

1,2-Bis-(butin-(1)-al-(4)-yl-(1))-cyclohexandiol-(1,2) (XX): Die Darstellung des 2,4-Dinitrophenylhydrazons erfolgt aus VI, analog der vorstehenden Verbindung. Dunkelrote Kristalle, Zers.-P. 135°.



HANS BEHRINGER und KARL SCHMEIDL

ÜBER DIE HYDRIEREND-HYDROLYTISCHE AUFSPALTUNG VON 2-THIO-HydANTOINEN ZU α -N-FORMYL-AMINOSÄUREAMIDEN

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität München
(Eingegangen am 1. August 1957)

Die Entschwefelung von 5-monosubstituierten sowie von 5-Arylidien- oder Alkylidien-2-thio-hydantoinen (V bzw. VII) mit Raney-Nickel in feuchtem Tetrahydrofuran ergibt α -N-Formyl-aminoäureamide (VI), welche schon unter milden Bedingungen sauer oder alkalisch zu α -Aminoäuren verseift werden.

Bei gemäßigter Alkalieeinwirkung läßt sich der Hydantoin- bzw. Thiohydantoin-Ring bekanntlich nur bis zur Stufe der Hydantoin- bzw. Thiohydantoin-säuren aufspalten. Hingegen erfordert die Verseifung zu den α -Aminoäuren langdauerndes Kochen mit einem großen Überschuß an Bariumhydroxyd oder Alkali, oft bei erhöhter Temperatur, oder Erhitzen mit konzentrierten Mineralsäuren auf 130 bis 160°¹⁾. In manchen Fällen ist eine derartige Aufspaltung zu den Aminoäuren ohne tiefgreifende Veränderung des Moleküls überhaupt nicht durchführbar, so z. B. bei den 3-Phenyl-2-thio-hydantoinen aus Serin, Threonin, Arginin, Asparagin und Glutamin sowie aus Cystin²⁾. In jedem Fall aber geht man unter dem Einfluß des Alkalis der optischen Aktivität der Hydantoin- bzw. Thiohydantoin-Verbindungen, die sich von optisch aktiven Aminoäuren ableiten, verlustig³⁾, falls dies nicht schon bei ihrer Darstellung eintritt⁴⁾.

Die schwierige Verseifbarkeit der Hydantoin- und Thiohydantoin-Verbindungen ist ein großer Nachteil der bekannten Aminoäure-Synthese, die sich der Kondensation aromatischer oder aliphatischer Aldehyde mit Hydantoin bzw. Thiohydantoin bedient. Die Überlegenheit der „Hydantoinmethode“, die sie gegenüber der Erlenmeyerschen Hippuräsuresynthese wegen der bedeutend schonenderen Kondensationsbedingungen besitzt, geht dadurch vielfach wieder verloren. Es darf noch daran erinnert werden, daß es sich bei Benutzung des Hydantoin-Verfahrens zum Aufbau von Aminoäuren fast immer empfiehlt, den Aldehyd statt mit Hydantoin mit Thiohydantoin zu kondensieren, da

¹⁾ E. WARE, Chem. Reviews **46**, 441 [1950].

²⁾ P. EDMAN, Acta chem. scand. **4**, 277, 283 [1950]; J. SJÖQUIST, ebenda **7**, 447 [1953].

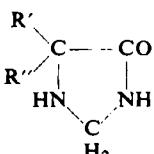
³⁾ H. D. DAKIN, Amer. chem. J. **44**, 48 [1910]; J. chem. Soc. [London] **107**, 434 [1915]; M. BOVARNIK und H. T. CLARKE, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2426 [1938].

⁴⁾ H. D. DAKIN, J. biol. Chemistry **146**, 237 [1942]; B. SJOLLEMA und L. SEEKLES, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **45**, 233 [1926].

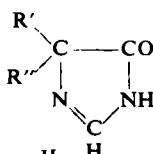
letzteres reaktionsfähiger ist und meist bessere Ausbeuten liefert⁵⁾. Zur Weiterverarbeitung zieht man es dann allerdings vor, die ungesättigten Thiohydantoine (VII) durch Entschwefeln (z. B. mit Chloressigsäure) wieder in die zugehörigen Hydantoine zu verwandeln und diese zu hydrieren, weil die 5-substituierten, gesättigten Hydantoine sich wiederum leichter als ihre Thioanalogen hydrolysieren lassen⁶⁾.

