

Lithiumsalz der α -Picolyl-sulfinsäure: In 100 ccm einer 0.7 m äther. *Phenyl-lithiumlösung* rührt man 6.5 g α -Picolin in 30 ccm Äther ein. Am nächsten Tag leitet man unter Eiskühlung in die tiefrote Lösung bis zur Sättigung *Schwefeldioxyd* ein. Man entfernt dann die Kühlung und leitet bis zur Beendigung der Reaktion unter häufigem Umschwenken weiter SO_2 ein. Zum Schluß ist die tiefrotbraune Färbung des Picolyl-lithiums verschwunden. Das ausgefallene Lithiumsalz wird abgesaugt und mit Äther gewaschen.

Die freie Sulfinsäure ließ sich nicht gewinnen. Auch Versuche zur Addition an Chinon und Acrylnitril waren vergeblich.

Spaltung der Picolyl-sulfinsäure: 1 g Lithiumsalz werden in 5 ccm Eisessig 2 Min. gekocht. Man stellt mit konz. Natronlauge stark alkalisch, wobei sich an der Oberfläche α -Picolin abscheidet, und nimmt in Äther auf. Nach Vertreiben des Äthers löst man den Rückstand in Äthanol und fällt mit äthanol. Pikrinsäurelösung das Pikrat. Aus Wasser gelbe Kristalle vom Schmp. 162° . Misch-Schmp. mit α -Picolin-pikrat: 162° .

HELMUT ZINNER und CARL-GOTTFRIED DÄSSLER

Derivate der Zucker-mercaptale, XXI¹⁾

2.4-Benzyliden- und 2.4-Äthyliden-D-glucuron-mercaptale

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Rostock

(Eingegangen am 22. Januar 1960)

Herrn Professor Dr. F. Micheel zum 60. Geburtstag gewidmet

D-Glucuron-mercaptale werden in gut kristallisierte 2.4.5-Tribenzoyl-D-glucuron-mercaptale übergeführt. Daraus gewinnt man durch Abspalten von Mercaptan das 2.4.5-Tribenzoyl- α -D-glucuron, das als *p*-Nitro-phenylhydrazon charakterisiert wird. Durch Behandeln der D-Glucuron-mercaptale mit Benzaldehyd und Chlorwasserstoff erhält man 2.4-Benzyliden-D-glucuron-mercaptale, die durch Reduktion mit LiBH_4 2.4-Benzyliden-D-glucose-mercaptale, durch Abspalten von Mercaptan das 2.4-Benzyliden-D-glucuron ergeben. Letzteres läßt sich mit LiBH_4 zum 2.4-Benzyliden-D-sorbit reduzieren. Durch Behandeln der D-Glucuron-mercaptale mit Acetaldehyd und Chlorwasserstoff gewinnt man 2.4-Äthyliden-D-glucuron-mercaptale. Daraus kann man in Analogie zu den entsprechenden Benzylidenverbindungen die 2.4-Äthyliden-D-glucose-mercaptale und das 2.4-Äthyliden-D-glucuron gewinnen, dessen Struktur durch Überführen in den 1.3.5.6-Tetraacetyl-2.4-äthyliden-D-sorbit bewiesen wird.

Vor einiger Zeit hatten wir D-Glucuron-mercaptale (I) durch Schütteln von D-Glucuron mit Mercaptanen und Salzsäure dargestellt. Aus der salzsauren Lösung wurden die gebildeten Mercaptale mit Wasser als Öle ausgefällt, die durch Aufnehmen in Chloroform, Ausschütteln der Lösung mit Hydrogencarbonat und Einengen gereinigt wurden²⁾. Die D-Glucuron-mercaptale lassen sich allgemein mit

¹⁾ XX. Mitteil.: H. ZINNER, G. SYCH und F. SCHNEIDER, Chem. Ber. **93**, 468 [1960].

²⁾ H. ZINNER, C.-G. DÄSSLER und G. REMBARZ, Chem. Ber. **91**, 427 [1958].

besseren Ausbeuten (90–95% d. Th.) gewinnen, wenn man die Reaktionslösung mit Methanol verdünnt, mit Bleicarbonat neutralisiert, die Bleisalze abfiltriert und das Filtrat eindampft. Die Mercaptale enthalten zwar Spuren von Blei, die aber bei allen durchgeführten Umsetzungen nicht stören.

Die sirupösen D-Glucuron-mercaptale charakterisierten wir früher als Triacetate²⁾. Wesentlich besser als diese kristallisieren die entsprechend aufgebauten 2.4.5-Tribenzoyl-D-glucuron-mercaptale (II), welche man durch Benzoylieren der D-Glucuron-mercaptale mit Benzoylchlorid in einem Lösungsmittelgemisch von Chloroform und Pyridin bei 0° gewinnt.

Aus den 2.4.5-Tribenzoyl-D-glucuron-mercaptalen läßt sich durch Abspalten von Mercaptan mit Quecksilber(II)-chlorid das amorphe 2.4.5-Tribenzoyl-*al*-D-glucuron (III) darstellen, das zwar nicht ganz rein ist, aber in ein gut kristallisiertes, analysenreines *p*-Nitro-phenylhydrazon übergeführt werden kann.

Beim Behandeln der D-Glucuron-mercaptale (I) mit Benzaldehyd und Chlorwasserstoff entstehen gut kristallisierende 2.4-Benzyliden-D-glucuron-mercaptale (IV) mit Ausbeuten von 51–84% d. Th. Der Benzylidenrest ist sehr fest am Zucker gebunden; er wird durch einstündiges Erhitzen mit einem Gemisch von Äthanol/Wasser/Eisessig (3:3:4) nicht abgespalten.

Aus den Mercaptalen IV erhält man durch Abspalten von Mercaptan ein gut kristallisiertes 2.4-Benzyliden-D-glucuron-monohydrat (V). Aus den für die Verbindung zutreffenden Analysenwerten geht jedoch die Struktur nicht eindeutig hervor. Die Verbindung könnte auch 2.4-Benzyliden-D-glucuronsäure sein, der die gleiche Summenformel ($C_{13}H_{14}O_7$) zukommt. Die Entscheidung zwischen dem Monohydrat der Lactonform und der freien Säure ist durch die Reaktion mit Diazomethan möglich. Die Säure muß damit reagieren, das Lacton darf dies nicht. Da keine Umsetzung mit Diazomethan eintritt, kann nur das 2.4-Benzyliden-D-glucuron-monohydrat vorliegen. Bei der bisher beobachteten großen Stabilität des Lactonringes in D-Glucuronderivaten ist das verständlich. Die Lactonstruktur von V wird auch durch die Darstellung eines *p*-Nitro-phenylhydrazons (VI) unterstrichen, dessen Analysenwerte für das D-Glucuronderivat, nicht aber für ein D-Glucuronsäurederivat passen.

