

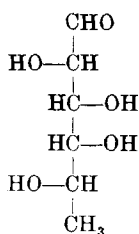
185. *d*- und *l*-Tagato-methylose

von J. Barnett und T. Reichstein.

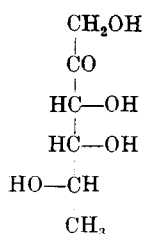
(30. X. 37.)

6-Methyl-aldo-pentosen sind in der Natur weit verbreitet und stellen eine gut untersuchte Gruppe von Kohlehydraten dar. Dagegen ist unseres Wissens bisher kein einziger Vertreter der zugehörigen Ketozucker in reinem Zustand hergestellt worden. Für einige Untersuchungen wurde *d*- und *l*-Tagato-methylose (VIII) und (II) benötigt, deren Synthese hier mitgeteilt wird. Diese Zucker könnten auch als *d*- und *l*-Fuco-ketose, oder Fuculose oder systematisch als *d*- und *l*-Lyxo-6-methyl-2-keto-pentose bezeichnet werden.

Die *l*-Tagato-methylose (II) wurde durch partielle Umlagerung von *l*-Fucose (I) mit Pyridin nach der Methode von *Fischer-Danilow*¹⁾ erhalten. Der Erfolg dieser allgemein anwendbaren Methode hängt



(I) *l*-Fucose



(II) *l*-Tagato-methylose

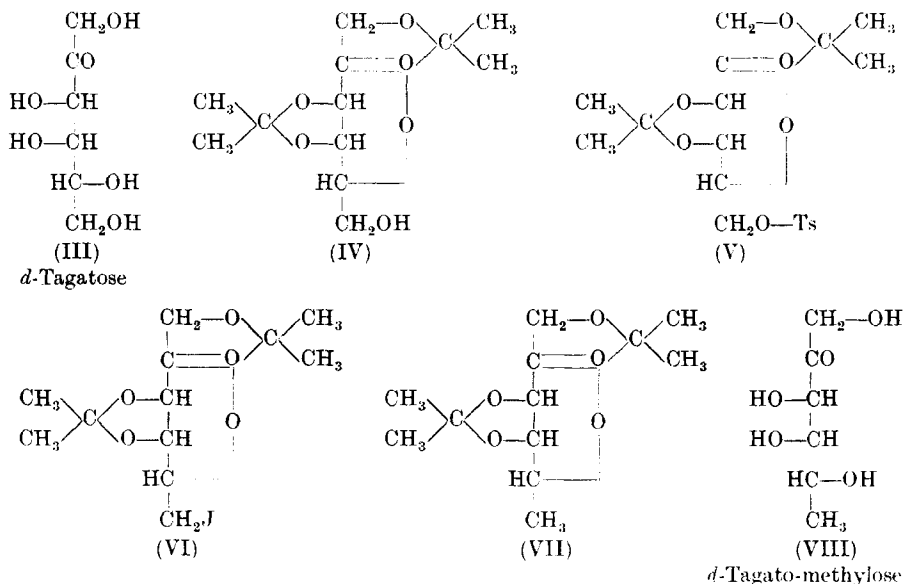
im Einzelfall weitgehend davon ab, ob es gelingt, ein gut krystallisierendes Derivat aufzufinden, das die Isolierung des entstandenen Ketozuckers aus dem Gemisch der Umlagerungsprodukte gestattet. Im Falle der Tagato-methylose hat sich das *o*-Nitro-phenylhydrazin für diesen Zweck wieder ausgezeichnet bewährt. Dieses Reagens scheint für die Isolierung von einfachen Ketozuckern überhaupt besonders geeignet zu sein. Die Ausbeute an reinem Derivat betrug 33—36% der Theorie, wenn man die nach der Umlagerung durch direkte Krystallisation regenerierbare *l*-Fucose berücksichtigt. Durch Spaltung mit Benzaldehyd lässt sich aus dem Derivat der freie Zucker (II) in nahezu theoretischer Ausbeute gewinnen. Er stellt einen farblosen Sirup dar, der bisher nicht krystallisierte. In seinen Eigenschaften ähnelt er den bekannten 2-Keto-pentosen²⁾ und

¹⁾ H. O. L. Fischer, C. Taube, E. Baer, B. **60**, 479 (1927); S. Danilow, E. V. Danilowa, P. Schantorowitsch, B. **63**, 2271 (1930); vgl. O. T. Schmidt, R. Treiber, B. **66**, 1765 (1933); T. Reichstein, W. Bosshard, Helv. **17**, 753 (1934).

