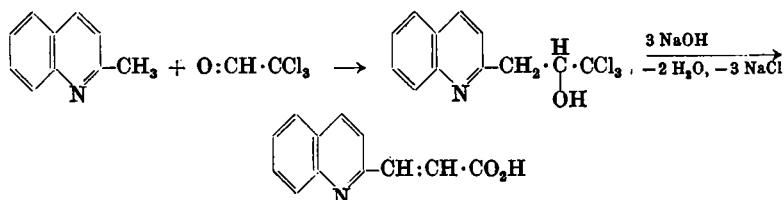


374. Walter Ried und Hanne Keller¹⁾: Über heterocyclisch substituierte Aminosäuren, V. Mitteil.²⁾: Synthesen einiger β -heterocyclisch substituierter Acryl- und β -Aminosäuren

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 31. Juli 1956)

Heterocyclen mit α -ständiger Methylgruppe lassen sich über das Chloral-Additionsprodukt in β -heterocyclisch substituierte Acrylsäuren umwandeln. Einige dieser Acrylsäuren lagern Ammoniak an die Doppelbindung an unter Bildung β -heterocyclisch substituierter β -Aminosäuren.

Im Jahre 1885 fanden W. v. Miller und J. Spady³⁾, daß Chinaldin mit Chloral ein Addukt liefert, welches sich beim Behandeln mit Alkalien in Chinolyl-(2)-acrylsäure umwandelt.



In der folgenden Zeit wurden von anderen Forschern ähnliche Versuche unter abgeänderten Reaktionsbedingungen durchgeführt. C. W. Tullock und S. M. McElvain⁴⁾ erhielten aus α -Picolin über das Chloral-Additionsprodukt Pyridyl-(2)-acrylsäure. In ähnlicher Weise stellten R. G. Jones, E. C. Kornfeld und K. C. McLaughlin⁵⁾ aus Methyl-diazinen und Methylthiazol die entsprechenden Acrylsäuren her. V. Ettel, J. Weichet und O. Chyba⁶⁾ gelang die Darstellung der Benzthiazolyl-(2)-acrylsäure aus 2-Methyl-benzthiazol und Chloral. Durch Variation der genannten Methoden haben wir die in folgender Tafel zusammengestellten Acrylsäuren synthetisiert.

Tafel 1. Dargestellte Acrylsäuren

Acrylsäure	Schmp.
Pyridyl-(2)-acrylsäure ⁴⁾	204°
Chinolyl-(2)-acrylsäure ³⁾	195°
Chinoxalyl-(2)-acrylsäure ⁵⁾	218–220°
Chinazolyl-(2)-acrylsäure	250°
Benzoxazolyl-(2)-acrylsäure	230°
Benzthiazolyl-(2)-acrylsäure ⁶⁾	219°

Die Verseifung der Chloral-Additionsprodukte wurde nach A. Einhorn und P. Lehnkering⁷⁾ vorgenommen. Die Pyridyl-(2)-acrylsäure stellten

¹⁾ H. Keller, Diplomarb., Frankfurt a. M. 1954.

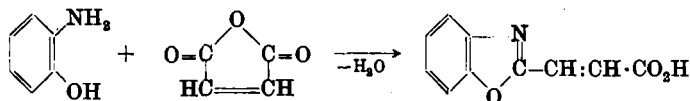
²⁾ IV. Mitteil.: W. Ried u. W. Reitz, Chem. Ber. **89**, 2570 [1956], vorstehend.

³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 3402 [1885]. ⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. **61**, 961 [1939].

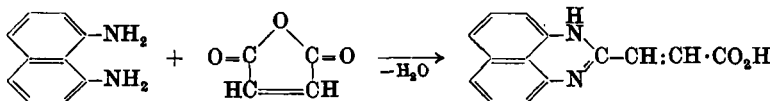
⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. **72**, 3539, 4528 [1950]. ⁶⁾ C. A. 1951, 9534.

⁷⁾ Liebigs Ann. Chem. **246**, 160 [1888].

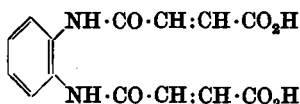
wir außerdem in Anlehnung an E. Knoevenagel⁸⁾ und O. Doebner⁹⁾ durch Kondensation von Pyridin-aldehyd-(2) mit Malonsäure her. Die Benz-oxazolyl-(2)-acrylsäure konnte von uns auch durch Zusammenschmelzen von *o*-Amino-phenol und Maleinsäure-anhydrid gewonnen werden.