Va trägt am C-Atom 5 eine freie Hydroxylgruppe und kann daher ein cyclisches Halbacetal mit Pyranring (Vb) bilden. Ob die Verbindung die gestreckte Form (Va) oder einen Pyranring (Vb) besitzt, kann nicht entschieden werden. Für das oben erwähnte *p*-Nitro-phenylhydrazon (VI) wäre die Struktur eines *N*-Glykosides mit Pyranring ebenfalls möglich.

V zeigt eine starke Mutarotation. Die spezif. Drehung in Pyridin sinkt von +92° nach 20 Min. auf –61° nach 130 Stdn.; in Dimethylformamid geht der Drehwert von +55° nach 15 Min. auf –59° nach 48 Stdn. zurück. Nach Ablauf der Mutarotation erhält man aus der eingeeengten Lösung durch Ausfällen mit Wasser und Umkristallisieren aus Essigester/Petroläther ein 2.4-Benzyliden-D-glucuron, das andere Eigenschaften zeigt als das zur Mutarotation eingesetzte Monohydrat. Es ist kristallwasserfrei, löst sich allgemein besser, schmilzt scharf bei 139° und zeigt eine spezif. Drehung von –75° in Pyridin und –58° in Dimethylformamid. Wir nehmen an, daß dieses

nach links drehende 2.4-Benzyliden-D-glucuron einen β -Pyran-Ring besitzt. Vorausgesetzt, daß das 2.4-Benzyliden-D-glucuron-monohydrat eine cyclische Struktur (Vb) hätte, müßte es auf Grund der positiven Drehung zur α -Reihe gehören.

Wenn man 2.4-Benzyliden-D-glucuron vom Schmp. 139° nicht aus Essigester/Petroläther, sondern aus Wasser umkristallisiert, erhält man ein bei 125–127° schmelzendes 2.4-Benzyliden-D-glucuron, das die gleiche spezif. Drehung wie die hochschmelzende Verbindung zeigt und durch Umkristallisieren aus Essigester/Petroläther wieder in diese zurückverwandelt werden kann. Da sich die beiden Verbindungen nur im kristallisierten Zustand voneinander unterscheiden, dürften sie zwei Kristallmodifikationen sein.

Das Monohydrat V läßt sich mit komplexen Hydriden reduzieren. Lithiumaluminiumhydrid ist hierfür nicht geeignet, weil es nur in wasserfreien Lösungsmitteln angewandt werden kann, in denen sich aber die Benzylidenverbindung zu wenig löst. In einem Lösungsmittelgemisch von Dioxan und Wasser oder Tetrahydrofuran und Wasser reduzieren Lithiumborhydrid oder Natriumborhydrid sowohl die Aldehyd- als auch die Lactongruppierung des 2.4-Benzyliden-D-glucurons unter Bildung von 2.4-Benzyliden-D-sorbit (VIII). Dieser ist schon auf anderem Wege dargestellt³⁾ und seine Konstitution bewiesen worden^{4,5)}. Damit ist auch die Konstitution des 2.4-Benzyliden-D-glucurons (V) und die der 2.4-Benzyliden-D-glucuron-mercaptale (IV) sichergestellt.

Beim Behandeln der Mercaptale IV mit Lithiumborhydrid oder Natriumborhydrid wird nur die Lactongruppierung reduziert, die Mercaptalgruppierung wird nicht angegriffen; es entstehen 2.4-Benzyliden-D-glucose-mercaptale (VII), die als kristallisierte Verbindungen mit Ausbeuten von 95% d. Th. gewonnen werden. Das Derivat des Di-n-butylmercaptals und des Dibenzylmercaptals treten in zwei Kristallmodifikationen auf. Beim Umkristallisieren des rohen 2.4-Benzyliden-D-glucose-di-n-butylmercaptals aus Äthanol erhält man zunächst Nadelchen vom Schmp. 118°, die durch Umkristallisieren aus Petroläther eine Modifikation vom Schmp. 135° ergeben. Beide Modifikationen zeigen die gleiche spezif. Drehung. Eine Umwandlung der hochschmelzenden Form in die niedrigschmelzende durch erneutes Umkristallisieren aus Äthanol ist nicht möglich. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim 2.4-Benzyliden-D-glucose-dibenzylmercaptal; es bildet eine Modifikation vom Schmp. 136° aus Äthanol und eine vom Schmp. 149–150° aus Benzol.

Zur Charakterisierung der Mercaptale VII stellten wir das 3.5.6-Triacetyl-2.4-benzyliden-D-glucose-di-n-butylmercaptal und das 3.5.6-Tribenzoyl-2.4-benzyliden-D-glucose-dibenzylmercaptal dar.

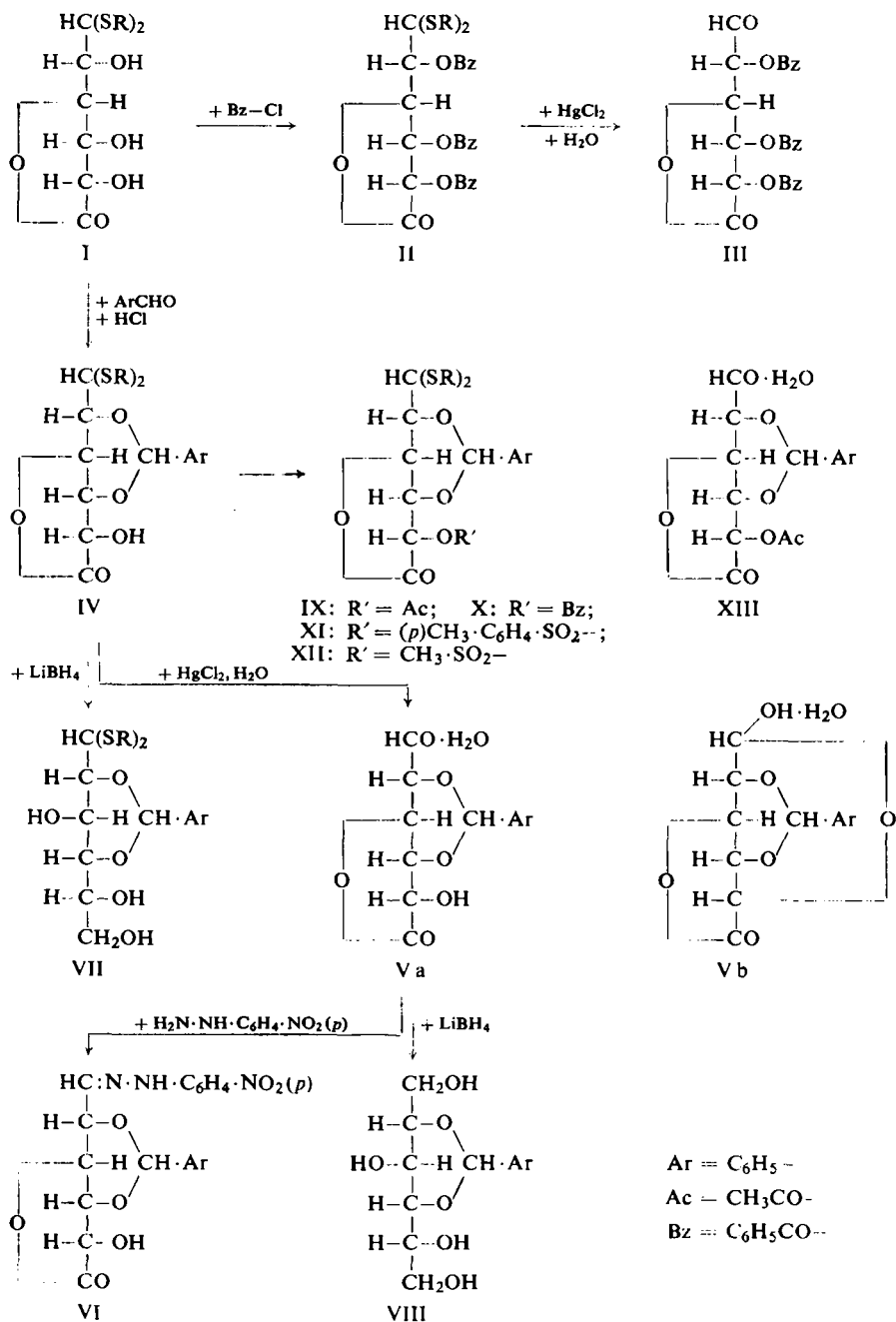
Die Mercaptale IV haben nur noch am C-Atom 5 eine freie Hydroxylgruppe. Diese läßt sich verestern. So stellten wir durch Umsetzung mit Säureanhydriden oder Säurechloriden in Pyridin die 5-Acetyl- (IX), 5-Benzoyl- (X), 5-Tosyl- (XI) und die 5-Mesyl-2.4-benzyliden-D-glucuron-mercaptale (XII) dar. Die Verbindungen kristallisieren allgemein gut und werden mit hoher Ausbeute gewonnen. Die Mesylate zer-