²⁾ O. T. Schmidt, R. Treiber, B. **66**, 1765 (1933); T. Reichstein, Helv. **17**, 996 (1934); C. Glatthaar, T. Reichstein, Helv. **18**, 80 (1935).

reduziert insbesondere *Fehling'sche* Lösung langsam schon in der Kälte. Er dreht in Wasser sehr schwach rechts, während das *o*-Nitrophenylhydrazon in Methanol links dreht.

Für die Bereitung der *d*-Form wäre natürlich derselbe Weg ausgehend von *d*-Fucose gangbar gewesen. Da *d*-Fucose jedoch ein nur schwer zugängliches Ausgangsmaterial darstellt, so zogen wir vor, einen anderen Weg zu beschreiten, der zugleich als Bestätigung der angenommenen Konstitution zu betrachten ist.



d-Tagatose (III) wurde in die Diacetonverbindung (IV) übergeführt, deren Konstitution sichergestellt ist¹⁾. Durch Umsetzung mit Toluolsulfochlorid wird daraus das Tosylderivat (V) erhalten, das mit Natriumjodid in die 6-Jod-diaceton-*d*-tagatose (VI) übergeht. Durch katalytische Hydrierung mit *Raney*-Nickel in Methanol in Gegenwart von freier Natronlauge wird das Jod glatt eliminiert und es entsteht die Diaceton-*d*-tagato-methyllose (VII). Durch saure Hydrolyse lassen sich die Acetonreste entfernen, wodurch der freie Zucker (III) erhalten wird. Er zeigt bis auf die entgegengesetzte Drehung identische Eigenschaften wie die *l*-Form. Zur Charakterisierung wurde wieder das *o*-Nitrophenylhydrazon hergestellt. Die *o*-Nitrophenylhydrazone der *d*- und *l*-Form scheinen isomorph zu sein, denn die Mischprobe gibt keine Depression. Ausserdem schmilzt das durch Umkrystallisieren gleicher Mengen *d*- und *l*-Form erhaltene Racemat fast ebenso wie die aktiven Formen und gibt mit diesen

¹⁾ T. Reichstein, W. Bosshard, *Helv.* **17**, 753 (1934).

ebenfalls keine deutliche Schmelzpunktsdepression bei der Mischprobe.

Der oben geschilderte Weg zur Eliminierung des 6-ständigen Hydroxyls ist in analogen Fällen bereits mit Erfolg durchgeführt worden, erstmalig von *Freudenberg* und *Raschig*¹⁾ bei der Überführung von *d*-Galaktose in *d*-Fucose. Diese Autoren benützten für die reduktive Entfernung des Jods Natrium in feuchtem Äther, wobei aber eine ziemlich schlechte Ausbeute erhalten wird. Ein Umweg, nämlich die Abspaltung von Jodwasserstoff und nachträgliche Hydrierung führt zu einem Gemisch von Isomeren²⁾. Die Entfernung auf katalytischem Wege ist daher viel angenehmer, sie entspricht prinzipiell der Methode von *Busch* und *Stöve*³⁾, welche für diesen Zweck Palladium in alkalischem Medium anwenden. Die besonders vorteilhafte Verwendbarkeit von *Raney-Nickel* für diesen Zweck ist von *Levene* und *Compton* beschrieben⁴⁾.

Wir danken der Haco-Gesellschaft, Gümligen, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil.

l-Tagato-methylose (II).

42 g *l*-Fucose⁵⁾ wurden in einem Rundkolben mit aufgeschliffenem Rückflusskühler und Natronkalkverschluss mit 350 cm³ reinem, trockenem Pyridin⁶⁾ 7—8 Stunden im Ölbad gekocht. Die Flüssigkeit soll im Kolben höher stehen als das Ölbad, da sich sonst braune Krusten bilden. Hierauf wurde das Pyridin im Vakuum bei 45° Badtemperatur abdestilliert, unter Vorschaltung eines grossen Kugelkühlers. Der Rückstand wurde mit 50 cm³ destilliertem Wasser vermischt und dieses im Vakuum abdestilliert und dies noch zweimal wiederholt, bis alle Pyridinreste vertrieben waren. Anschliessend wurde im Vakuum gut getrocknet, mit absolutem Alkohol verdünnt und 12 Stunden stehen gelassen. Die auskrystallisierte Fucose wurde abgenutscht, mit absolutem Alkohol nachgewaschen, und die Mutterlauge erneut im Vakuum gut getrocknet und nach Zusatz von etwas absolutem Alkohol und Impfen krystallisieren gelassen. Schliesslich konnte noch eine dritte Abscheidung von Krystallen erzielt werden. Insgesamt wurden 32 g *l*-Fucose zurückerhalten, die gleich für einen neuen Ansatz verwendet werden können. Der verbleibende Sirup wog nach gutem Trocknen im Vakuum 10,4 g. Er wurde mit der Lösung von 9 g reinem *o*-Nitro-