Angeregt durch den Versuch von F. Sachs¹⁰⁾, der 1.8-Diamino-naphthalin mit Maleinsäure-anhydrid zur Perimidyl-acrylsäure kondensierte, versuchten wir, *o*-Phenylendiamin



mit Maleinsäure-anhydrid zur Benzimidazolyl-acrylsäure umzusetzen, da aus 2-Methyl-benzimidazol nach der üblichen Methode mit Chloral die Acrylsäure nicht erhältlich ist. F. Anderlini¹¹⁾ erhielt bei diesem Versuch die *N*-[2-Amino-phenyl]-maleinamidsäure. Bei der Nacharbeitung des Anderlinischen Versuches konnten wir im Gegensatz zu ihm immer nur die *o*-Phenylen-bis-maleinamidsäure isolieren.



Im Gegensatz zu anderen α,β -ungesättigten Carbonsäuren, erwiesen sich unsere heterocyclischen Acrylsäuren im Bezug auf die Doppelbindung verhältnismäßig reaktionsträge. Es gelang aber die katalytische Hydrierung zu den entsprechenden heterocyclischen Propionsäuren und, in Analogie zu H. Scheibler¹²⁾, die Anlagerung von Ammoniak zu den in Tafel 2 zusammen-

Tafel 2. R_F -Werte und Farbreaktionen von β -heterocyclisch substituierten β -Alaninen im Vergleich zu den entsprechenden α -Aminosäuren

Heterocyclus	α -Alanin Schmp.	$R_F(A)$	Farbreakt. mit Ninhydrin	β -Alanin Schmp.	$R_F(A)$	$R_F(B)$	Farbreakt. mit Ninhydrin
Pyridin-(2)- ...	—	—	—	190°	0.10	0.24	gelb-rot
Chinolin-(2) ...	184°	0.25	rot-violett	175°	0.26	0.48	rot
Benzthiazol-(2)	214°	0.32	rot	200°	0.24	0.46	gelb-rot

Chromatographiergemische:

A = 1600 ccm Essigester, 720 ccm Pyridin, 1600 ccm Wasser.

B = 1800 ccm Methyläthylketon, 90 ccm Cellosolve, 420 ccm Wasser.

⁸⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 2596, 2604 [1898]. ⁹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2137 [1902].

¹⁰⁾ Liebigs Ann. Chem. **365**, 132 [1909]. ¹¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, Ref. 600 [1893].

¹²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 2272 [1912].

gestellten β -heterocyclisch substituierten β -Alaninen. Die neuen Aminosäuren geben mit Ninhydrin deutliche Farbreaktionen. Es wurden die R_F -Werte bestimmt und mit denen der entsprechenden α -Aminosäuren verglichen.

Die Acrylsäuren des Chinoxalins, Chinazolins und Benzoxazols verharzen völlig bei der Behandlung mit Ammoniak im Autoklaven. Es gelang auch nicht, die Furyl-, Thienyl- und Thionaphthyl-acrylsäure mit Ammoniak umzusetzen. Als Nebenprodukt erhielten wir bei der Umsetzung der Benzthiazolyl-acrylsäure mit Ammoniak das bekannte 2,2'-Diamino-diphenyl-disulfid¹³⁾.

Dem Fonds der Chemie danken wir für die materielle Unterstützung. Frau H. Spietschka sind wir für die Anfertigung der Mikroanalysen zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche*)

Pyridyl-(2)-acrylsäure: In einem 250-ccm-Rundkolben mit Rückflußkühler werden 25 ccm Pyridin-aldehyd-(2), 25 g Malonsäure und 25 ccm Pyridin mit einigen Tropfen Piperidin auf dem Wasserbad 2 Stdn. erwärmt. Es wird eine stürmische Gasentwicklung beobachtet. Das Reaktionsgemisch ist nach dem Abkühlen fest. Nach der Zugabe von 50 ccm Wasser und konz. Ammoniak bis zur Lösung wird durch ein Faltenfilter filtriert und das Filtrat mit konz. Salzsäure (1:1) bis p_H 3–4 angesäuert. Die getrocknete Substanz schmilzt nach dem Umkristallisieren aus verd. Alkohol bei 204°; Ausb. 83% d. Th. (Lit.¹⁴⁾ Schmp. 202–203°).