³⁾ L. V. VARGHA, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 18 [1935].

⁴⁾ L. V. VARGHA, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 1377 [1935].

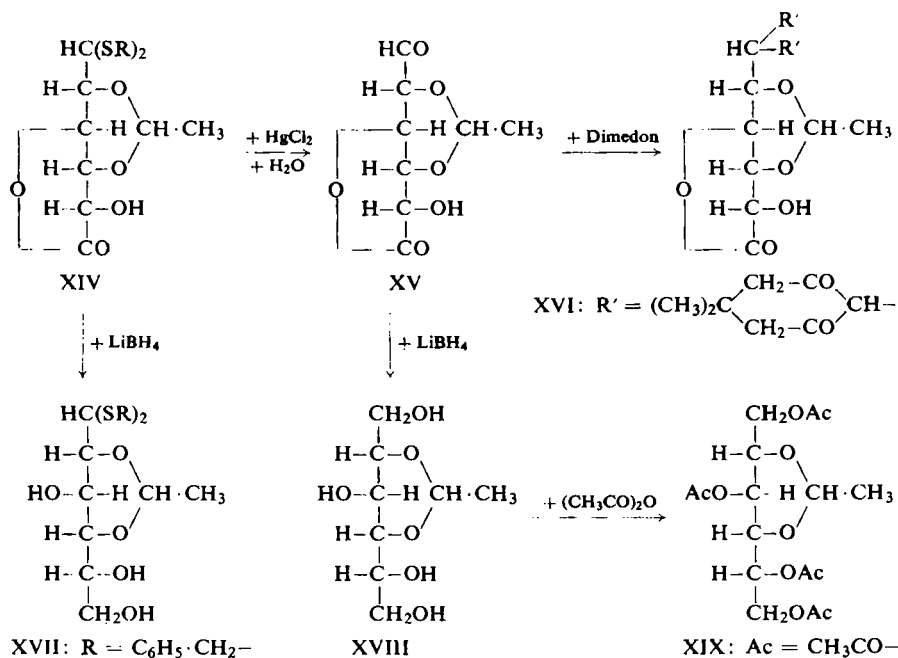
⁵⁾ F. MICHEEL und K. HASSE, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 1582 [1935].

setzen sich beim Erhitzen; daher sind ihre Schmelzpunkte von der Geschwindigkeit des Erhitzens abhängig.



Aus den 5-Acetyl-2,4-benzyliden-D-glucuron-mercaptalen (IX) erhält man durch Abspalten von Mercaptan das 5-Acetyl-2,4-benzyliden-*al*-D-glucuron-monohydrat (XIII). Die Verbindung ist nicht sehr stabil, sie muß daher möglichst schonend und rasch umkristallisiert werden. Der Schmp. ist unscharf. Die spezif. Drehung läßt sich innerhalb von 20 Min. nach Auflösen der Verbindung in Dioxan exakt messen, dann tritt merkliche Zersetzung ein, wodurch der Drehwert verändert wird. Die Verbindung bildet ein gut kristallisiertes, beständiges *p*-Nitro-phenylhydrazon.

Mit Acetaldehyd bilden die D-Glucuron-mercaptale (I) bei Gegenwart von Chlorwasserstoff 2,4-Äthyliden-D-glucuron-mercaptale (XIV). Diese kristallisieren allgemein schlechter als die entsprechenden Benzylidenverbindungen (IV). Man erhält die Mercaptale XIV zunächst als Sirupe; einige Vertreter (siehe Tab. 7) können aber durch Auflösen in Essigester und Ausfällen mit Petroläther als reine, kristallisierte Verbindungen mit Ausbeuten von 51–67% d. Th. gewonnen werden.



Aus den Mercaptalen XIV erhält man durch Abspalten von Mercaptan das 2,4-Äthyliden-D-glucuron (XV). Die Verbindung ist nicht beständig und nicht analysenrein; sie ändert ihre spezif. Drehung in Wasser von $+92^\circ$ (nach 10 Min.) auf $+83^\circ$ (nach 24 Stdn.). Die Drehungsänderung kann entweder darauf beruhen, daß sich XV in der wäßr. Lösung zersetzt, oder aber darauf, daß die *al*-Form in einer Gleichgewichtsreaktion teilweise in cyclische Halbacetalformen übergeht. Mit Dimedon bildet XV eine gut kristallisierte Bis-dimedon-Verbindung (XVI). Das deutet darauf hin, daß XV in Lösung zumindest zum Teil in der *al*-Form vorliegt, denn Halbacetalformen der Zucker reagieren nicht mit Dimedon.

Die Mercaptale XIV lassen sich mit Lithiumborhydrid zu 2.4-Äthyliden-D-glucose-mercaptalen (XVII) reduzieren. Das entsprechende Dibenzylmercaptopal erhielten wir als kristallisierte, reine Verbindung.