Im Rahmen einer anderen Untersuchung hofften wir, unmittelbar durch *reduktive Entschwefelung* von 5-substituierten 2-Thio-hydantoinen mit Raney-Nickel zu Zwischenprodukten gelangen zu können, welche unter milden Bedingungen eine Hydrolyse zu den entsprechenden Aminosäuren gestatten würden.

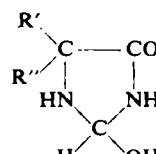
H. CARRINGTON, C. H. VASEY und W. S. WARING⁷⁾ haben bereits zahlreiche 5,5-disubstituierte Thiohydantoinabkömmlinge mit Raney-Nickel entschwefelt. Es entstehen dabei 5,5-Diaryl- und 5,5-Dialkyl-imidazolidone-(4) (I) als Hauptprodukt, daneben auch 4-Oxo-dihydroglyoxaline (II) und 2-Hydroxy-imidazolidone-(4) (III) in wechselnden Mengen*). Selbst eine Aufspaltung des Thiohydantoinrings zwischen C-5 und N-1 wurde im Fall der Verbindung IV beißufig beobachtet.



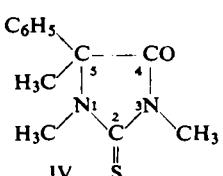
I



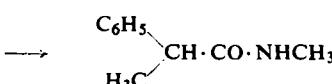
(R', R'' = Alkyl, Aryl)



III



IV



W. B. WHALLEY und Mitarbb.⁸⁾, welche diesen komplexen Reaktionsverlauf bei 5,5-disubstituierten Thiohydantoinen bestätigen konnten, haben auch die Raney-Entschwefelung von 5-Methyl- und 5-Phenyl-2-thio-hydantoin orientierend geprüft. Trotz Variation der Versuchsbedingungen gelang es ihnen aber nicht, definierte Reaktionsprodukte zu isolieren.

Wir haben nun gefunden, daß aus 5-Alkyl- bzw. 5-Aralkyl-2-thio-hydantoinen (V) bei mehrstündigem Kochen mit frisch aus der Legierung hergestelltem Raney-Nickel

⁵⁾ H. L. WHEELER und CH. A. BRAUTLECHT, Amer. chem. J. **45**, 446 [1911]; A. G. RENFROW und T. B. JOHNSON, J. Amer. chem. Soc. **51**, 254 [1929]; Die Methoden der Organischen Chemie (HOUBEN-WEYL), IV. Bd. (3. Aufl.), S. 747; G. Thieme-Verlag, Leipzig 1941.

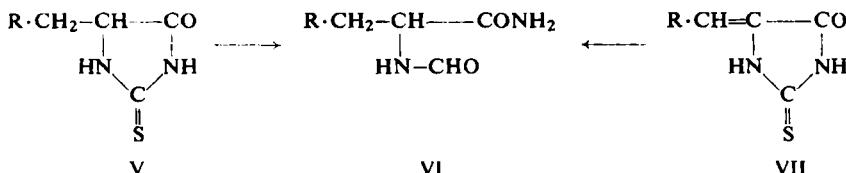
⁶⁾ E. WARE, Chem. Reviews **46**, 437 [1950].

⁷⁾ J. chem. Soc. [London] **1953**, 3105; vgl. J. STANĚK, Chem. Listy **45**, 459 [1951]; C. A. **46**, 7567 g [1952].

* Arbeitet man statt in Alkohol in feuchtem Tetrahydrofuran, so erhält man aus dem 5,5-Diphenyl-2-thio-hydantoin in sehr guter Ausbeute nur das 4-Oxo-dihydroglyoxalin II (R', R'' = C₆H₅).

⁸⁾ W. B. WHALLEY, E. L. ANDERSON, F. DU GRAN, J. W. WILSON und G. E. ULLYOT, J. Amer. chem. Soc. **77**, 745 [1955].

in feuchtem Tetrahydrofuran, also bei *neutraler Reaktion*, α -N-Formyl-aminoäureamide (VI) entstehen. Behandelt man 5-Alkylen- oder 5-Arylen-2-thio-hydantoinen (VII) ebenso, so wird gleichzeitig die exocyclische Doppelbindung hydriert, und man gelangt in *einem Schritt* zu den entsprechenden α -N-Formyl-aminoäureamiden (Tab. 1 und 2):



Die Hydrolyse zu den freien Aminoäuren erfolgt überraschend leicht, z. B. mit verdünnten Säuren oder mit verdünntem Alkali (hier schon beim Erwärmen auf 40°).

