

viel Gas, und graues Tellur (0.2 g) schied sich aus. Der Kolbeninhalt wurde mit Benzol aufgenommen, filtriert und fraktioniert. Außer Benzol und Glykol (5 g) wurden 2.9 g [β -Hydroxy-äthoxy]-essigsäure-äthylester erhalten, Sdp._{0.08} 68°.

$C_6H_{12}O_4$ (148.2) Ber. C 48.62 H 8.16 Gef. C 48.56 H 7.88

Der Rückstand wog 9.8 g. Ein tellurhaltiges Destillat wurde nicht gefunden.

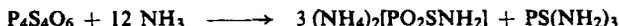
HELMUT BEHRENS und LUDWIG HUBER

Zur Kenntnis des Verhaltens von Nichtmetallchalkogeniden gegenüber flüssigem Ammoniak, VI¹⁾

Das Verhalten von Tetraphosphor-tetrathio-hexoxyd gegenüber flüssigem Ammoniak²⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 20. Januar 1960)

Tetraphosphor-tetrathio-hexoxyd, $P_4S_4O_6$, setzt sich mit flüssigem Ammoniak im Einschlußrohr bei Raumtemperatur gemäß



um. Der Reaktionsmechanismus wird aus der Struktur der $P_4S_4O_6$ -Molekel, aus den mengenmäßigen Anteilen der entstehenden Reaktionskomponenten sowie aus der verbrauchten Ammoniakmenge abgeleitet. Die Reaktion wird mit den entsprechenden Umsetzungen der analog gebauten Verbindungen P_4S_{10} und P_4O_{10} verglichen; die entsprechenden Verbindungen werden charakterisiert und in ihren Eigenschaften beschrieben.

Nachdem die Reaktionen von P_4S_{10} ³⁾ und P_4O_{10} ⁴⁾ mit flüssigem Ammoniak bereits bekannt sind, war es von Interesse, auch das Verhalten von Tetraphosphor-tetrathio-hexoxyd, $P_4S_4O_6$, in diesem Medium näher zu untersuchen, da diese Verbindung dem gleichen Bautyp angehört. Nach Elektronenbeugungsversuchen von A. J. STOSICK⁵⁾ liegen im $P_4S_4O_6$, das aus P_4O_6 mit der entsprechenden Menge Schwefel bei ca. 155°, oder auch durch Erwärmen von P_4O_{10} und P_4S_{10} im Molverhältnis 3:2 dargestellt werden kann, sämtliche sechs Sauerstoffatome in Brückenstellung vor, während die vier Schwefelatome außen an die vier Phosphoratome an-

¹⁾ V. Mitteil.: H. BEHRENS und L. HUBER, Chem. Ber. 93, 921 [1960].

²⁾ Über Teilergebnisse dieser Arbeit wurde anlässlich der Südwestdeutschen Chemie-Dozententagung in Tübingen, April 1959, vorgetragen: H. BEHRENS, K. KINZEL und L. HUBER, Angew. Chem. 71, 375 [1959].

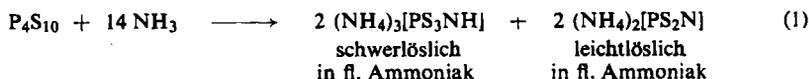
³⁾ A. STOCK und B. HOFFMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 1967 [1906].

⁴⁾ M. BECKE-GOEHRING und J. SAMBETH, Z. anorg. allg. Chem. 297, 287 [1958], und die dort zitierte Literatur.

⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. 61, 1130 [1939].

gelagert sind (siehe Strukturformel S. 1140). Auch das Raman-Spektrum⁶⁾ stimmt hiermit vollkommen überein. Zudem ergibt die Dampfdichtebestimmung ein Molekulargewicht im Sinne der angegebenen Formel⁷⁾.

Nach Untersuchungen von STOCK und HOFFMANN³⁾ setzt sich *Tetraphosphor-decaulfid*, P_4S_{10} , bei Raumtemperatur mit flüssigem Ammoniak unter Bildung von zwei einfach gebauten Verbindungen der Phosphatstufe um;



Wird die Reaktion dagegen unterhalb von -33° , d. h. also *ohne* Druck durchgeführt, so bildet sich nach Versuchen von H. BEHRENS und K. KINZEL⁸⁾ an Stelle der Imidoverbindung $(NH_4)_3[PS_3NH]$ die ammoniakärmere Amidoverbindung $(NH_4)_2[PS_3NH_2]$, was in Gleichung (1) einen Verbrauch von nur 12 NH_3 pro Molekel P_4S_{10} zur Folge hat.