Durch Reduktion von XV mit Lithiumborhydrid entsteht 2.4-Äthyliden-D-sorbit (XVIII), der nur schwer kristallisiert und daher in den gut kristallisierten 1.3.5.6-Tetraacetyl-2.4-äthyliden-D-sorbit (XIX) übergeführt wird. Die Struktur von XIX wurde schon früher bewiesen^{6,7)}. Damit ist auch die Konstitution von XV und seiner Mercaptale (XIV) gesichert.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung der D-Glucuron-mercaptale (I): 7.0 g D-Glucuron, 7 ccm eines Mercaptans und 7 ccm konz. Salzsäure werden 10 Min. geschüttelt und 15 Min. stehengelassen. Dann verdünnt man mit 50 ccm Methanol, versetzt in mehreren Anteilen mit 30 g Bleicarbonat, kühlt auf 0° ab, filtriert die Bleisalze ab, schüttelt das Filtrat mit Aktivkohle, filtriert und dampft i. Vak. ein. Ausb. 90–95% d. Th., die Mercaptale zeigen die früher angegebenen Eigenschaften²⁾.

2.4.5-Tribenzoyl-D-glucuron-mercaptale (II): 0.01 Mol eines D-Glucuron-mercaptals wird in 20 ccm Chloroform und 10 ccm Pyridin gelöst, auf 0° abgekühlt und unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 4.7 ccm Benzoylchlorid in 8 ccm Pyridin versetzt. Dann läßt man 16 Stdn. bei 0° stehen, gibt 20 ccm Chloroform hinzu, schüttelt mit Wasser, Kaliumhydrogensulfatlösung und wieder mit Wasser, trocknet die Chloroformschicht mit Natriumsulfat und dampft i. Vak. zum Sirup ein. Diesen bringt man durch Auflösen in den in Tab. I angegebenen Lösungsmitteln und Stehenlassen zur Kristallisation. Das Rohprodukt wird unter Verwendung von Aktivkohle umkristallisiert. Man erhält Blättchen oder Nadeln. Einzelne Vertreter zeigt Tab. I.

Tab. I. 2.4.5-Tribenzoyl-D-glucuron-mercaptale (II)

Tribenzoat des	Ausb. in %	umkrist. aus	Schmp. °C	$[\alpha]_D^{25}$ in Chlf.	Formel Mol.-Gew.	Analyse C H
Dimethyl- mercaptals	50	n-Butanol u. Methanol	130	+118.8° (c = 0.73)	C ₂₉ H ₂₆ O ₈ S ₂ (566.6)	Ber. 61.47 4.62 Gef. 61.61 4.30
Diäthyl- mercaptals	59	n-Butanol	148	+91.1° (c = 0.66)	C ₃₁ H ₃₀ O ₈ S ₂ (594.7)	Ber. 62.60 5.08 Gef. 62.74 5.09
Di-n-propyl- mercaptals	68	n-Butanol u. Methanol	138	+77.9° (c = 0.67)	C ₃₃ H ₃₄ O ₈ S ₂ (622.7)	Ber. 63.65 5.50 Gef. 63.80 5.29
Diisopropyl- mercaptals	70	n-Propanol	165	+74.5° (c = 0.79)	C ₃₃ H ₃₄ O ₈ S ₂ (622.7)	Ber. 63.65 5.50 Gef. 63.41 5.48
Di-n-butyl- mercaptals	60	Methanol	111	+71.4° (c = 0.66)	C ₃₅ H ₃₈ O ₈ S ₂ (650.8)	Ber. 64.59 5.88 Gef. 64.80 6.03
Diisobutyl- mercaptals	59	n-Butanol	134	+75.0° (c = 0.77)	C ₃₅ H ₃₈ O ₈ S ₂ (650.8)	Ber. 64.59 5.88 Gef. 64.71 6.05
Dibenzyl- mercaptals	75	Äthanol	110	+38.1° (c = 0.60)	C ₄₁ H ₃₄ O ₈ S ₂ (718.8)	Ber. 68.50 4.77 Gef. 68.65 4.97

2.4.5-Tribenzoyl-al-D-glucuron (III): 0.01 Mol eines 2.4.5-Tribenzoyl-D-glucuron-mercaptals wird mit 70 ccm Aceton, 8 ccm Wasser und 8 g Quecksilber(II)-chlorid 3 Stdn. bei 50° gerührt.

⁶⁾ E. J. BOURNE und L. F. WIGGINS, J. chem. Soc. [London] 1948, 1933.

⁷⁾ K. GÄTZI und T. REICHSTEIN, Helv. chim. Acta 21, 186 [1938].

Dann filtriert man, wäscht den Rückstand mit Aceton nach, versetzt das Filtrat mit 6 g gelbem Quecksilberoxyd, rührt 4 Stdn. bei 50°, filtriert die Quecksilberverbindungen ab, wäscht mit Aceton und engt das Filtrat i. Vak. zu einem Sirup ein. Dieser wird viermal mit je 25 ccm warmem Chloroform extrahiert. Die vereinigten Filtrate werden mit *n* KJ und mit Wasser geschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Man erhält 3.9 g (80% d. Th.) eines amorphen Pulvers, $[\alpha]_D^{25}$: +94.9° (*c* = 0.49, in Chlf.). Die Verbindung ist nicht analysenrein.

p-Nitro-phenylhydrazon: 0.25 g *III* werden mit 0.1 g *p*-Nitro-phenylhydrazin und 15 ccm Methanol 30 Min. gekocht. Das beim Erkalten ausfallende Rohprodukt wird aus Essigester/Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.19 g (61% d. Th.), gelbe Nadeln, Schmp. 230–232° (Zers. ab 170°), $[\alpha]_D^{25}$: –156.0° (*c* = 0.40, in Chlf.).

$C_{33}H_{25}N_3O_{10}$ (623.6) Ber. C 63.55 H 4.04 N 6.74 Gef. C 63.27 H 3.67 N 6.60

2.4-Benzyliden-D-glucuron-mercaptale (IV): Man löst 0.01 Mol eines *D*-Glucuron-mercaptals unter schwachem Erwärmen in 14 ccm frisch destilliertem *Benzaldehyd*, kühlt auf 0° ab und leitet unter weiterer Kühlung trockenen Chlorwasserstoff (etwa 4 Blasen pro Sek.) ein, bis eine gallertartige Masse entstanden ist. Diese schüttelt man kräftig mit Petroläther durch, filtriert und wäscht den Rückstand noch einmal mit Petroläther. Der Rückstand wird dann in Chloroform gelöst, die Lösung mit festem Natriumhydrogencarbonat geschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Die Rohprodukte kristallisiert man aus Äthanol (Derivat des Dimethyl-, Diäthyl- und Di-*n*-propylmercaptals) oder aus *n*-Propanol und Wasser (Derivat des Diisopropyl-, Di-*n*-butyl-, Diisobutyl- und Dibenzylmercaptals) um. Die Verbindungen kristallisieren in langen Nadeln, einzelne Vertreter zeigt Tab. 2.