Tab. 1. Raney-Entschwefelung von 5-substituierten 2-Thio-hydantoinen (V)

α -N-Formyl-aminoäureamid, VI aus V, R =	Ausbeute in % d. Th.	DL-Aminoäure aus VI
Wasserstoff	34	Alanin
Carboisopropoxy-methyl	43	Glutaminsäure
Phenyl	64	Phenylalanin
p-Hydroxy-phenyl	61	Tyrosin

Tab. 2. Raney-Entschwefelung von substituierten 5-Methylen-2-thio-hydantoinen (VII)

α -N-Formyl-aminoäureamid, VI aus VII, R =	Ausbeute in % d. Th.	DL-Aminoäure aus VI
Isopropyl	44	Leucin
Phenyl	60	Phenylalanin
p-Methoxyphenyl	67	p-Methoxyphenyl-alanin
3,4-Methylenedioxy-phenyl	56	3,4-Methylenedioxyphenyl-alanin
p-Chlorphenyl	15	p-Chlorphenyl-alanin
β -Indolyl	50	Tryptophan

Neben der *Konstitution* VI erscheint für die Entschwefelungsprodukte monosubstituierter Thiohydantoine auch eine cyclische Struktur III ($R' = H$, $R'' = \text{Alkyl, Aralkyl}$) denkbar. H. C. CARRINGTON und Mitarbb.⁷⁾ formulieren ihre aus 5,5-dialkyl- bzw. diarylsubstituierten Thiohydantoinen mit Raney-Nickel erhaltenen Verbindungen gemäß III und ziehen eine offene Strukturformel überhaupt nicht in Betracht. W. B. WHALLEY erwägt dagegen für die von ihm untersuchte 5,5-Dimethylverbindung (III, $R', R'' = \text{CH}_3$) beide Möglichkeiten, ohne sich jedoch zu entscheiden.

Ein Vergleich der Infrarot-Spektren unseres Entschwefelungsprodukts aus 5-Benzyl-2-thio-hydantoin mit N-Formyl-phenylalanin einerseits und Phenylalanin-amid andererseits spricht jedoch eindeutig für die offene, gegenüber III ($R' = H$, $R'' = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2$)

stabilere Konstitution VI ($R = C_6H_5$)^{*)}. Dies läßt sich sowohl aus der Struktur des Carbonylgebiets, wie aus dem normalen Erscheinen der Amid-II-Bande folgern^{**)}.

Über den Verlauf der Raney-Entschwefelung von N-1, N-3-substituierten 5-Alkyl- bzw. 5-Aralkyl-2-thio-hydantoinen hoffen wir bald berichten zu können.

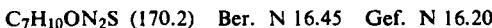
Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMIE danken wir für die gewährte Sachbeihilfe. Bei Ausführung der Versuche erfreuten wir uns der eifrigsten Mithilfe der Herren cand. chem. W. GRIMME, P. OVERATH und H. RUF.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE***)

2-Thio-hydantoin: Die Vorschrift von T. B. JOHNSON und B. H. NICOLET⁹⁾ wurde wie folgt abgewandelt:

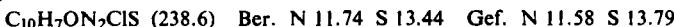
100 g *Glycin* werden mit 130 g *Kaliumrhodanid* fein verrieben und die Mischung in 500 ccm *Acetanhydrid* unter Röhren suspendiert. Man erwärmt gelinde bis zum Einsetzen der exothermen Reaktion und sorgt durch gelegentliches Kühlen dafür, daß die Reaktionstemperatur zwischen ca. 60 bis 80° bleibt. Das Lösungsmittel darf keinesfalls ins Sieden geraten. Nach 30 bis 40 Min. gießt man den erkalteten Kolbeninhalt auf Eis, wobei sich das *1-Acetyl-2-thio-hydantoin* nach kurzer Zeit in hellgelben Kristallen abscheidet (Schmp. 175–176°). Ohne umzukristallisieren wird dieses mit der 5fachen Gewichtsmenge konz. Salzsäure in einer Porzellanschale auf dem Dampfbad zur Trockne gebracht und aus Wasser unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Ausb. 40 bis 65 g, Schmp. 227° (Zers.).