Die Umsetzung von *Tetraphosphor-decaoxyd*, P_4O_{10} , mit flüssigem Ammoniak ist von verschiedenen Autoren untersucht worden, ohne daß es möglich war, Aussagen über den Reaktionsmechanismus im einzelnen zu machen. Erst in neuester Zeit konnten BECKE-GOEHRING und SAMBETH⁴⁾ nachweisen, daß die P_4O_{10} -Molekel vorwiegend unter Bildung von Derivaten der Diphosphorsäure aufgespalten wird. Hierbei werden im günstigsten Falle acht Mole NH_3 /Mol P_4O_{10} verbraucht. Der wesentliche Unterschied in den Reaktionsweisen von P_4S_{10} einerseits und P_4O_{10} andererseits besteht also darin, daß im ersteren Falle sämtliche sechs P—S—P-Bindungen gelöst werden, während im letzteren dagegen von den insgesamt sechs P—O—P-Bindungen nur vier aufgehen.

Kondensiert man nun auf *Tetraphosphor-tetrathio-hexoxyd*, $P_4S_4O_6$, bei -33° Ammoniak, so erhält man zunächst eine klare, farblose Lösung. Erst nach einigem Stehenlassen oder wesentlich schneller beim Erwärmen auf Raumtemperatur bildet sich ein *schwerlöslicher* Niederschlag, der sich als Diammonium-amidothiophosphat, $(NH_4)_2[PO_2SNH_2]$, erweist. Die quantitative Abscheidung dieser Verbindung ist im Einschlußrohr bei Raumtemperatur nach ca. einer Woche mit Sicherheit beendet. Im *löslichen* Anteil befindet sich dagegen eine sauerstofffreie Verbindung, die Phosphor: Schwefel: Stickstoff im Verhältnis 1:1:3 enthält. Sie besteht zum größten Teil aus Thiophosphoryltriämid, $PS(NH_2)_3$, das bereits R. KLEMENT und O. KOCH⁹⁾ sowie M. GOEHRING und K. NIEDENZU¹⁰⁾ aus Thiophosphorylchlorid und gasförmigem bzw. flüssigem Ammoniak gewinnen konnten. Außerdem liegt in der Lösung in geringen Mengen offenbar noch eine Ammoniumverbindung der gleichen Bruttozusammensetzung, nämlich Ammonium-diimidothiometaphosphat, $(NH_4)[PS(NH)_2]$, vor, das wohl sicher polymerisiert ist.

⁶⁾ H. GERDING und H. VAN BREDERODE, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **64**, 183 [1945]; ebenda **67**, 677 [1948].

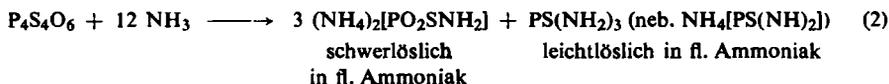
⁷⁾ T. E. THORPE und A. E. H. TUTTON, *J. Amer. chem. Soc.* **59**, 1023 [1891].

⁸⁾ Z. anorg. Chem. **299**, 241 [1959].

⁹⁾ Chem. Ber. **87**, 333 [1954].

¹⁰⁾ Chem. Ber. **89**, 1768 [1956].