Tab. 2. 2.4-Benzyliden-D-glucuron-mercaptale (IV)

Derivat des	Ausb. in %	Schmp. °C	$[\alpha]_D^{25}$ in Pyridin	Formel Mol.-Gew.	Analyse C H
Dimethyl- mercaptals	67	206	+10.7° (<i>c</i> = 1.84)	$C_{15}H_{18}O_5S_2$ (342.4)	Ber. 52.62 5.30 Gef. 52.86 5.53
Diäthyl- mercaptals	60	176	+26.8° (<i>c</i> = 1.55)	$C_{17}H_{22}O_5S_2$ (370.5)	Ber. 55.11 5.99 Gef. 55.31 5.67
Di- <i>n</i> -propyl- mercaptals	76	175	+33.0° (<i>c</i> = 1.24)	$C_{19}H_{26}O_5S_2$ (398.5)	Ber. 57.26 6.57 Gef. 57.20 6.49
Diisopropyl- mercaptals	60	205	+58.6° (<i>c</i> = 1.64)	$C_{19}H_{26}O_5S_2$ (398.5)	Ber. 57.26 6.57 Gef. 57.18 6.49
Di- <i>n</i> -butyl- mercaptals	51	153	+35.1° (<i>c</i> = 1.88)	$C_{21}H_{30}O_5S_2$ (426.6)	Ber. 59.12 7.09 Gef. 59.05 7.36
Diisobutyl- mercaptals	66	181	+25.9° (<i>c</i> = 1.84)	$C_{21}H_{30}O_5S_2$ (426.6)	Ber. 59.12 7.09 Gef. 59.23 7.07
Dibenzyl- mercaptals	84	181	+75.5° (<i>c</i> = 1.39)	$C_{27}H_{26}O_5S_2$ (494.6)	Ber. 65.56 5.30 Gef. 65.37 5.58

2.4-Benzyliden-D-glucuron-monohydrat (V): 0.005 Mol eines *2.4-Benzyliden-D-glucuron-mercaptals* werden mit 35 ccm Aceton, 4 ccm Wasser, 4 g *Quecksilber(II)-chlorid* und 4 g gelbem Quecksilberoxyd 4 Stdn. bei 40° gerührt. Dann filtriert man die Quecksilberverbindung ab, wäscht diese mit Aceton nach und engt die vereinigten Filtrate bei Gegenwart von Quecksilberoxyd i. Vak. ein. Dann extrahiert man den Rückstand fünfmal mit je 8 ccm heißem Wasser, kühlt die Extrakte sofort auf 0° und saugt die ausgefallenen Rohprodukte ab. Die Mutterlauge wird mit einem Anionenaustauscher gerührt, bis keine Quecksilberionen mehr nachgewiesen werden können, auf 5 ccm eingeeengt und auf 0° abgekühlt, wobei weiteres Rohprodukt auskristallisiert. Die vereinigten Rohprodukte werden noch einmal aus Wasser

umkristallisiert. Ausb. 0.96 g (68% d. Th.), Nadeln, die sich beim Erhitzen ab 120° zersetzen, $[\alpha]_D^{25}$: +92.0° (nach 20 Min.) \rightarrow -61.1° (nach 130 Stdn., $c = 0.96$, in Pyridin), $[\alpha]_D^{25}$: +54.9° (nach 15 Min.) \rightarrow -59.0° (nach 48 Stdn., $c = 1.26$, in Dimethylformamid).

$C_{13}H_{12}O_6 \cdot H_2O$ (282.2) Ber. C 55.33 H 5.00 Gef. C 55.20 H 5.05

2.4-Benzyliden-D-glucuron-p-nitro-phenylhydrazon (VI) wird aus 0.14 g V mit 0.1 g p-Nitro-phenylhydrazin dargestellt, wie oben angegeben. Ausb. 0.13 g (66% d. Th.), gelbe Nadeln aus Aceton/Äthanol, Schmp. 250–280° (Zers.), $[\alpha]_D^{25}$: +163.2° ($c = 0.79$, in Pyridin).

$C_{19}H_{17}N_3O_7$ (399.4) Ber. C 57.13 H 4.29 N 10.53 Gef. C 57.22 H 4.06 N 10.67

2.4-Benzyliden-D-glucuron: 0.56 g (0.002 Mol) **2.4-Benzyliden-D-glucuron-monohydrat** werden in 15 ccm Dimethylformamid gelöst und 48 Stdn. stehengelassen. Dann dampft man i. Vak. bei 45° Badtemp. ein, bringt den Rückstand durch Verreiben mit 60 ccm Wasser zur Kristallisation, saugt ab, trocknet und kristallisiert aus Essigester/Petroläther um. Ausb. 0.36 g (69% d. Th.), Stäbchen, Schmp. 139°, $[\alpha]_D^{25}$: -58.4° ($c = 0.79$, in Dimethylformamid), $[\alpha]_D^{25}$: -74.5° ($c = 0.99$, in Pyridin).

Beim Umkristallisieren aus Wasser erhält man eine Modifikation vom Schmp. 125–127° mit gleicher spezif. Drehung.

$C_{13}H_{12}O_6$ (264.2) Ber. C 59.10 H 4.58 Gef. C 59.41 H 4.59

2.4-Benzyliden-D-sorbit (VIII): 0.56 g (0.002 Mol) **2.4-Benzyliden-D-glucuron-monohydrat** werden in 15 ccm eines Gemisches aus Tetrahydrofuran und Wasser (4:1) gelöst, unter Rühren mit 0.2 g $LiBH_4$ versetzt und 3 Stdn. auf 40° erwärmt. Dann zersetzt man das überschüssige Reduktionsmittel mit 10-proz. Essigsäure, gibt 50 ccm Wasser hinzu, entsalzt durch Rühren mit einem Anionen- und einem Kationenaustauscher, dampft i. Vak. ein und kristallisiert aus Wasser um. Ausb. 0.18 g (33% d. Th.), Nadelchen, Schmp. 174–176°, $[\alpha]_D^{25}$: -1.0° ($c = 0.48$, in Wasser). Lit.³⁾: Schmp. 176°.

2.4-Benzyliden-D-glucose-mercaptale (VII) und Derivate

1. **2.4-Benzyliden-D-glucose-diisopropylmercaptal:** 4.0 g (0.01 Mol) **2.4-Benzyliden-D-glucuron-diisopropylmercaptal** werden in 25 ccm Tetrahydrofuran mit 0.8 g $LiBH_4$ unter Rühren 3 Stdn. auf 40° erwärmt. Dann neutralisiert man mit verd. Essigsäure, gibt noch etwa 250 ccm Wasser hinzu und kristallisiert das ausgefallene Rohprodukt aus Äthanol/Wasser oder aus Petroläther um. Ausb. 3.8 g (95% d. Th.), Nadelchen, Schmp. 137–138°, $[\alpha]_D^{25}$: +15.1° ($c = 0.46$, in Chlf.).

$C_{19}H_{30}O_5S_2$ (402.6) Ber. C 56.68 H 7.51 Gef. C 56.46 H 7.79

2. **2.4-Benzyliden-D-glucose-di-n-butylmercaptal:** Man reduziert 4.26 g (0.01 Mol) **2.4-Benzyliden-D-glucuron-di-n-butylmercaptal** mit 0.8 g $LiBH_4$ in 40 ccm eines Gemisches von Dioxan/Wasser (9:1) und arbeitet auf, wie unter 1. angegeben. Das Rohprodukt wird aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 4.1 g (95% d. Th.), Nadelchen, Schmp. 118–119°, $[\alpha]_D^{25}$: -13.4° ($c = 0.54$, in Chlf.). Durch Umkristallisieren aus Petroläther (Sdp. 100°) erhält man eine Modifikation vom Schmp. 135°, $[\alpha]_D^{25}$: -12.6° ($c = 0.61$, in Chlf.).