¹⁾ *K. Freudenberg, K. Raschig, B. 60, 1633 (1927).*

²⁾ *K. Freudenberg, K. Raschig, B. 62, 373 (1929).*

³⁾ *M. Busch, H. Stöve, B. 49, 1063 (1916).*

⁴⁾ *P. A. Levene, J. Compton, J. Biol. Chem. 111, 325 (1935).*

⁵⁾ Wir danken der Firma *F. Hoffmann-La Roche u. Co.*, Basel, bestens für die Überlassung einer grösseren Menge *l*-Fucose.

⁶⁾ Vgl. *Helv. 17, 756 (1934), Anmerk. 2.*

phenylhydrazin¹⁾ in der nötigen Menge heissem Methanol versetzt, 10 Minuten gekocht und hierauf im Vakuum zum Sirup eingedampft und bei 40° Badtemperatur ca. 10 Minuten im Vakuum getrocknet.

Für die folgende Trennung der o-Nitro-phenylhydrazone von Fucose und Tagato-methylose muss folgendes beachtet werden. Das Derivat der Fucose²⁾ ist gelb, schmilzt bei ca. 181° korr. unter Zersetzung. Es ist in absolutem Alkohol auch in der Hitze sehr schwer löslich. Das Derivat der Tagato-methylose ist tief orange gefärbt, schmilzt bei ca. 160° korr. unter kaum merkbarer Zersetzung und ist in Alkohol in der Hitze sehr viel leichter löslich. Beide krystallisieren ziemlich langsam und können leicht übersättigte Lösungen bilden, was die Trennung wesentlich erleichtert. Diese kann aber verschieden verlaufen. Nachfolgend ist ein Beispiel gegeben.

Der oben genannte Sirup wurde mit wenig absolutem Alkohol lauwarm verdünnt, wobei sehr bald Krystallisation eintrat. Es wurde stärker mit Alkohol verdünnt, nach 5 Minuten abgenutscht und mit Alkohol gewaschen. Erhalten wurden ca. 1,5 g gelbes Fucose-derivat. Die Mutterlauge wurde im Vakuum eingedampft und mehrere Stunden krystallisieren gelassen (beim Impfen mit reinem Tagato-methylose-Derivat werden meist sofort reine Krystalle erhalten). Es wurde abgenutscht und mit wenig absolutem Alkohol, dann mit Äther gut gewaschen. Erhalten wurden ca. 5 g orange Krystalle, die aber noch wenig Fucose-Derivat beigemischt enthalten. Die Mutterlauge wurde weiter wie oben getrocknet und aus wenig Alkohol unter Zusatz von Äther bis fast zur Trübung und längerem Stehen aufgearbeitet. Das nicht ganz reine Ketoderivat sowie eventuell andere Gemische werden mit so viel absolutem Alkohol ausgekocht und heiss abgenutscht, dass reines Fucose-Derivat ungelöst zurückbleibt. Die Mutterlauge wird auf ein kleines Volum eingedampft und zweckmässig, mit Ketose-Derivat beimpft, ca. $\frac{1}{2}$ Stunde krystallisieren gelassen. Das Produkt ist dann meist völlig oder nahezu rein; durch eine weitere Krystallisation wird es in lebhaft orange gefärbten, flachen Nadeln vom Smp. 161—162° korr. erhalten; dieser wird durch weiteres Umkrystallisieren nicht mehr verändert. Eine Beimischung von Fucose-Derivat ist unter dem Mikroskop meist sehr leicht zu erkennen. Für die optische Drehung wurde $[\alpha]_D^{20} = -69^{\circ} \pm 5^{\circ}$ ($c = 0,6$ in Methanol) gefunden ohne Mutarotation. Die Ausbeute betrug bei obigem Ansatz durchschnittlich 6—6,5 g reines Produkt entsprechend 33—36% der Theorie, wenn man einen Verbrauch von 10 g *l*-Fucose einsetzt.