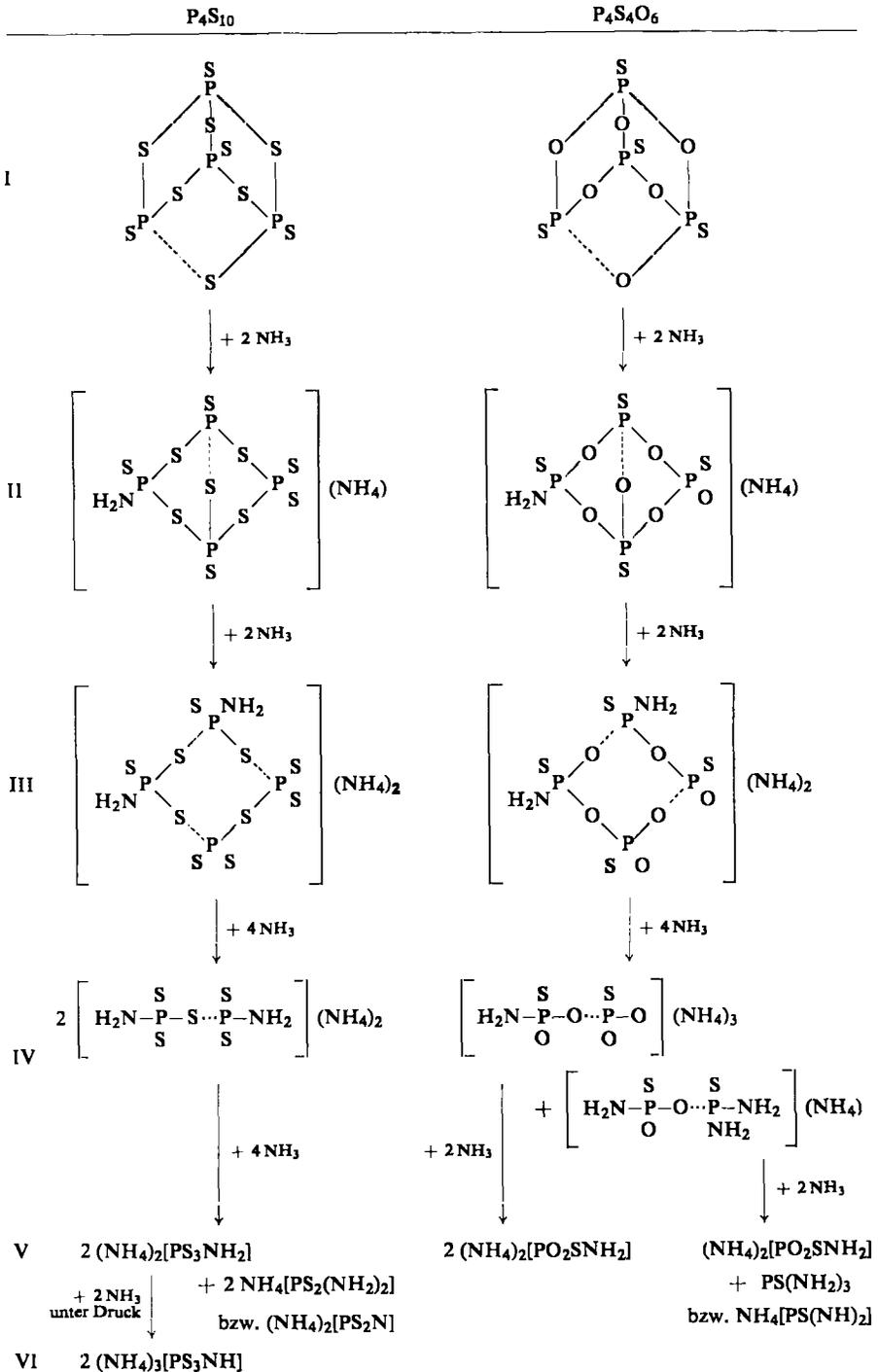
Da für die Umsetzung pro Mol $P_4S_4O_6$ 12 Mole Ammoniak verbraucht werden und nach beendeter Reaktion 75% des Phosphors als $(NH_4)_2[PO_2SNH_2]$ und 25% als $PS(NH_2)_3$ bzw. $NH_4[PS(NH)_2]$ vorliegen, muß die Reaktion gemäß folgender Gleichung vor sich gehen:



Überraschenderweise schließt sich demnach das $P_4S_4O_6$ bei seiner Reaktion mit flüssigem Ammoniak weitestgehend dem Verhalten des P_4S_{10} an, d. h., es werden im Gegensatz zum P_4O_{10} sämtliche sechs P—O—P-Bindungen gelöst. Hieraus folgt, daß für die Stabilität der P—O—P-Bindungen insbesondere auch die Art der sonstigen, an den Phosphoratomen gebundenen Liganden von Einfluß sein muß. Allerdings steht fest, daß beim P_4S_{10} wie beim $P_4S_4O_6$ die Lösung sämtlicher P—S—P- bzw. P—O—P-Bindungen ebenfalls nicht sofort, sondern erst nach längerer Reaktionszeit erfolgt. Kondensiert man nämlich auf die genannten Verbindungen bei -33° Ammoniak, so gehen diese, wie im Falle des $P_4S_4O_6$ bereits erwähnt, völlig in Lösung; nach dem Abdampfen des Lösungsmittels ergibt die Analyse, daß in beiden Fällen dabei nur annähernd 8 Mole Ammoniak pro Mol P_4S_{10} bzw. $P_4S_4O_6$ aufgenommen werden. Der um 6 bzw. 4 Mole gegenüber den vollständigen Umsetzungen geringere Ammoniakverbrauch beweist also eindeutig, daß primär nur eine *partielle Aufspaltung* der P_4S_{10} - bzw. $P_4S_4O_6$ -Molekel stattgefunden haben kann. Denn je weniger Ammoniak verbraucht wird, umso geringer ist naturgemäß die Zahl der aufgegangenen P—S—P- bzw. P—O—P-Bindungen.

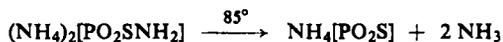
Auf Grund dieser experimentellen Ergebnisse läßt sich die Umsetzung von P_4S_{10} mit flüssigem Ammoniak in der gleichen Weise deuten, wie es von M. BECKE-GOEHRING und J. SAMBETH⁴⁾ für die entsprechende Umsetzung des P_4O_{10} vorgeschlagen wurde. Dabei wird, wie das folgende Schema zeigt, der intermediär angenommene Achtring (III) derart gespalten, daß unter Aufnahme von insgesamt acht Ammoniak-Molekeln aus den beiden Spaltstücken, ebenso wie beim P_4O_{10} , zweimal die gleiche Verbindung entsteht (IV). Während die Reaktion beim P_4O_{10} nun bei dieser Stufe stehen bleibt, werden im Falle des P_4S_{10} auch die letzten P—S—P-Bindungen in den Verbindungen IV aufgespalten, was unter Aufnahme von weiteren vier bzw. sechs NH_3 -Molekeln zur Bildung der in Gleichung (1) angegebenen Verbindungen führt.

Auch beim $P_4S_4O_6$ erfolgt diesem Schema gemäß eine schrittweise Lösung der P—O—P-Bindungen, nur mit dem Unterschied, daß bei der Spaltung des Achttringes (III) zwei *verschiedene* Verbindungen entstehen. Dabei werden entsprechend der Aufnahme von insgesamt acht NH_3 -Molekeln die beiden Ammoniumverbindungen IV, $(NH_4)_3[P_2O_4S_2NH_2]$ und $(NH_4)[P_2O_2S_2(NH_2)_3]$, gebildet, die jeweils zwei Phosphoratom im Anion enthalten. Auch hier kommt es im weiteren Reaktionsverlauf unter erneuter Aufnahme von vier Ammoniak-Molekeln schließlich zur Bildung der einfach gebauten Verbindungen $(NH_4)_2[PO_2SNH_2]$ und $PS(NH_2)_3$ bzw. $NH_4[PS(NH)_2]$, so daß bei der Reaktion von $P_4S_4O_6$ mit flüssigem Ammoniak bei 20° insgesamt zwölf NH_3 -Molekeln verbraucht werden.



EIGENSCHAFTEN DER ENTSTEHENDEN REAKTIONSPRODUKTE

Das bei der Umsetzung von $P_4S_4O_6$ mit flüssigem Ammoniak entstehende *schwerlösliche*, rein weiße Diammonium-amidothiophosphat, $(NH_4)_2[PO_2SNH_2]$, ist an der Luft weitgehend beständig und nicht hygroskopisch. In Wasser löst es sich unter langsamer Hydrolyse, wobei schließlich Ammoniumphosphat entsteht. Beim Erhitzen im Hochvakuum auf 85° bildet sich unter Abgabe von Ammoniak gemäß:



die Metaverbindung $NH_4[PO_2S]$, deren Anion wohl mit Sicherheit eine ringförmige Struktur wie die Tri- bzw. Tetrametaphosphatanionen aufweist. Damit war es möglich, ein Ammonium-*monothio*metaphosphat rein darzustellen, nachdem A. STOKK³⁾ die entsprechende *Dithio*verbindung $NH_4[POS_2]$ durch Erhitzen von $(NH_4)_3[POS_3]$ bei 175° im Schwefelwasserstoffstrom gewinnen konnte. Das leicht wasserlösliche $NH_4[PO_2S]$ nimmt in flüssigem Ammoniak wieder NH_3 auf, wobei die ursprüngliche Orthoverbindung zurückgebildet wird. Bei weiterem Erwärmen im Hochvakuum über 100° gibt sie neben NH_3 reichlich H_2S ab, ohne daß es möglich war, definierte Abbauprodukte zu fassen.

Der Nachweis, daß im *löslichen* Anteil, dessen Analyse sowohl dem Thiophosphoryltriamid $PS(NH_2)_3$ wie auch dem Ammoniumsalz $NH_4[PS(NH)_2]$ entspricht, ein Gemisch dieser zwei Isomeren vorliegt, kann am besten durch Fällungsreaktionen im Ammonosystem erbracht werden. Da Thiophosphoryltriamid ein Nichtelektrolyt ist, können solche naturgemäß nur im Falle der Ammoniumverbindung erwartet werden. Wie diesbezügliche Versuche zeigen, läßt sich auch tatsächlich aus dem ammoniaklöslichen Anteil das $[PS(NH)_2]^\ominus$ -Anion mit komplexen Metallkationen, z. B. $[Ni(NH_3)_4]^{2\oplus}$, im Ammonosystem ausfällen, wobei die Zusammensetzung des entstehenden Fällungsproduktes durchaus für dessen Einwertigkeit spricht. Einen weiteren Hinweis für das gleichzeitige Vorliegen der beiden isomeren Verbindungen erbringt das IR-Spektrum, das einerseits mit dem Spektrum des reinen $PS(NH_2)_3$ weitgehend übereinstimmt, jedoch noch zusätzlich eine NH_4 -Deformationsschwingung aufweist, wie es auf Grund der Anwesenheit des Ammoniumsalzes zu erwarten ist.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, FONDS DER CHEMIE, sind wir für die wertvolle Unterstützung unserer Arbeiten zu besonderem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Die Umsetzung von $P_4S_4O_6$ mit flüssigem Ammoniak*: Eine Probe reines $P_4S_4O_6$, das nach der Vorschrift von T. E. THORPE und A. E. H. TUTTON⁷⁾ durch Umsetzung von P_4O_6 mit elementarem Schwefel im Einschlußrohr bei 160° gewonnen wird — die neuerdings von J. C. PERNERT und J. H. BROWN¹¹⁾ angegebene Darstellungsweise ergibt weniger reine Produkte —, wird unter peinlichstem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in ein starkwandiges Einschlußrohr gebracht, etwa 40–50 ccm über Natrium destilliertes *Ammoniak* aufkondensiert und das Ganze auf Raumtemperatur erwärmt. Aus der zunächst entstehenden vollkommen klaren, farblosen Lösung scheidet sich nach kurzer Zeit eine viskosere Schicht und

¹¹⁾ Chem. Engng. News 27, 2143 [1949].

dann sehr bald in großen Mengen ein kompakter, weißer Niederschlag aus. Nach einigen Stunden, mit Sicherheit nach einer Woche, ist dieser Vorgang quantitativ beendet. Nunmehr wird das Einschlußrohr geöffnet, unter Feuchtigkeitsausschluß das überschüssige Lösungsmittel abgedampft und die pulverisierte Substanz in ein Frittengefäß übergeführt. Durch wiederholtes Behandeln mit flüssigem Ammoniak läßt sich das Produkt in das in diesem Medium schwerlösliche $(NH_4)_2[PO_2SNH_2]$ und ein in diesem Lösungsmittel lösliches Gemisch von $PS(NH_2)_3$ und $NH_4[PS(NH)_2]$ trennen.

2. *Diammonium-amidothiophosphat*, $(NH_4)_2[PO_2SNH_2]$: An der Luft ist die rein weiße Verbindung weitgehend beständig und nicht hygroskopisch. In Wasser, Säuren und Laugen löst sie sich sehr gut, nicht dagegen in flüssigem Ammoniak.