$C_8H_7O_2N$ (149.1) Ber. N 9.39 Gef. N 9.65

α -[Chinolyl-(2)]- β -hydroxy- γ,γ,γ -trichlor-propan: 45 g frisch dest. Chinaldin, 30 g trockenes Pyridin und 80 g Chloral werden in einem Kolben mit Rückflußkühler 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach etwa 1 Stde. beginnt die Flüssigkeit sich dunkel zu färben. Nach dem Eingießen in viel kaltes Wasser rührt man kräftig durch, um das Pyridin zu entfernen. Es wird abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Der getrocknete Rückstand wird aus Ligroin umkristallisiert; Schmp. 146° (Lit.³⁾ Schmp. 144–145°; Ausb. 88% d. Theorie.

Chinolyl-(2)-acrylsäure: In die siedende Lösung von 90 g KOH in 360 ccm Alkohol trägt man langsam und in kleinen Anteilen das Chloral-Additionsprodukt ein. Es wird noch 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt und heiß vom KCl abgesaugt. Die sich nach einem Tag abscheidende Kaliumverbindung der Chinolyl-acrylsäure wird abgesaugt und durch verd. Salzsäure in die freie Säure übergeführt. Durch Umkristallisieren aus verd. Alkohol erhält man feine Nadeln vom Schmp. 195° (Lit.³⁾ Schmp. 190–195°. Ausb. 68% d. Theorie.

α -[Chinoxalyl-(2)]- β -hydroxy- γ,γ,γ -trichlor-propan: 30 g frisch dest. 2-Methyl-chinoxalin werden mit 40 g Chloral und 20 ccm trockenem Pyridin 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung in kaltes Wasser gegossen. Aus dem Rohprodukt erhält man durch Umkristallisieren mit Ligroin, unter Zusatz von Tierkohle, büschelförmig angeordnete Nadeln vom Schmp. 105° (Lit.⁵⁾ Schmp. 106°). Ausb. 70% d. Theorie.

Chinoxalyl-(2)-acrylsäure: Die Chloral-Additionsverbindung des Methylchinoxalins wird langsam in eine warme Lösung von 50 g KOH in 200 ccm Methanol eingetragen und anschließend noch 1 Stde. auf dem Wasserbad gekocht. Das Kaliumsalz der Säure scheidet sich bereits beim Kochen ab. Durch Salzsäure wird daraus die freie Acryl-

¹³⁾ R. Möhlau, H. Beyschlag u. H. Köhres, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 133 [1912].

^{*}) Schmelzpunkte unkorrigiert. ¹⁴⁾ A. Einhorn, Liebigs Ann. Chem. **265**, 223 [1891].

säure erhalten. Aus verd. Alkohol umkristallisiert, schmilzt sie bei 218–220° (Zers.) (Lit.⁵) Schmp. 219° (Zers.). Ausb. 85% d. Theorie.

α -[Chinazolyl-(2)]- β -hydroxy- γ,γ,γ -trichlor-propan: 15 g 2-Methylchinazolin werden in 10 ccm trockenem Pyridin mit 20 g Chloral versetzt. Die Additionsverbindung der beiden Komponenten scheidet sich sofort als heller Niederschlag ab. Die Reaktionsmischung wird noch 5 Stdn. auf schwach siedendem Wasserbad erwärmt, dann gießt man sie in Wasser und kristallisiert den Niederschlag aus Ligroin um. Man erhält feine Spieße vom Schmp. 172°. Ausb. 99% d. Theorie.

$C_{11}H_8ON_2Cl_3$ (291.6) Ber. C 45.31 H 3.11 N 9.60 Gef. C 45.51 H 3.28 N 9.75

Chinazolyl-(2)-acrylsäure: Die Chloralverbindung wird in eine warme Lösung von 30 g KOH in 120 ccm Methanol in kleinen Anteilen eingetragen und die Reaktionsmischung noch 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Man läßt abkühlen, verdünnt mit 100 ccm Wasser und säuert mit verd. Salzsäure an. Die ausgefallene Acrylsäure saugt man ab und erhält durch Umkristallisieren aus verd. Alkohol feine farblose Nadeln vom Schmp. 250° (Zers.). Ausb. 60% d. Theorie.