¹⁾ Herstellung vgl. *H. Müller, T. Reichstein, Helv. 20, 1468 (1937).*

²⁾ *A. W. van der Haar, Anleitung zum Nachweis, zur Trennung und Bestimmung der reinen und aus Glucosiden usw. erhaltenen Monosaccharide und Aldehydsäuren. S. 186. Berlin 1920.*

Zur Analyse wurde eine Stunde bei 0,01 mm und 80° getrocknet.

3,789 mg Subst. gaben 6,70 mg CO₂ und 1,90 mg H₂O

C ₁₂ H ₁₇ O ₆ N ₃ (299,14)	Ber. C 48,16	H 5,69%
	Gef. „ 48,22	„ 5,61%

Spaltung. 2,3 g reines o-Nitro-phenylhydrazon wurden in 100 cm³ reinstem destilliertem Wasser verteilt, zum Sieden erhitzt, mit 1,5 cm³ frisch im Vakuum destilliertem Benzaldehyd und 0,25 g Benzoesäure versetzt und unter gelegentlichem Umschütteln 1 Stunde auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Die Lösung hatte sich hierauf weitgehend aufgehellt und eine reichliche Menge roter Kristalle hatte sich ausgeschieden. Nach dem Abkühlen auf 0° wurde abgenutscht, mit wenig Wasser nachgewaschen und die gelbe Lösung fünfmal mit reichlichen Mengen frisch destilliertem Äther ausgeschüttelt. Dann wurde sie im Vakuum auf 50 cm³ eingengt und mit 0,15 g Blutkohle, die vorher mit heisser verdünnter Salzsäure, dann erschöpfend mit reinstem Wasser ausgewaschen war, versetzt und nach kurzem Schütteln filtriert. Das wasserklare Filtrat wurde im Vakuum zur Trockne gedampft und im Hochvakuum über Calciumchlorid getrocknet. Erhalten wurden 1,2 g farbloser Sirup. Dieser zeigte eine spez. Drehung von $[\alpha]_D^{18} = + 2,68^\circ \pm 0,4^\circ$ (c = 12,8 in Wasser) ohne merkbare Mutarotation. Der Geschmack ist etwas adstringierend und nur leicht süß, etwa wie Glycerin.

6-Toluolsulfo-1,2,3,4-diaceton-d-tagatose (V).

Die nötige d-Tagatose wurde nach Reichstein und Bosshard¹⁾ bereitet. Die Überführung in die Diacetonverbindung wurde jedoch unter etwas veränderten Bedingungen vorgenommen, wobei eine bessere Ausbeute erzielt wurde. 10 g reine d-Tagatose wurden mit 20 g wasserfreiem Kupfersulfat und 200 reinem Aceton in einer gut schliessenden Glasstöpselflasche suspendiert und nach Zusatz von 1 cm³ reiner konz. Schwefelsäure 48 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Die Aufarbeitung geschah wie früher beschrieben. Es wurden 8,4 g aus Pentan krystallisierte Diacetonverbindung erhalten vom Smp. 60—62°, die direkt verwendet wurden.

8,4 g Diaceton-d-tagatose wurden in 42 cm³ trockenem Pyridin gelöst und bei 0° mit der Lösung von 10,1 g reinstem p-Toluolsulfochlorid²⁾ in 17 cm³ trockenem Chloroform vermischt. Die Lösung wurde unter Feuchtigkeitsausschluss zunächst eine Stunde bei 0°, dann 16 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierauf wurde mit ca. 2 g Eis versetzt und nach Durchmischen eine halbe Stunde bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde mit viel Eiswasser versetzt und fünfmal mit Äther ausgeschüttelt. Die Chloroform-Äther-Lösungen wurden in ständiger Gegenwart von

¹⁾ Helv. 17, 753 (1934).

²⁾ Das Handelsprodukt wurde in Ätherlösung neutralgewaschen und im Vakuum destilliert.

Eis oftmals mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen, bis das Pyridin vollständig entfernt war, dann wurde noch mit Soda gewaschen, mit Sulfat getrocknet, zunächst auf dem Wasserbad stark eingeengt und schliesslich im Vakuum ganz getrocknet. Falls noch Pyridinreste vorhanden sind, so löst man zweckmässig in reinem Äther und wäscht nochmals gut mit eiskalter Säure aus. Das trockene Produkt wurde aus Äther durch Einengen und Zusatz von Pentan umkrystallisiert. Aus der Mutterlauge wird noch eine weitere Menge durch Einengen und Pentanzusatz erhalten. Insgesamt wurden 13,1 g erhalten entsprechend 98% der Theorie. Der Smp. lag bei 98—100° korr. Eine Probe wurde nochmals aus Äther umkrystallisiert. Die farblosen, feinen Nadeln schmolzen bei 99—100° korr. und zeigten eine spez. Drehung von $[\alpha]_D^{16} = +33,90 \pm 4^0$ ($c=0,7$ in Aceton).

