem Gemisch von Äthanol und Wasser, dann aus Chloroform umkristallisiert. Ausb. 0.8 g (21 % d. Th.), Schmp. $132-137^{\circ}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{18}$: $+11.1^{\circ}$ ($c = 3.06$, in Methanol).

$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{S}_2$ (384.5) Ber. C 49.97 H 8.39 Gef. C 50.17 H 8.15

5. *6-Acetyl-D-galaktose-diisobutylmercaptal*: Aus 3.42 g *D-Galaktose-diisobutylmercaptal*⁷⁾ erhält man, wie unter 1. beschrieben, nach Umkristallisieren des Rohproduktes aus einem Gemisch von Chloroform und etwas Butylalkohol 0.9 g (23 % d. Th.) Nadelchen vom Schmp. $137-140.5^{\circ}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{18}$: $+8.5^{\circ}$ ($c = 2.18$, in Methanol).

$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{S}_2$ (384.5) Ber. C 49.97 H 8.39 Gef. C 50.08 H 8.20

5) M. L. WOLFROM, J. Amer. chem. Soc. **52**, 2464 [1930].

6) Y. MAEDA und Y. UYEDA, Bull. chem. Soc. Japan **1**, 181 [1926].

7) H. ZINNER, Chem. Ber. **84**, 780 [1951].

8) Y. UYEDA und Y. KAMON, Bull. chem. Soc. Japan **1**, 179 [1926].

6. *6-Acetyl-D-glucose-dibenzylmercaptal*: 4.10 g (1/100 Mol) *D-Glucose-dibenzylmercaptal*⁹⁾ ergeben wie üblich, nach Umkristallisieren des Rohproduktes aus einem Gemisch von Butylalkohol, Benzol und Petroläther (1:2:3), 1.1 g (24% d. Th.) Nadelchen vom Schmp. 137–141°, $[\alpha]_D^{21}$: -20.7° ($c=2.44$, in Pyridin).

$C_{22}H_{28}O_6S_2$ (452.6) Ber. C 58.37 H 6.24 Gef. C 58.29 H 6.19

7. *5-Acetyl-D-lyxose-dibenzylmercaptal*: 3.80 g (1/100 Mol) *D-Lyxose-dibenzylmercaptal*¹⁰⁾ werden zunächst wie unter 1. acetyliert. Das Reaktionsgemisch gießt man dann jedoch in 200ccm Eiswasser, extrahiert zweimal mit je 40ccm Chloroform, wäscht die Chloroformschicht mit wäßr. Lösungen von Kaliumhydrogensulfat und Natriumhydrogencarbonat und schließlich mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und dampft zu einem Sirup ein. Dieser wird in 10ccm heißem Benzol gelöst, die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Benzin (Sdp. 120°) versetzt. Beim Stehenlassen scheiden sich feine Nadeln ab, die dann noch zweimal aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther (Sdp. 70–80°) umkristallisiert werden. Ausb. 2.6 g (62% d. Th.), Nadelchen, Schmp. 90–92°, $[\alpha]_D^{22}$: $+99.0^\circ$ ($c=2.38$, in Chloroform).

Die Verbindung ist, wie auch die folgend aufgeführten 5-Acetyl-pentose-mercaptale, sehr gut löslich in Pyridin, Aceton und Dioxan, gut löslich in Chloroform, Methanol und Äthanol, löslich in Benzol und Butylalkohol, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Benzin.

$C_{21}H_{26}O_5S_2$ (422.5) Ber. C 59.69 H 6.20 Gef. C 60.05 H 6.29

2.3.4-*Tris-phenylurethan*: 2.1 g *5-Acetyl-D-lyxose-dibenzylmercaptal* werden mit 10ccm Pyridin und 2.0ccm Phenylisocyanat 60 Min. auf 100° erhitzt. Der nach dem Eindampfen i. Vak. zurückbleibende Sirup kristallisiert beim Verreiben mit 15ccm Methanol. Das Rohprodukt wird aus einem Gemisch von Dioxan und Propylalkohol umkristallisiert. Ausb. 3.2 g (82% d. Th.), Nadelchen, Schmp. 226–227°, $[\alpha]_D^{20}$: $+74.4^\circ$ ($c=0.58$, in Pyridin).