$C_{11}H_8O_2N_2$ (200.2) Ber. C 65.99 H 4.02 N 13.99 Gef. C 66.20 H 3.96 N 13.74

α -[Benzoxazolyl-(2)]- β -hydroxy- γ,γ,γ -trichlor-propan: Eine Mischung von 65 g 2-Methylbenzoxazol, 75 g Chloral und 20 ccm trockenem Pyridin wird 5 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Man läßt die Reaktionsflüssigkeit über Nacht stehen und erwärmt nochmals 5 Stunden. Nach dem Abkühlen wird die Mischung unter kräftigem Rühren in viel Wasser gegossen. Aus Ligroin umkristallisiert, erhält man aus dem Rohprodukt kleine perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 136°. Ausb. 80% d. Theorie.

$C_{10}H_8O_2NCl_3$ (280.5) Ber. C 42.82 H 2.88 N 4.99 Gef. C 42.54 H 3.15 N 5.21

Benzoxazolyl-(2)-acrylsäure: a) Das Chloral-Additionsprodukt wird in eine warme Lösung von 50 g KOH in 200 ccm Methanol in kleinen Mengen eingetragen. Die Lösung wird noch 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen versetzt man sie mit 200 ccm Wasser und fällt die Acrylsäure mit 2n HCl aus. Aus Alkohol erhält man kleine Prismen, die bei 230° unter Decarboxylierung schmelzen. Ausb. 70% d. Theorie.

$C_{10}H_7O_3N$ (189.2) Ber. C 63.48 H 3.73 N 7.44 Gef. C 63.63 H 3.75 N 7.72

b) 5 g Maleinsäure-anhydrid werden bei einer Ölbadtemperatur von 70° (Schmelze) nach und nach mit 6 g o-Amino-phenol versetzt. Bei allmählicher Temperatursteigerung auf 140–150° wird der dicke Brei dünnflüssig. Nach 1 Stde. läßt man erkalten, pulvert die Masse und kristallisiert das Rohprodukt mehrmals aus Alkohol um. Der Misch-Schmelzpunkt mit der nach a) dargestellten Acrylsäure zeigt keine Depression. Ausb. 75% d. Theorie.

$C_{10}H_7O_3N$ (189.2) Ber. C 63.48 H 3.73 N 7.44 Gef. C 63.65 H 3.56 N 7.68

α -[Benzthiazolyl-(2)]- β -hydroxy- γ,γ,γ -trichlor-propan: 50 g 2-Methylbenzthiazol werden mit 60 g Chloral und 30 ccm trockenem Pyridin 3 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt und nach Stehenlassen über Nacht nochmals 5 Stdn. schwach erwärmt. Nach dem Abkühlen gießt man das Reaktionsgemisch in Wasser. Das Rohprodukt wird abgesaugt und aus Ligroin umkristallisiert. Kristalle vom Schmp. 125° (Lit.⁶) Schmp. 126–127°. Ausb. 80% d. Theorie.

$C_{10}H_8ONCl_3S$ (296.6) Ber. C 40.49 H 2.72 N 4.72 Gef. C 40.57 H 3.00 N 4.51

Benzthiazolyl-(2)-acrylsäure: In eine siedende Lösung von 80 g KOH in 320 ccm Methanol trägt man langsam und in kleinen Anteilen das Chloral-Additionsprodukt des Methylbenzthiazols ein. Anschließend erwärmt man noch 1 Stde. auf dem Wasserbad. Am nächsten Tag wird das Kaliumsalz in Wasser gelöst und die Lösung mit Salzsäure bis p_H 2–3 angesäuert. Die Rohsäure wird durch Kochen in verd. Natronlauge, unter Zusatz von Tierkohle, und Wiederausfällung mit Säure gereinigt. Sie kann auch aus verd. Alkohol umkristallisiert werden. Feine weiße Nadeln vom Schmp. 219° (Lit.⁶) Schmp. 218–219°. Ausb. 72% d. Theorie.

$C_{10}H_7O_2NS$ (205.2) Ber. C 58.53 H 3.44 N 6.83 Gef. C 58.42 H 3.45 N 6.52

o-Phenylen-bis-maleinamidsäure: Eine warme Lösung von 4 g Maleinsäure-anhydrid in 20 ccm Eisessig wird mit einer solchen von 4 g o-Phenylendiamin in

20 ccm Eisessig versetzt, der Niederschlag abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und getrocknet. Zur Reinigung löst man das Rohprodukt in 2*n* NaOH, läßt die Lösung einige Zeit mit Tierkohle stehen, saugt ab und fällt mit Säure wieder aus. Die gleiche Verbindung erhält man beim Zusammengeben der kalten Benzollösungen der beiden Komponenten. Die Reinigung erfolgt wieder wie oben. Das farblose Pulver schmilzt bei 188° unter Decarboxylierung. Ausb. 92% d. Theorie.