6-Jod-diaceton-d-tagatose (VI).

6,5 g p-Toluolsulfo-diaceton-d-tagatose (V) wurden in 35 cm³ Aceton gelöst, mit der Lösung von 6,5 g Natriumjodid in 35 cm³ Aceton vermischt und im Bombenrohr drei Tage in der siedenden Wasserbad-Kanone erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Natriumtoluolsulfonat abfiltriert und mit etwas Aceton nachgewaschen. Die fast farblose Acetonlösung wurde im Vakuum zur Trockne gedampft der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wurde unter Zusatz einer Spur Thiosulfat mit stark verdünnter Sodalösung gewaschen, mit Sulfat getrocknet und zunächst auf dem Wasserbad, dann im Vakuum zur Trockne gedampft. Der Rückstand wurde in Pentan gelöst und einige Stunden bei 0° stehen gelassen, wobei ca. 0,5 g unverändertes Ausgangsmaterial auskrystallisierten, die abgenutscht und mit Pentan gewaschen wurden. Die Pentanlösung wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit 12 cm³ Methanol gelöst und mehrere Stunden bei 0° unter öfterem Durchrühren krystallisieren gelassen. Durch Zusatz von Impfkristallen lässt sich die Abscheidung stark beschleunigen. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abgenutscht und mit Methanol, das auf -80° vorgekühlt war, nachgewaschen. Aus der Mutterlauge liess sich durch Einengen im Vakuum, Zusatz von sehr wenig Wasser und längeres Stehen bei 0° noch eine weitere Menge erhalten. Ausbeute insgesamt ca. 4 g Krystalle vom Smp. 40—43°. Zur Analyse wurde eine Probe nochmals aus wenig Methanol bei 0° umkrystallisiert. Die farblosen, derben Körner schmolzen bei 43—44° und zeigten eine spez. Drehung von $[\alpha]_D^{17} = +61,6^0 \pm 4^0$ ($c=1$ in Aceton). Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Pentan und allen üblichen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Wasser.

Es wurde im Vakuum bei 12 mm 12 Stunden über Calciumchlorid getrocknet.

4,44 mg Subst. gaben 6,41 mg CO₂ und 2,05 mg H₂O

C₁₂H₁₉O₅J (370,07) Ber. C 38,91 H 5,18%

Gef. „ 39,37 .. 5,17%

Die nicht mehr krystallisierenden Mutterlaugen können auch direkt für die Hydrierung verwendet werden. Man kann auch nochmals in Pentanlösung eine kleine Menge schwer lösliche Toluolsulfoverbindung abtrennen, wonach wieder eine zusätzliche Menge aus wenig Methanol krystallisiert werden kann, wenn lange bei 0° oder -10° stehen gelassen wird.

Auffallend ist es, dass der Austausch der Toluolsulfogruppe gegen Jod relativ schwer verläuft. Erhitzt man nur 16 Stunden in der Wasserbadkanone, so können ca. $\frac{2}{3}$ des Ausgangsmaterials zurückerhalten werden. Wesentliche Erhöhung der Temperatur ist ungünstig, da Gelb- oder Braunfärbung eintritt unter Verschlechterung der Ausbeute.

Diaceton-d-tagato-methylose (VII).

2,3 g Jod-diaceton-d-tagatose (VI) wurden mit ca. 30 cm³ Methanol und frisch aus 2 g gepulverter Nickel-Aluminium-Legierung bereitetem und gründlich mit reinstem Wasser und Methanol gewaschenem Raney-Nickel unter Zusatz von 7 cm³ einer 5-proz. Natriumhydroxyd in Methanol enthaltenden Lösung hydriert. Nach einer halben Stunde waren 180 cm³ aufgenommen und die Hydrierung stand still. Für ein Mol. sind 140 cm³ berechnet, ohne Berücksichtigung der vom Nickel aufgenommenen Menge. Zur Aufarbeitung wurde filtriert, mit etwas Methanol und Äther nachgewaschen, die Lösung mit 5 cm³ Wasser versetzt und im Vakuum bis zur beginnenden Trübung eingedampft. Dann wurde mit mehr Wasser verdünnt und mehrmals mit Äther, dann mit Pentan ausgeschüttelt. Die Äther-Pentanlösungen wurden mit Wasser gewaschen, mit Sulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert. Unter 0,4 mm ging die ganze Menge bei 73—75° als leichtbewegliches farbloses Öl über, das sich als analysenrein erwies. Ausbeute 1,2 g = 78%.