$C_{42}H_{41}O_8N_3S_2$ (779.9) Ber. C 64.70 H 5.30 N 5.39 Gef. C 64.53 H 5.19 N 5.54

8. *5-Acetyl-D-arabinose-di-n-propylmercaptal*: 2.84 g *D-Arabinose-di-n-propylmercaptal*¹⁰⁾ werden zunächst behandelt, wie unter 7. beschrieben. Aus der Benzol-Lösung wird das Rohprodukt durch langsame Zugabe von Petroläther ausgefällt, wobei man die erste Fällung verwirft. Nach Umkristallisieren aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther gewinnt man 1.35 g (41% d. Th.) Nadelchen vom Schmp. 70–71°, $[\alpha]_D^{19}$: -7.1° ($c=4.02$, in Methanol).

$C_{13}H_{26}O_5S_2$ (326.4) Ber. C 47.83 H 8.03 Gef. C 47.48 H 7.80

9. *5-Acetyl-D-arabinose-diisopropylmercaptal*: Aus 2.84 g *D-Arabinose-diisopropylmercaptal*¹⁰⁾ gewinnt man, wie unter 8. beschrieben, 1.65 g (51% d. Th.) feine Blättchen vom Schmp. 84–86°, $[\alpha]_D^{18}$: -14.5° ($c=1.89$, in Methanol).

$C_{13}H_{26}O_5S_2$ (326.4) Ber. C 47.83 H 8.03 Gef. C 48.11 H 8.18

10. *5-Acetyl-D-arabinose-di-n-butylmercaptal*: 3.12 g *D-Arabinose-di-n-butylmercaptal*¹⁰⁾ werden zunächst wie unter 7. behandelt. Der durch Eindampfen des Chloroformextraktes erhaltene Sirup wird dann aber mit Äther ausgezogen. Man filtriert vom nicht gelösten Rückstand ab, dampft den Äther ein und kristallisiert den dabei erhaltenen Rückstand aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther um. Ausb. 1.1 g (31% d. Th.), Nadelchen, Schmp. 81 bis 82°, $[\alpha]_D^{21}$: -6.3° ($c=2.63$, in Methanol).

$C_{15}H_{30}O_5S_2$ (354.5) Ber. C 50.81 H 8.53 Gef. C 50.99 H 8.32

11. *5-Acetyl-D-arabinose-diisobutylmercaptal*: Aus 3.12 g *D-Arabinose-diisobutylmercaptal*¹⁰⁾ erhält man wie unter 8. 1.35 g (38% d. Th.) Nadeln aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther, Schmp. 87–90°, $[\alpha]_D^{17}$: -6.5° ($c=2.21$, in Methanol).

$C_{15}H_{30}O_5S_2$ (354.5) Ber. C 50.81 H 8.53 Gef. C 50.77 H 8.29

⁹⁾ E. PACSU, Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 849 [1924].

¹⁰⁾ H. ZINNER, H. BRANDNER und G. REMBARZ, Chem. Ber. 89, 800 [1956].

12. *5-Acetyl-D-arabinose-dibenzylmercaptal*: Aus 3.80 g *D-Arabinose-dibenzylmercaptal*¹⁰⁾ gewinnt man wie unter 8. 1.4 g (33% d. Th.) Nadelchen vom Schmp. 91–92°, $[\alpha]_D^{19}$: +4.8° ($c = 1.8$, in Methanol). $C_{21}H_{26}O_5S_2$ (422.5) Ber. C 59.69 H 6.20 Gef. C 59.62 H 6.03

Darstellung der Monoacetyl-aldosen (II)

1. *5-Acetyl-D-arabinose*: 3.26 g *5-Acetyl-D-arabinose-di-n-propylmercaptal* (oder 1/100 Mol eines anderen *5-Acetyl-D-arabinose-mercaptals*) werden mit 60ccm Aceton, 6ccm Wasser, 8.0 g gelbem Quecksilberoxyd und 6.0 g Quecksilber(II)-chlorid 2 Stdn. bei 20°, 2 Stdn. bei 30° und 2 Stdn. bei 40° gerührt. Dann filtriert man die festen Bestandteile ab, wäscht mit Wasser nach, engt die vereinigten Filtrate bei Gegenwart von 1.0 g Quecksilberoxyd i. Vak. ein und extrahiert den Rückstand dreimal mit je 15ccm heißem Wasser. Die vereinigten, filtrierten Extrakte werden bei 20° 8–10 Min. mit einem Gemisch von 30 g „Wofatit L“¹¹⁾ und 200ccm Wasser gerührt, filtriert und bei einer Badtemp. von 35–40° i. Vak. zu einem Sirup eingeeengt, den man über Diphosphorpentoxyd trocknet. Dieses rohe Monoacetat (1.5 g) wird, wie unten beschrieben, in das *p*-Nitrophenylhydrazon (1.2 g) übergeführt, welches dann mit 1.5ccm frisch destilliertem Benzaldehyd und 35ccm Wasser 2 Stdn. im siedenden Wasserbad erhitzt wird. Nach dem Erkalten wird das Benzaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon abgesaugt, das Filtrat viermal mit je 40ccm Äther ausgeschüttelt, die wäbr. Schicht i. Vak. vom Äther befreit, zum Entfärben kurz mit Aktivkohle aufgekocht und dann filtriert. Durch Eindampfen des Filtrates i. Vak. und Trocknen des Rückstandes bei 40° i. Hochvak. über Diphosphorpentoxyd erhält man 0.6 g (31% d. Th.) reine Substanz als farblosen Sirup, $[\alpha]_D^{17}$: –27.9° ($c = 3.00$, in Methanol).