5-Isobutyliden-2-thio-hydantoin: 15 g *Thiohydantoin*, 10 g Ammoniumchlorid und 20 ccm konz. Ammoniak in 100 ccm Wasser werden zum Sieden erhitzt und 13.5 g *Isobutyraldehyd* zugesetzt. Nach 1/2stdg. Kochen unter Rückfluß läßt man erkalten und filtriert die ausgeschiedenen Kristalle ab. Aus der Mutterlauge erhält man noch einen weiteren Anteil des als Ammoniumsalz vorliegenden Kondensationsproduktes. Durch Zerlegen mit verd. Salzsäure werden etwa 14 g (63 % d. Th.) in Form fast farbloser Blättchen erhalten. Umkristallisieren aus Toluol oder Methanol/Wasser. Schmp. 194°.



Führt man die Kondensation mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat durch, so erhält man nur eine Ausbeute von 10 bis 20 % d. Th.

p-Chlorbenzyliden-2-thio-hydantoin: 14 g *p-Chlor-benzaldehyd*, 12 g *Thiohydantoin*, 5 g wasserfreies Natriumacetat und 50 ccm *Acetanhydrid* werden im Ölbad auf 110 bis 120° erhitzt. Nach kurzer Zeit gehen die festen Anteile nahezu vollständig in Lösung, und es scheidet sich eine hellgelbe Substanz ab. Nach ca. 45 Min. Reaktionsdauer läßt man erkalten, filtriert vom Ausgeschiedenen ab, wäscht mit Wasser und versetzt das Filtrat mit etwa 200 ccm Wasser. Nach längerem Stehenlassen scheidet sich ein weiterer Anteil des Kondensationsprodukts ab. Gesamtausb. 18 g (75 % d. Th.). Aus Dioxan hellgelbe Prismen vom Schmp. 274° (Zers.).



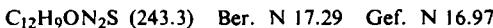
^{*)} Vgl. einen ähnlich gelagerten Fall in der 2,3-Dihydro-benzimidazol-Reihe: J. B. WRIGHT, Chem. Reviews **48**, 467 [1951]; C. W. SMITH, R. S. RASMUSSEN und S. A. BALLARD, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1082 [1949].

^{**) Herrn Dr. I. UGI danken wir für die Aufnahme und Diskussion der IR-Spektren.}

^{***)} Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. ⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. **33**, 1973 [1911].

5-β-Indolyliden]-2-thio-hydantoin: 3.6 g *β-Indolaldehyd* und 2.9 g *Thiohydantoin* werden mit 10 ccm Piperidin übergossen, sodann unter gelegentlichem Umschwenken 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. Dabei tritt zunächst Lösung ein, später erstarrt der Kolbeninhalt zu einem Brei des Piperidiniumsalzes des Indolal-thiohydantoins. Man löst in viel Wasser, säuert mit Essigsäure an und filtriert das sich ausscheidende Kondensationsprodukt ab. Umkristallisieren aus verd. Alkohol oder einem Gemisch aus Dioxan/Wasser (1:1): hellgelbe Nadeln vom Schmp. 312–320° (Zers.). Ausb. 4.1 g (68 % d. Th.).

Zur Analyse wird die Substanz mehrere Tage bei 120° i. Hochvak. getrocknet.

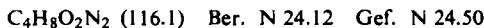


Entschwefelung der Thiohydantoine mit Raney-Nickel: Eine Lösung von 5 g des Thiohydantoins in 100 bis 150 ccm Tetrahydrofuran oder Dioxan wird mit der 10fachen Menge frisch hergestellten, noch feuchten Raney-Nickels versetzt und dann $\frac{1}{10}$ des Lösungsmittelvolumens Wasser zugegeben. Man kocht ca. 3 bis 4 Stdn. unter Rückfluß, filtriert heiß vom Nickel-Rückstand ab und kocht letzteren mehrmals mit Tetrahydrofuran oder Dioxan aus. Die vereinigten Filtrate werden i. Vak. zur Trockne gebracht. Hinterbleibt ein Öl, so wird dieses mit Äther oder Petroläther angierben, bis es kristallin wird. Zur weiteren Reinigung wird aus entsprechenden Solvenzien umkristallisiert.

5,5-Diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalin (II, R, R'' = C₆H₅-): 5 g *Diphenyl-thiohydantoin* lieferten bei der Raney-Entschwefelung 3.8 g (85 % d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 178°. Aus Propanol-(2) umkristallisiert, Schmp. 182°⁷⁾.