$C_{21}H_{34}O_5S_2$ (430.6) Ber. C 58.57 H 7.96 Gef. C 58.37 H 8.01

3. **2.4-Benzyliden-D-glucose-dibenzylmercaptal:** Man reduziert 5.0 g (0.01 Mol) **2.4-Benzyliden-D-glucuron-dibenzylmercaptal** mit 0.8 g $LiBH_4$ in 40 ccm Dioxan und arbeitet auf, wie unter 1. beschrieben. Das Rohprodukt wird aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 4.7 g (95% d. Th.), Nadelchen, Schmp. 136°, $[\alpha]_D^{25}$: +5.2° ($c = 0.99$, in Dioxan). Aus Benzol erhält man eine Modifikation vom Schmp. 149–150°, $[\alpha]_D^{25}$: +5.0° ($c = 0.78$, in Dioxan).

$C_{27}H_{30}O_5S_2$ (498.6) Ber. C 65.03 H 6.06 Gef. C 65.13 H 6.37

4. *3.5.6-Triacetyl-2.4-benzyliden-D-glucose-di-n-butylmercaptal*: 0.43 g (0.001 Mol) *2.4-Benzyliden-D-glucose-di-n-butylmercaptal* werden mit 3 ccm Pyridin und 0.8 ccm *Acetanhydrid* 15 Stdn. bei 0° acetyliert. Dann gießt man in 150 ccm 2-proz. Essigsäure, wobei ein Sirup ausfällt, der beim Anreiben bald kristallisiert. Das Rohprodukt wird aus Petroläther umkristallisiert. Ausb. 0.33 g (59% d. Th.), Nadeln, Schmp. 58–60°, $[\alpha]_D^{25}$: -3.1° ($c = 0.56$, in Chlf.).

$C_{27}H_{40}O_8S_2$ (556.7) Ber. C 58.25 H 7.24 Gef. C 58.41 H 7.23

5. *3.5.6-Tribenzoyl-2.4-benzyliden-D-glucose-dibenzylmercaptal*: 0.5 g (0.001 Mol) *2.4-Benzyliden-D-glucose-dibenzylmercaptal* werden in 4 ccm Pyridin mit 0.5 ccm *Benzoylchlorid* bei 0° benzoyliert. Der beim Eingießen in 200 ccm 2-proz. Essigsäure ausfallende Sirup wird beim mehrfachen Umlösen aus Isopropylalkohol kristallin. Ausb. 0.4 g (49% d. Th.), Blättchen, Schmp. 142°, $[\alpha]_D^{25}$: -16.2° ($c = 0.98$, in Pyridin).

$C_{48}H_{42}O_8S_2$ (810.9) Ber. C 71.09 H 5.22 Gef. C 71.21 H 5.38

5-Acetyl-2.4-benzyliden-D-glucuron-mercaptale (IX): Eine Lösung von 0.001 Mol eines *2.4-Benzyliden-D-glucuron-mercaptals* in 5 ccm Pyridin wird mit 0.3 ccm *Acetanhydrid* 45 Stdn. bei 0° aufbewahrt. Dann gießt man in 200 ccm 2-proz. Essigsäure und kristallisiert das dabei ausfallende Rohprodukt aus n-Propanol um. Nur das Derivat des Dibenzylmercaptals wird aus Essigester umkristallisiert. Man erhält Nadeln, einzelne Vertreter zeigt Tab. 3.

Tab. 3. *5-Acetyl-2.4-benzyliden-D-glucuron-mercaptale (IX)*

Derivat des	Ausb. in %	Schmp. °C	$[\alpha]_D^{25}$ in Chlf.	Formel Mol.-Gew.	Analyse C H
Dimethyl- mercaptals	91	171	+108.3° ($c = 0.54$)	$C_{17}H_{20}O_6S_2$ (384.5)	Ber. 53.10 5.25 Gef. 53.47 5.44
Diäthyl- mercaptals	95	162	+118.8° ($c = 0.46$)	$C_{19}H_{24}O_6S_2$ (412.5)	Ber. 55.32 5.87 Gef. 55.36 5.50
Di-n-propyl- mercaptals	91	165	+122.8° ($c = 0.63$)	$C_{21}H_{28}O_6S_2$ (440.6)	Ber. 57.24 6.40 Gef. 57.47 6.74
Diisopropyl- mercaptals	95	178	+141.5° ($c = 0.40$)	$C_{21}H_{28}O_6S_2$ (440.6)	Ber. 57.24 6.40 Gef. 57.03 6.07
Di-n-butyl- mercaptals	92	148	+102.3° ($c = 0.67$)	$C_{23}H_{32}O_6S_2$ (468.6)	Ber. 58.95 6.88 Gef. 59.11 6.95
Dibenzyl- mercaptals	91	212	+163.1° ($c = 0.67$)	$C_{29}H_{28}O_6S_2$ (536.6)	Ber. 64.91 5.26 Gef. 64.86 5.34

5-Benzoyl-2.4-benzyliden-D-glucuron-mercaptale (X): Eine Lösung von 0.001 Mol eines *2.4-Benzyliden-D-glucuron-mercaptals* in 4 ccm Pyridin wird bei 0° mit 0.2 ccm *Benzoylchlorid* versetzt. Dann läßt man 3 Stdn. bei 0° stehen, gießt in 200 ccm 2-proz. Essigsäure und

Tab. 4. *5-Benzoyl-2.4-benzyliden-D-glucuron-mercaptale (X)*

Derivat des	Ausb. in %	Schmp. °C	$[\alpha]_D^{25}$ in Chlf.	Formel Mol.-Gew.	Analyse C H
Dimethyl- mercaptals	85	159	+96.6° ($c = 0.74$)	$C_{22}H_{22}O_6S_2$ (446.5)	Ber. 59.18 4.96 Gef. 58.97 5.21
Diäthyl- mercaptals	91	138	+118.1° ($c = 0.80$)	$C_{24}H_{26}O_6S_2$ (474.6)	Ber. 60.73 5.52 Gef. 60.60 5.76
Di-n-butyl- mercaptals	88	119	+107.2° ($c = 0.62$)	$C_{28}H_{34}O_6S_2$ (530.7)	Ber. 63.37 6.46 Gef. 63.12 6.43
Dibenzyl- mercaptals	90	157	+174.0° ($c = 0.58$)	$C_{34}H_{30}O_6S_2$ (598.7)	Ber. 68.22 5.05 Gef. 68.33 5.01

kristallisiert das ausgefallene Rohprodukt aus n-Propanol um. Die Verbindungen kristallisieren in Nadeln, einzelne Vertreter zeigt Tab. 4.