$C_{14}H_{12}O_6N_2$ (304.3) Ber. C 55.26 H 3.98 N 9.21 Gef. C 55.19 H 4.18 N 9.26

Hydrierung der heterocyclischen Acrylsäuren: Die dargestellten heterocyclischen Acrylsäuren werden in Mengen von 250–500 mg in 25–50 ccm 1*n* NaOH gelöst und bei Normaldruck und Zimmertemperatur mit 1–2 Spatelspitzen Raney-Nickel hydriert. Die berechnete Menge Wasserstoff wird in 1–3 Stdn. aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators säuert man mit Salzsäure bis *p*_H 1–2 an. Die heterocyclischen Propionsäuren sind bis auf die des Benzthiazols in Wasser mehr oder weniger gut löslich. Die wäßrigen Lösungen werden eingedampft und der Rückstand mit organischen Lösungsmitteln extrahiert. Die Ausbeuten liegen zwischen 85–90% d. Theorie.

Schmelzpunkte der heterocyclischen Propionsäuren:

Name	Schmp.	Extraktionsmittel	Literatur
Pyridyl-(2)-propionsäure	141°	verd. Alkohol	¹⁵⁾
Chinolyl-(2)-propionsäure	122°	Benzol	¹⁶⁾
Chinoxalyl-(2)-propionsäure . .	116°	Alkohol	⁵⁾
Chinazolyl-(2)-propionsäure . .	205°	Methanol	¹⁷⁾
Benzoxazolyl-(2)-propionsäure	128°	Alkohol	—
Benzthiazolyl-(2)-propionsäure	109°	Ligroin	¹⁸⁾

Benzoxazolyl-(2)-propionsäure

$C_{10}H_8O_3N$ (191.2) Ber. C 62.81 H 4.75 N 7.33 Gef. C 63.10 H 4.58 N 7.10

Pyridyl-(2)-β-alanin: 4 g Pyridyl-(2)-acrylsäure werden mit 100 ccm wäßrigem konz. Ammoniak in einem 250-ccm-Autoklaven 50 Stdn. bei einer Ölbadtemperatur von 120–140° erhitzt. Die Lösung wird auf dem Wasserbad eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und diese Lösung einige Zeit bei Zimmertemperatur mit Kohle geschüttelt. Nach dem Eindampfen i. Vak. hinterbleibt ein hellgelbes Öl, das nicht völlig durchkristallisiert. Es wird in Alkohol gelöst und in der Siedehitze mit einem Gemisch aus Petroläther, Dioxan und Aceton bis zur Trübung versetzt. Nach 24 Stdn. wird das weiße Kristallpulver abgesaugt und getrocknet. Es schmilzt bei 190° (Zers.). Ausb. 30% d. Theorie.

$C_8H_{10}O_2N_2$ (166.2) Ber. N 16.86 Gef. N 16.57

Chinolyl-(2)-β-alanin: 4 g Chinolyl-(2)-acrylsäure werden wie oben verarbeitet. Der Rückstand wird mehrmals mit Alkohol ausgewaschen, in Wasser gelöst, die Lösung mit Kohle geschüttelt und auf dem schwach siedenden Wasserbad langsam eingedampft. Die Aminosäure fällt in asbestähnlichen Fasern an, die bei 175° schmelzen. Beim Ausfällen der Substanz aus wäßriger Lösung mit einem Alkohol-Äther-Gemisch kristallisiert sie in feinen Nadelchen. Ausbeute 25% d. Theorie.

$C_{12}H_{12}O_2N_2$ (216.2) Ber. N 12.96 Gef. N 12.66

2,2'-Diamino-diphenyldisulfid: 4 g Benzthiazolyl-(2)-acrylsäure werden, wie vorher beschrieben, mit konz. Ammoniak im Autoklaven erhitzt. Nach dem Er-

¹⁵⁾ K. Feist, Arch. Pharmaz. 240, 185 [1902].

¹⁶⁾ W. Koenigs, Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 220 [1900].

¹⁷⁾ S. Gabriel, Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 716 [1912].