α-N-Formylamino-propionsäureamid (VI, R = H): Aus 4 g *5-Methyl-2-thio-hydantoin* werden nach Anreiben mit Petroläther 1.3 g Kristalle erhalten, die nach Umkristallisieren aus Dioxan bei 125° schmelzen. Löslich in Wasser, Benzol und Methyläthylketon.



DL-Alanin: Das formylierte Alaninamid wird mit verd. Salzsäure in einer Schale auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht, der krist. Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und aufsteigend der Papierchromatographie aus Phenol/Wasser unterworfen. Mit authent. *Alanin* verglichen, zeigen beide Proben gleiche Retention.

5-β-Carboisopropoxy-äthyl]-2-thio-hydantoin: Das *Thiohydantoin der Glutaminsäure* wird in *Propanol-(2)* gelöst und mit Chlorwasserstoff gesättigt. Die sich nach ca. 1 Stde. ausscheidenden Kristalle werden aus Wasser umkristallisiert. Schmp. 96°.



α-N-Formyl-γ-isopropyl-glutaminsäureester-amid (VI, R = C₃H₇O·CO·CH₂-): 5 g des obigen Esters liefern nach Anreiben mit Äther 2.2 g eines gelben, kristallinen Pulvers, welches, aus Isoamylacetat umkristallisiert, bei 101° schmilzt.



DL-Glutaminsäure ließ sich nach Eindampfen mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbad papierchromatographisch (Phenol/Wasser) nachweisen.

α-N-Formyl-phenylalaninamid (VI, R = C₆H₅-): 5 g *5-Benzyl-2-thio-hydantoin* ergeben nach Ätherbehandlung 3 g eines gelben krist. Pulvers. Schmp. 153° (aus Isoamylacetat).



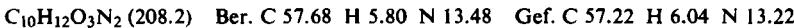
DL-Phenylalanin-hydrochlorid

a) Hydrolyse mit verd. Salzsäure: Das N -Formyl-phenylalaninamid wird auf dem Wasserbad mit verd. Salzsäure eingedampft und der Rückstand aus wenig verd. Salzsäure umkristallisiert: Schmp. und Misch-Schmp. mit Phenylalanin-hydrochlorid 234°.

b) Hydrolyse mit $n/10$ HCl bei 40°: Nach $1/2$ Stde. wird die Lösung neutralisiert und zeigt dann eine positive Ninhydrin-Reaktion, was zumindest auf eine Spaltung der Carbonamid-Gruppierung schließen lässt, da die Ninhydrin-Reaktion bekanntlich auch von Ammoniumsalzen gegeben wird.

c) Hydrolyse mit $n/10$ NaOH bei 40°: Entfernt man das Ammoniak nach $1/4$ Stde. im Luftstrom und neutralisiert, so erhält man eine positive Ninhydrin-Reaktion, die auf das Vorliegen der freien Aminosäure schließen lässt.

α -N-Formyl- β -(*p*-hydroxy-phenyl)-alaninamid (VI, R = (*p*)HO-C₆H₄-): Aus 4 g 5-(*p*-Hydroxy-benzyl)-2-thio-hydantoin erhält man nach Anreiben mit Äther 2.3 g eines gelblichen Kristallisats, welches nach Umkristallisieren aus Dioxan oder viel Isoamylacetat bei 218° (Zers.) schmilzt.



DL-Tyrosin lässt sich nach dem Eindampfen mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbad papierchromatographisch identifizieren.

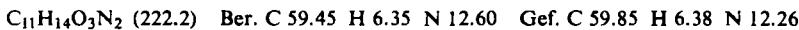
α -N-Formyl-leucinamid (VI, R = iso-C₃H₇-): 2 g 5-Isobutyliden-2-thio-hydantoin liefern nach dem Abdampfen des Lösungsmittels 0.8 g braungelber Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus Tetrahydrofuran farblose Blättchen vom Schmp. 174–175° ergeben.



DL-Leucin wurde nach der Hydrolyse, wie bereits beschrieben, papierchromatographisch nachgewiesen.

α -N-Formyl- β -phenyl-propionsäureamid (VI, R = C₆H₅-): Aus 5 g 5-Benzyliden-2-thiohydantoin gewinnt man nach Ätherbehandlung eine krist. Masse, welche nach Umkristallisieren aus Isoamylacetat oder Chloroform farblose Prismen vom Schmp. und Misch-Schmp. 153° ergibt.