5-Tosyl-2.4-benzyliden-D-glucuron-mercaptale (XI) werden mit 0.22 g *p*-Toluolsulfonsäurechlorid dargestellt, wie zuvor angegeben. Das Reaktionsgemisch läßt man jedoch 20 Stdn. bei 0° stehen. Beim Eingießen in verd. Essigsäure fallen die Rohprodukte zunächst als Sirupe aus, die aber beim Anreiben bald fest werden. Durch Umkristallisieren aus n-Propanol gewinnt man Nadeln. Einzelne Vertreter zeigt die Tab. 5.

Tab. 5. 5-Tosyl-2.4-benzyliden-D-glucuron-mercaptale (XI)

Derivat des	Ausb. in %	Schmp. °C	$[\alpha]_D^{25}$ in Chlf.	Formel Mol.-Gew.	Analyse C H	
Dimethyl- mercaptals	87	137	+ 58.5° (<i>c</i> = 0.75)	C ₂₂ H ₂₄ O ₇ S ₃ (496.6)	Ber. 53.20	4.87
Diäthyl- mercaptals	82	116	+ 79.1° (<i>c</i> = 0.75)	C ₂₄ H ₂₈ O ₇ S ₃ (524.7)	Ber. 54.93	5.38
Di-n-propyl- mercaptals	78	136	+ 76.3° (<i>c</i> = 0.54)	C ₂₆ H ₃₂ O ₇ S ₃ (552.7)	Ber. 56.50	5.83
Diisopropyl- mercaptals	80	168	+ 98.0° (<i>c</i> = 0.72)	C ₂₆ H ₃₂ O ₇ S ₃ (552.7)	Ber. 56.50	5.83
Di-n-butyl- mercaptals	81	100	+ 71.5° (<i>c</i> = 0.79)	C ₂₈ H ₃₆ O ₇ S ₃ (580.8)	Ber. 57.90	6.25
Dibenzyl- mercaptals	82	130	+ 131.7° (<i>c</i> = 0.72)	C ₃₄ H ₃₂ O ₇ S ₃ (648.8)	Ber. 62.94	4.97
					Gef. 62.97	4.97

5-Mesyl-2.4-benzyliden-D-glucuron-mercaptale (XII) erhält man mit 0.13 ccm *Methansulfonsäurechlorid* wie zuvor angegeben. Das rohe Derivat des Dimethylmercaptals kristallisiert man aus Aceton/n-Propanol (1:3), das des Di-n-propylmercaptals aus Methanol/Wasser (4:1), die übrigen in Tab. 6 aufgeführten Verbindungen aus Äthanol um. Die Verbindungen kristallisieren in Nadeln, sie schmelzen unter Zersetzung⁸⁾.

Tab. 6. 5-Mesyl-2.4-benzyliden-D-glucuron-mercaptale (XII)

Derivat des	Ausb. in %	Schmp. ⁸⁾ °C	$[\alpha]_D^{25}$ in Chlf.	Formel Mol.-Gew.	Analyse C H	
Dimethyl- mercaptals	81	179	+ 23.9° (<i>c</i> = 1.27, in Pyridin)	C ₁₆ H ₂₀ O ₇ S ₃ (420.5)	Ber. 45.70	4.80
					Gef. 45.43	4.40
Diäthyl- mercaptals	80	162	+ 52.1° (<i>c</i> = 0.53)	C ₁₈ H ₂₄ O ₇ S ₃ (448.6)	Ber. 48.19	5.39
					Gef. 48.28	5.38
Di-n-propyl- mercaptals	80	139	+ 52.0° (<i>c</i> = 0.63)	C ₂₀ H ₂₈ O ₇ S ₃ (476.6)	Ber. 50.40	5.92
					Gef. 50.47	6.26
Di-n-butyl- mercaptals	81	144	+ 49.7° (<i>c</i> = 0.78)	C ₂₂ H ₃₂ O ₇ S ₃ (504.7)	Ber. 52.35	6.39
					Gef. 52.09	6.46
Dibenzyl- mercaptals	82	148	+ 126.8° (<i>c</i> = 0.68)	C ₂₈ H ₂₈ O ₇ S ₃ (572.7)	Ber. 58.72	4.93
					Gef. 58.87	4.72

5-Acetyl-2.4-benzyliden-al-D-glucuron-monohydrat (XIII): 0.01 Mol eines 5-Acetyl-2.4-benzyliden-D-glucuron-mercaptals wird mit 70 ccm Aceton, 6 g *Quecksilber(II)-chlorid*, 6 g gelbem Quecksilberoxyd und 8 ccm Wasser 4 Stdn. bei 30° und 2 Stdn. bei 40° gerührt. Dann

⁸⁾ Wir bestimmten die Schmelzpunkte auf dem Mikroheiztisch nach BOETIUS, indem wir die Temperatur um 4° pro Min. steigerten.

filtriert man, versetzt das Filtrat mit 50 ccm Wasser, rührt mit 25 g eines Anionenaustauschers (Wofatit L), bis die Lösung frei von Quecksilberionen ist, filtriert, engt i. Vak. bei 30° Badtemp. auf 40 ccm ein, läßt etwa 16 Stdn. bei 0° stehen und saugt das ausgefallene Rohprodukt ab. Dieses wird durch Auflösen in Wasser und schnelles Abkühlen umkristallisiert. Ausb. 2.3 g (71 % d. Th.), Nadeln, Schmp. 115–135° (Zers.), $[\alpha]_D^{25}$: +155.0° (nach 10 Min., $c = 0.98$, in Dioxan).

$C_{15}H_{14}O_7 \cdot H_2O$ (324.3) Ber. C 55.55 H 4.97 Gef. C 55.24 H 5.18

5-Acetyl-2.4-benzyliden-D-glucuron-p-nitro-phenylhydrazon wird aus 0.16 g XIII mit 0.1 g p-Nitro-phenylhydrazin gewonnen, wie oben angegeben. Ausb. 0.17 g (77 % d. Th.), gelbe Blättchen, Schmp. 230–235° (Zers. ab 215°), $[\alpha]_D^{25}$: +197.1° ($c = 1.56$, in Pyridin).

$C_{21}H_{19}N_3O_8$ (441.4) Ber. C 57.14 H 4.34 N 9.52 Gef. C 56.96 H 4.54 N 9.41

2.4-Äthyliden-D-glucuron-mercaptale (XIV): In ein Gemisch von 0.01 Mol eines D-Glucuron-mercaptals und 12 ccm Acetaldehyd leitet man bei 0° 15 Min. lang trockenen Chlorwasserstoff (etwa 4 Blasen pro Sek.) ein, wobei sich das Mercaptal löst. Dann gibt man 250 ccm Eiswasser hinzu, verreibt den ausfallenden Sirup mehrfach mit frischem Eiswasser, filtriert die dabei entstehende feste Masse ab, löst sie in Chloroform, wäscht die Lösung mit Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und dampft i. Vak. ein. Der Rückstand wird durch Lösen in Essigester und langsame Ausfällen mit Petroläther umkristallisiert. Die Verbindungen kristallisieren in Blättchen oder Nadeln, einzelne Vertreter sind in Tab. 7 aufgeführt.