4,121 mg Subst. gaben	8,90 mg CO ₂	und	3,00 mg H ₂ O
C ₁₂ H ₂₀ O ₅ (244,16)	Ber. C 58,98	H 8,26%	
	Gef. „ 58,90	„ 8,14%	

Das Produkt erstarrt bei längerem Kühlen und Kratzen vollständig und schmilzt dann bei +8,5 bis 9°. Die spez. Drehung wurde zu $[\alpha]_D^{25} = +79,7^\circ \pm 0,2^\circ$ (c=14 in Aceton) gefunden.

Verwendet man eine unreine Jodverbindung zur Hydrierung, die noch Toluolsulfonat enthält, so bleibt dieses unverändert und wird bei der Destillation als Kolbenrückstand gefunden, der aus Äther-Pentan rasch krystallisiert, wenn er vorher nicht zu stark überheizt wurde.

d-Tagato-methylose (VIII).

1,7 g Diaceton-d-tagato-methylose wurden mit 17 cm³ reinem Wasser, 2 cm³ reinstem Eisessig und 5 cm³ reinstem Dioxan auf

dem siedenden Wasserbad erhitzt, nach $1\frac{1}{2}$ Stunden war unter gelegentlichem Umschütteln das Öl verschwunden, es wurde noch $\frac{1}{2}$ Stunde weiter geheizt und hierauf im Vakuum eingedampft und gut getrocknet. Der fast farblose Sirup wog 1 g entsprechend einer Ausbeute von 87,5%. Er zeigte eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D^{18} = -2^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c=2$ in Wasser). *Fehling'sche* Lösung wird schon bei Zimmertemperatur reduziert, wobei die Reduktion nach wenigen Minuten einsetzt und nach einer halben Stunde sehr stark ist. Die Gesamtreduktionskraft in der Hitze ist, grob gemessen, nahezu 90% derjenigen von Glucose. Der Geschmack ist ähnlich der *l*-Form nur schwach süß. Bei längerem Wärmen der sauren Lösung tritt leicht Gelbfärbung ein.

o-Nitro-phenylhydrazon. 0,5 g Sirup wurden mit der Lösung von 0,5 g reinem *o*-Nitro-phenylhydrazin in absolutem Alkohol versetzt, 3 Minuten gekocht, im Vakuum eingedampft und bei 40° getrocknet. Nach Zusatz von etwas absolutem Alkohol trat bald Krystallisation ein, die durch Zusatz von etwas Äther, nicht ganz bis zur Trübung, vervollständigt wurde. Nach einer halben Stunde wurde abgenutscht und mit etwas Alkohol, dann mit Äther gewaschen. Die orangegelben, flachen Nadeln schmolzen bei 156 bis 158° korr. Nach Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol war der Smp. 160 — 161° korr. erreicht, der mit dem der *l*-Form demnach gut übereinstimmt; auch im Aussehen war kein Unterschied festzustellen. Die Mischprobe gab keine deutliche Depression. Für die spez. Drehung wurde $[\alpha]_D^{17} = +72,5^{\circ} \pm 5^{\circ}$ ($c=0,6$ in Methanol) gefunden.

o-Nitro-phenylhydrazon der *d,l*-Form. Je 75 mg der *d*- und *l*-Form wurden zusammen aus wenig absolutem Alkohol unter Zusatz von Äther umkrystallisiert. Es wurden wieder flache orange gefärbte Nadeln erhalten, die bei 162 — 163° korr. schmolzen. Eine Methanollösung zeigte eine eben noch erkennbare Rechtsdrehung von ca. $[\alpha]_D^{16} = +4,8^{\circ} \pm 4^{\circ}$ ($c=0,6$ in Methanol). Dies deutet ebenfalls auf Mischkrystallbildung. Die Mischprobe mit der *d*- und *l*-Form gab keine merkbare Depression.

Die Schmelzpunkte sind korrigiert.

Die Mikroanalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Instituts (Leitung Privatdozent Dr. *M. Furter*) von Herrn Dr. *H. Gysel* ausgeführt.

Laboratorium für organische Chemie Eidg. Techn. Hochschule
Zürich.