α -N-Formyl-(*O*-methyl)-tyrosinamid (VI, R = (*p*)CH₃O-C₆H₄-): Bei der Entschwefelung von 7 g *Anisal-thiohydantoin* hinterbleiben 4.5 g schwach rosa gefärbter Kristalle, welche aus Methyläthylketon umkristallisiert, als farblose Prismen vom Schmp. 150.5° anfallen.



DL-O-Methyl-tyrosin-hydrochlorid: Das formyierte Aminosäureamid wird durch Eindampfen mit 2 *n* HCl hydrolysiert. Als Rückstand verbleibt, neben Ammoniumchlorid, das Hydrochlorid der Aminosäure, welches aus dem Gemisch mit Propanol-(2) herausgelöst und aus Methanol unter Zusatz von wenig Essigester mehrere Male umkristallisiert wird. Schmp. 224°.



α -N-Formyl- β -(3,4-methylendioxy-phenyl)-alaninamid (VI, R = (3,4)CH₂O₂-C₆H₃-): 6 g *Piperonal-thiohydantoin* liefern ein gelbes Öl, das nach dem Verreiben mit Äther 3.2 g Kristalle ergab, die nach dem Umkristallisieren aus Methyläthylketon oder Essigester bei 159° schmolzen.



DL-[3,4-Methylendioxy-phenyl]-alanin-hydrochlorid: Wie bereits angegeben, wird das formyierte Aminosäureamid mit 2 *n* HCl verseift, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, mit

Aktivkohle behandelt und die farblose Lösung mit soviel konz. Salzsäure versetzt, bis der Gehalt etwa einer 5*n* Säure entspricht. Beim Abkühlen scheidet sich das Hydrochlorid der Aminosäure in farblosen Kristallen ab. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus 5*n* HCl erhält man das *DL*-[3,4-Methylenoxy-phenyl]-alanin-hydrochlorid rein. Schmp. 235° (Zers.).



α-N-Formyl-β-(p-chlor-phenyl)-alaninamid (*VI*, $R = (p)\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 -$): Aus 7 g *p*-Chlorbenzyliden-thiohydantoin wird 1 g farbloser Nadeln vom Schmp. 196° (Zers.) (aus Methyläthylketon) erhalten.



Das daraus mit verd. Salzsäure erhältliche *DL-p-Chlorphenyl-alanin* wurde wieder papierchromatographisch (Phenol/Wasser) identifiziert.

α-N-Formylamino-β-(indolyl-(3))-propionsäureamid (*VI*, $R = \beta\text{-C}_8\text{H}_6\text{N} -$) (*N*-Formyltryptophanamid): Aus 1.5 g *Indolal-thiohydantoin* werden 0.7 g farblose Kristalle erhalten, die nach dem Umkristallisieren aus Isoamylacetat farblose Blättchen vom Schmp. 178° geben.



DL-Tryptophan: Das formylierte Tryptophanamid wird mit 2*n* NaOH übergossen und auf dem Wasserbad eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen und mit verd. Salzsäure schwach angesäuert. Man bringt nochmals zur Trockne, nimmt in wenig Wasser auf und vergleicht papierchromatographisch mit authent. *Tryptophan*.

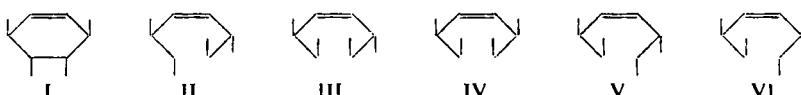
RUDOLF CRIEGELE und PAULINE BECHER *)

DARSTELLUNG VON KONDURIT-D DURCH DIENSYNTHESE

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe
(Eingegangen am 1. August 1957)

Aus 1,4-Diacetoxy-butadien und Vinylencarbonat wurde ein Addukt erhalten, dessen Verseifung zum „*all-cis*“-Cyclohexentetrol führte. Die Konfiguration wurde durch Abbau zu Alloschleimsäure sowie durch Überführung in Alloinosit bewiesen.

Tetrahydroxy-cyclohexen kann in den sechs diastereomeren Formen I–VI vorkommen, von denen I und IV Mesoformen, die übrigen Racemformen sind:



Nach dem zuerst aufgefundenen Vertreter, den K. KUBLER¹⁾ aus der Kondurango-rinde isolierte, werden die Verbindungen *Kondurite* genannt und in der Reihenfolge der Entdeckung mit römischen Ziffern bezeichnet.

*) Dissertation., T. H. Karlsruhe 1957. ¹⁾ Arch. Pharmaz. 246, 620 [1908].