Zur Analyse muß die Verbindung, fein pulverisiert, mehrmals mit flüssigem Ammoniak ausgewaschen werden, um lösliche Verunreinigungen vollständig zu entfernen. Die Beseitigung anhaftenden Ammoniaks erreicht man durch mehrstündiges Behandeln i. Hochvak. Die Analyse erfolgt in der schon früher¹²⁾ angegebenen Weise. Der Wert des Sauerstoffs ist jeweils aus der Differenz zu 100% *errechnet*.

$(NH_4)_2[PO_2SNH_2]$ (147.1) Ber. N 28.56 O 21.75 P 21.06 S 21.79
Gef. N 28.68 O 21.60 P 21.29 S 21.60

3. *Thiophosphoryltriamid*, $PS(NH_2)_3$ ^{9,10)}, und *Ammonium-diimidothiometaphosphat*, $NH_4[PS(NH)_2]$: Die bei der Umsetzung von $P_4S_4O_6$ mit flüssigem Ammoniak anfallende lösliche Komponente enthält neben einem Gemisch von $PS(NH_2)_3$ und $NH_4[PS(NH)_2]$ noch bis zu einem gewissen Grade sauerstoffhaltige Verbindungen ($(NH_4)_2[PO_2SNH_2]$, nicht vollständig umgesetztes $P_4S_4O_6$ sowie geringe Verunreinigungen des Ausgangsproduktes). Durch wiederholtes Behandeln mit flüssigem Ammoniak läßt sich aus dem jeweils am leichtesten löslichen Anteil ein sauerstofffreies Produkt gewinnen, das aus $PS(NH_2)_3$ und $NH_4[PS(NH)_2]$ besteht.

$PS(NH_2)_3$ bzw. $NH_4[PS(NH)_2]$ (111.1) Ber. N 37.82 P 27.88 S 28.86
Gef. N 37.63 P 27.60 S 28.54

Die Trennung dieses Gemisches in die beiden Einzelkomponenten war bisher noch nicht möglich.

Zum Nachweis der *Einwertigkeit* des $[PS(NH)_2]^\ominus$ -Ions wird das Gemisch von $PS(NH_2)_3$ und $NH_4[PS(NH)_2]$ in flüssigem Ammoniak mit einer Lösung von $[Ni(NH_3)_4](SCN)_2$ im gleichen Lösungsmittel umgesetzt. Die Verhältnisanalyse des dabei ausfallenden weißen Niederschlages, der unter Blau- und Grauerfärbung sehr leicht Ammoniak abspaltet, ergibt:

45.6 mg Ni-Dimethylglyoxim	entspr. 9.3 mg Ni
540.4 mg $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$	entspr. 9.3 mg P
76.7 mg $BaSO_4$	entspr. 10.5 mg S
Ni : P : S = 1.00 : 1.90 : 2.08	entspr. $[Ni(NH_3)_4][PS(NH)_2]_2$

Eine mengenmäßige Abschätzung des erhaltenen Fällungsproduktes ergibt, daß etwa 15–20% der eingesetzten Substanz bei der Umsetzung mit $[Ni(NH_3)_4](SCN)_2$ ausgefällt werden.

4. *Bestimmung der bei der Umsetzung des $P_4S_4O_6$ verbrauchten Ammoniak-Menge*: In einem kleinen Schlenk-Rohr wird auf 0.879 g $P_4S_4O_6$ trockenes Ammoniak aufkondensiert und nach erfolgter Auflösung des Produktes das überschüssige Lösungsmittel abgedampft, bevor es zu einer Abscheidung von schwerlöslichem $(NH_4)_2[PO_2SNH_2]$ kommt. Nach 2stdg. Behandeln des Reaktionsproduktes i. Hochvak. bei Raumtemperatur beträgt

¹²⁾ H. BEHRENS und L. HUBER, Chem. Ber. 92, 2256 [1959].

die Gewichtszunahme 0.335 g, was einer Aufnahme von 7.8 Molen $\text{NH}_3/\text{Mol P}_4\text{S}_4\text{O}_6$ entspricht.