Tab. 7. 2.4-Äthyliden-D-glucuron-mercaptale (XIV)

Derivat des	Ausb. in %	Schmp. °C	$[\alpha]_D^{25}$ in Chlf.	Formel Mol.-Gew.	Analyse C H
Dimethyl-mercaptals	50	181	+33.8° ($c = 0.63$)	$C_{10}H_{16}O_5S_2$ (280.4)	Ber. 42.83 5.75 Gef. 42.53 5.59
Diäthyl-mercaptals	55	175	+58.6° ($c = 1.06$)	$C_{12}H_{20}O_5S_2$ (308.4)	Ber. 46.73 6.54 Gef. 46.81 6.82
Di-n-propyl-mercaptals	53	118	+58.0° ($c = 0.69$)	$C_{14}H_{24}O_5S_2$ (336.5)	Ber. 49.97 7.19 Gef. 50.01 7.47
Dibenzyl-mercaptals	67	126	+113.0° ($c = 0.42$)	$C_{22}H_{24}O_5S_2$ (432.5)	Ber. 61.09 5.59 Gef. 61.28 5.80

2.4-Äthyliden-D-glucuron (XV) wird aus 0.005 Mol eines 2.4-Äthyliden-D-glucuron-mercaptals gewonnen, wie für die Darstellung des 2.4-Benzyliden-D-glucuron-monohydrates beschrieben. Das sirupöse Rohprodukt wird mehrfach durch Lösen in Aceton und in Wasser, Behandeln mit Aktivkohle und Eindampfen der Lösung gereinigt. Ausb. 0.67 g (66 % d. Th.), amorphes Pulver, $[\alpha]_D^{25}$: +92.0° (nach 15 Min.) → +83.2° (nach 24 Stdn., $c = 0.91$, in Wasser). Die Verbindung ist nicht analysenrein.

Bis-dimedon-Verbindung (XVI): Eine Lösung von 0.2 g XV in 4 ccm Wasser wird mit einer Lösung von 0.3 g Dimedon in 15 ccm heißem Wasser versetzt. Man läßt 3 Tage bei 20° stehen, saugt das ausgefallene Kristallpulver ab, wäscht mit Wasser und trocknet i. Vak. Ausb. 0.33 g (71 % d. Th.), Schmp. 203–205° (Zers. ab 180°), $[\alpha]_D^{25}$: –2.5° ($c = 0.47$, in Chlf.).

$C_{24}H_{32}O_9$ (464.5) Ber. C 62.05 H 6.95 Gef. C 61.84 H 7.08

2.4-Äthyliden-D-glucose-dibenzylmercaptal (XVII) erhält man durch Reduktion von 4.32 g (0.01 Mol) 2.4-Äthyliden-D-glucuron-dibenzylmercaptal, wie für die Darstellung von 2.4-Benzyliden-D-glucose-dibenzylmercaptal beschrieben. Das sirupöse Rohprodukt wird aus Essigester/Petroläther (1:1) zur Kristallisation gebracht; Impfkristalle werden durch Ein-

dunsten einer alkoholischen Lösung erhalten. Ausb. 3.32 g (76% d. Th.), Nadelchen, Schmp. 115°, $[\alpha]_D^{25}$: +52.3° ($c = 0.48$, in Chlf.).

$C_{22}H_{28}O_5S_2$ (436.6) Ber. C 60.52 H 6.46 Gef. C 60.41 H 6.46

1.3.5.6-Tetraacetyl-2.4-äthyliden-D-sorbit (XIX)

a) 0.4 g (0.002 Mol) 2.4-Äthyliden-D-glucuron werden reduziert, wie für die Darstellung des 2.4-Benzyliden-D-sorbits beschrieben. Die mit verd. Essigsäure angesäuerte Lösung wird i. Vak. eingedampft, das zurückbleibende Öl in Chloroform aufgenommen, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Den dabei entstandenen, sirupösen 2.4-Äthyliden-D-sorbit acetyliert man 16 Stdn. mit 10 ccm Pyridin und 4 ccm Acetanhydrid bei 20°, gießt in 50 ccm Eiswasser, extrahiert fünfmal mit je 10 ccm Chloroform, wäscht die vereinigten Extrakte mit Lösungen von Kaliumhydrogensulfat und Natriumhydrogencarbonat sowie mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat, dampft i. Vak. ein und kristallisiert den Rückstand aus 70-proz. Äthanol um. Ausb. 0.12 g (16% d. Th.), Nadeln, Schmp. 116 bis 117°. Lit.⁶⁾: 117–118°.

b) 2.3 g (0.01 Mol) 1.3;2.4-Diäthyliden-D-sorbit⁶⁾ werden mit 20 ccm 50-proz. Essigsäure 150 Min. in einem Wasserbad auf 95° erwärmt. Dann dampft man i. Vak. bei 35° Badtemp. zu einem Sirup ein, nimmt diesen in Chloroform auf, trocknet die Lösung mit Natriumsulfat, dampft ein und acetyliert den zurückbleibenden Sirup und arbeitet auf, wie unter a) angegeben. Ausb. 0.56 g (15% d. Th.), Schmp. 115–117°.

L. VARGHA und E. KASZTREINER

Untersuchungen über Diepoxyhexite. Bildung von 1.6-Anhydro-hexiten

Aus dem Forschungsinstitut für die pharmazeutische Industrie, Budapest *)

(Eingegangen am 7. März 1960)

Herrn Professor Dr. F. Micheel zum 60. Geburtstag

Bei der alkalischen Hydrolyse des 1.2;5.6-Dianhydro-3.4-isopropyliden-D-mannits (I), -D-sorbits (II) und -L-idits (III) bilden sich neben den entsprechenden 3.4-Isopropyliden-hexiten, wie wir annehmen ohne Konfigurationsänderung, auch 1.6-Anhydro-3.4-isopropyliden-hexite (VII, VIII, IX), welche nach Entfernung der Isopropyliden-Gruppe kristallisierte 1.6-Anhydro-hexite liefern (X, XI, XII). Die bei der Bildung von VII, VIII und IX beobachteten sehr unterschiedlichen Ausbeuten lassen sich durch stereochemische Faktoren erklären. Die Hydrolyse der Diepoxyde I, II und III mit verd. Schwefelsäure führt außer zu Hexiten ebenfalls zu Anhydrohexiten, welche aber mit X, XI und XII nicht identisch sind. Das D-Sorbit-Derivat II liefert 2.5-Anhydro-L-idit.

Bekanntlich verläuft die hydrolytische Öffnung der 1.2-Epoxyd-Ringe von Polyhydroxy-Verbindungen nicht immer einheitlich, oft bilden sich infolge einer Ringumlagerung neben den erwarteten α -Diolen auch Anhydro-Derivate. So hat L. VARGHA

*) Anschrift: Budapest VII., Rottenbiller u. 26.