Die Verbindung ist, wie auch die unten aufgeführten Monoacetyl-aldosen, gut löslich in Wasser, Pyridin, Methanol und Äthanol, wenig löslich in Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Benzin.

$C_7H_{12}O_6$ (192.2) Ber. C 43.75 H 6.29 Gef. C 43.75 H 6.58

p-Nitrophenylhydrazon: 1.0 g rohe *5-Acetyl-D-arabinose* wird mit 7ccm Äthanol und 0.8 g *p*-Nitrophenylhydrazin 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Die nach mehrtägigem Stehenlassen im Eisschrank (–4°) auskristallisierte Substanz wird abgesaugt, mit Essigester gewaschen und aus einem Gemisch von Äthanol und Essigester umkristallisiert. Ausb. 0.8 g (47% d. Th.), gelbe Nadeln, Schmp. 189–191°, $[\alpha]_D^{20}$: –23.9° ($c = 0.65$, in Methanol).

$C_{13}H_{17}O_7N_3$ (327.3) Ber. C 47.70 H 5.24 N 12.84 Gef. C 47.89 H 5.22 N 12.54

2. *5-Acetyl-D-lyxose*: 4.22 g (1/100 Mol) *5-Acetyl-D-lyxose-dibenzylmercaptal* werden wie zuvor behandelt. Das Rohprodukt (1.4 g) wird in das *p*-Nitrophenylhydrazon (1.3 g) übergeführt; daraus gewinnt man 0.5 g (26% d. Th.) reine Substanz als farblosen Sirup, $[\alpha]_D^{20}$: +3.7° (nach 4 Min.) → +0.3° (nach 12 Stdn.) ($c = 1.85$, in Methanol).

$C_7H_{12}O_6$ (192.2) Ber. C 43.75 H 6.29 Gef. C 43.72 H 6.54

p-Nitrophenylhydrazon: Man erhält wie unter 1. 0.9 g (53% d. Th.) gelbe Nadeln, Schmp. 164–165°, $[\alpha]_D^{23}$: +89.5° ($c = 3.19$, in Pyridin).

$C_{13}H_{17}O_7N_3$ (327.3) Ber. C 47.70 H 5.24 N 12.84 Gef. C 47.83 H 5.50 N 12.83

3. *6-Acetyl-D-galaktose*: 3.56 g *6-Acetyl-D-galaktose-di-n-propylmercaptal* (oder 1/100 Mol eines anderen *6-Acetyl-galaktose-mercaptals*) werden wie unter 1. behandelt. Dabei gewinnt man 2.0 g Rohprodukt, 1.4 g *p*-Nitrophenylhydrazon und daraus 0.7 g (32% d. Th.) reine *6-Acetyl-D-galaktose* als farblose, glasige Masse, $[\alpha]_D^{20}$: +107.2° (nach 4 Min.) → +115.5° (nach 24 Stdn.) ($c = 1.26$, in Wasser).

$C_8H_{14}O_7$ (222.2) Ber. C 43.24 H 6.35 Gef. C 43.01 H 6.39

p-Nitrophenylhydrazon: Aus 1.1 g roher *6-Acetyl-D-galaktose* gewinnt man wie unter 1. 0.75 g (40% d. Th.) gelbe Blättchen, Schmp. 188–191°, $[\alpha]_D^{17}$: +34.2° ($c = 0.96$, in Pyridin).

$C_{14}H_{19}O_8N_3$ (357.3) Ber. C 47.05 H 5.36 N 11.76 Gef. C 47.26 H 5.38 N 11.76