Ein mit 1.328 g P_4S_{10} durchgeführter analoger Versuch, bei dem das Lösungsmittel ebenfalls abgedampft wird, bevor es zu einer Ausfällung von schwerlöslichem $(\text{NH}_4)_2[\text{PS}_3\text{NH}_2]$ kommt, ergibt eine Aufnahme von 0.415 g NH_3 , entspr. 8.2 Molen $\text{NH}_3/\text{Mol P}_4\text{S}_{10}$ (bestimmt bei Raumtemperatur).

Zur Bestimmung der bei der *vollständigen Umsetzung* des $\text{P}_4\text{S}_4\text{O}_6$ gemäß Gleichung (2) verbrauchten Ammoniakmenge werden 14.05 g $\text{P}_4\text{S}_4\text{O}_6$ in einem Einschlußrohr mit flüssigem Ammoniak bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Nach Abdampfen des überschüssigen Lösungsmittels und etwa 2stdg. Behandeln der Substanz bei Raumtemperatur i. Hochvak. beträgt die Gewichtszunahme 8.40 g, d. h., bei der Reaktion sind 12.2 Mole $\text{NH}_3/\text{Mol P}_4\text{S}_4\text{O}_6$ umgesetzt worden.

5. *Bestimmung der Mengenverhältnisse von $(\text{NH}_4)_2[\text{PO}_2\text{SNH}_2]$ und $\text{PS}(\text{NH}_2)_3 + \text{NH}_4[\text{PS}(\text{NH})_2]$* : 14.05 g $\text{P}_4\text{S}_4\text{O}_6$ werden im Einschlußrohr mit flüssigem Ammoniak bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht, das Reaktionsprodukt durch Extraktion mit flüssigem Ammoniak in die Komponenten zerlegt und die Mengen ausgewogen. Dabei ergibt sich, daß 17.60 g als $(\text{NH}_4)_2[\text{PO}_2\text{SNH}_2]$ vorliegen, entspr. 78.9% des eingesetzten $\text{P}_4\text{S}_4\text{O}_6$ (ber. 79.9%) und 4.70 g als $\text{PS}(\text{NH}_2)_3 + \text{NH}_4[\text{PS}(\text{NH})_2]$, entspr. 21.1% des eingesetzten $\text{P}_4\text{S}_4\text{O}_6$ (ber. 20.1%).

FRITZ MICHEEL und DIETER BORRMANN

Ein neues Verfahren zur Synthese höherer Saccharide^{*)}

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.)

(Eingegangen am 29. Januar 1960)

Die α -1-Fluor-D-mannose (I) kann bei der Behandlung mit konz. wäßrigem Alkali aus sterischen Gründen kein Anhydrid bilden. Statt dessen reagiert das intermediär gebildete D-Mannosan $\alpha(1.5)\beta(1.2)$ (II) mit α - und β -D-Mannose unter Bildung von α,α - und α,β -1.1-Dimannose (VI und VII), zwei Disacchariden vom Trehaloseotyp. Darüber hinaus bilden sich durch weitere Reaktionen von II mit VI und VII Oligosaccharide verschiedenen Polymerisationsgrades, von denen bisher ein Trisaccharid isoliert wurde.

Das mit W. GRESSER¹⁾ entwickelte Verfahren der Polykondensation von Monosacchariden in Dimethylsulfoxyd unter H-Ionen-Katalyse gestattet es, in Umkehrung der Polysaccharid-Hydrolyse ein polymerhomologes Gemisch von Oligo- und Polysacchariden zu synthetisieren. Die erhaltenen Saccharide sind stark verzweigt²⁾, kön-

^{*)} Teil eines Vortrages, gehalten auf dem Internat. Symposium über Fluorchemie, Birmingham 14. – 17. 7. 1959.

¹⁾ F. MICHEEL und W. GRESSER, Chem. Ber. **91**, 1214 [1958].

²⁾ Es wurden inzwischen nach verbessertem Verfahren (Abdestillieren des gebildeten Wassers mit Benzol) Polysaccharide aus D-Galaktose, D-Mannose, D-Xylose, Maltose, Cellobiose und N-Acetyl-D-glucosamin gewonnen, worüber alsbald berichtet wird; (Diplomarbeiten Universität Münster (Westf.) A. BÖCKMANN, R. PUCHTA, D. MEMPEL); Angew. Chem. **72**, 209 [1960].