¹⁸⁾ A. Reissert u. A. Moré, Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 3305 [1906].

kalten der Lösung wird der gelbe Niederschlag abgesaugt und aus verd. Alkohol umkristallisiert. Feine gelbe Nadeln vom Schmp. 93° in Übereinstimmung mit der Literatur¹³⁾. Ausb. 20% d. Theorie.

$C_{12}H_{12}N_2S_2$ (248.4) Ber. C 58.02 H 4.87 N 11.28 S 25.81

Gef. C 57.81 H 5.11 N 11.42 S 25.59

Die Verbindung zeigt in Alkohol mit verd. HCl und PbO_2 intensiv gelbstichige Rotfärbung. Das mit Benzoylchlorid in Essigester bei Zimmertemperatur erhaltene Dibenzoylderivat schmilzt, aus Alkohol umkristallisiert, bei 143° in Übereinstimmung mit den Literaturangaben¹³⁾.

Benzthiazolyl-(2)- β -alanin: Beim Eindampfen des obigen Filtrates hinterbleibt ein schwach gelblicher Rückstand, der mehrmals mit Alkohol gewaschen wird. Die Rohaminosäure wird aus heißem Wasser, unter Zusatz von Tierkohle, mehrmals umkristallisiert. Man erhält farblose Nadeln, die zwei Moll. Kristallwasser ziemlich fest gebunden enthalten und bei 200° schmelzen. Ausb. 35% d. Theorie.

$C_{10}H_{10}O_2N_2S$ (222.3) Ber. N 12.61 Gef. N 12.93

375. Almuth Klemer: Synthese eines Trisaccharids mit verzweigter Kette

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

(Eingegangen am 9. August 1956)

Die Synthese eines verzweigten Trisaccharid-Derivates, des β -Methyl-6-[β -D-glucosido<1.5>]-4'.6'-äthyliden-cellobiosids (V), wird beschrieben. Seine Struktur ergibt sich aus dem Gang der Synthese und den Ergebnissen der Methylierung und anschließenden Hydrolyse.

Die Strukturermittlung verzweigtkettiger Polysaccharide stützt sich im wesentlichen auf die Methoden der Methylierung und des oxydativen Abbaues. Daneben bietet die partielle Hydrolyse durch verdünnte Säuren oder durch enzymatischen Abbau häufig wertvolle Hinweise. Einen direkten Beweis für die verzweigtkettige Struktur würde dabei die Isolierung eines verzweigten Tri- oder Oligosaccharides bedeuten. Ein solches Abbauprodukt wurde jedoch bisher noch nicht gefunden. Offenbar wird bei verzweigtkettigen Trisacchariden einer der Zuckerreste besonders leicht hydrolytisch abgespalten.

Kürzlich wurde von R. Kuhn und Mitarbb.^{1a)} die Struktur des Tomatins, eines Alkaloid-glykosids, aus einer Wildtomatenart, aufgeklärt. Auf Grund der Ergebnisse der Methylierung und Hydrolyse muß auf das Vorliegen eines verzweigtkettigen Tetrasaccharides geschlossen werden. Es war jedoch nicht möglich, letzteres in freier Form zu gewinnen, da bei der Abspaltung des Aglykons neben Mono- und Disaccharid lediglich ein geradkettiges Trisaccharid entsteht. Oligosaccharide dieses Typs finden sich ferner als Alkaloid-glykoside in Kartoffelarten^{1b, c)}. Auch für Oligosaccharide aus Frauenmilch werden verzweigte Strukturen in Betracht gezogen^{1d, e)}.

^{1a)} R. Kuhn, I. Löw u. H. Trischmann, *Angew. Chem.* **68**, 212 [1956]. ^{1b)} R. Kuhn u. I. Löw, *Angew. Chem.* **66**, 639 [1954]. ^{1c)} R. Kuhn, I. Löw u. H. Trischmann, *Chem. Ber.* **88**, 1690 [1955]. ^{1d)} R. Kuhn, *Angew. Chem.* **67**, 184 [1955]. ^{1e)} J. Montreuil, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **242**, 192, 828 [1956].

²⁾ B. Helferich u. H. Appel, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **64**, 1841 [1931], erhielten auf diese Art aus β -Methyl-D-glucosid dessen 4.6-Äthyliden-Derivat; vergl. auch H. Appel, W. N. Haworth, E. G. Cox u. F. J. Llewellyn, *J. chem. Soc. [London]* **1938**, 793.