

Aminoderivate der Saccharose und α,α -Trehalose. V. Herstellung der 2-, 2,6'- und 2,6,6'-Acetaminoderivate der Neotrehalose

I. JEŽO

*Chemisches Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
809 33 Bratislava*

Eingegangen am 2. Januar 1974

Es wird die Herstellung der 2-Acetamino-2-desoxy-, 2,6'-Diacetamino-2,6'-didesoxy- und 2,6,6'-Triacetamino-2,6,6'-tridesoxy-neotrehalose aus geeignet substituierten D-Glucosederivativen beschrieben.

The preparation of 2-acetamido-2-deoxy-, 2,6'-diacetamido-2,6'-dideoxy-, and 2,6,6'-triacetamido-2,6,6'-trideoxy-neotrehalose from suitable substituted D-glucose derivatives is described.

Im Rahmen der Herstellung von verschiedenen Aminoderivaten der nichtreduzierenden Disacchariden [1–4] haben wir die Synthese der 2-Acetamino-2-desoxy-, 2,6'-Diacetamino-2,6'-didesoxy- und 2,6,6'-Triacetamino-2,6,6'-tridesoxy-neotrehalose folgend durchgeführt:

Unter in [5] angegebenen Reaktionsbedingungen entsteht aus 2,3,4,6-Tetra-O-acetyl- α -D-glucopyranose und dem 2-Acetamino-2-desoxy-3,4,6-tri-O-acetyl- α -D-glucopyranosylbromid 2-Acetamino-2-desoxy-hepta-O-acetyl-neotrehalose (IV) (in ca. 40% Ausbeuten), resp. nach De-O-acetylierung 2-Acetamino-2-desoxy-neotrehalose (V).

In analoger Weise kann man aus 2-Acetamino-2-desoxy-3,4,6-tri-O-acetyl- α -D-glucopyranosylbromid (III) 2,6'-Diacetamino-2,6'-didesoxy-hexa-O-acetyl-neotrehalose (VI) resp. nach De-O-acetylierung 2,6'-Diacetamino-2,6'-didesoxy-neotrehalose (VII) herstellen.

Die Herstellung von III kann man aus relativ leicht zugänglicher 1,2,3,4-Tetra-O-acetyl-6-jod-6-desoxy- β -D-glucopyranose durchführen, die nach Reaktion mit NaN_3 in Dimethylformamid, nachfolgender Hydrierung und N-Acetylierung gegen Erwartung (sichtlich gleich in erster Reaktionsstufe) den zugehörigen α -Anomer ergibt.

Schließlich die 2,6,6'-Triacetamino-2,6,6'-tridesoxy-penta-O-acetyl-neotrehalose (XIII) resp. das zugehörige de-O-acetylierte Produkt XIV haben wir folgend hergestellt: Durch die Reaktion des 2,3,4-Tri-O-acetyl-6-O-tosyl- α -D-glucopyranosylbromides (VIII) (charakterisiert auch als 2,3,4-Tri-O-acetyl-6-O-tosyl- β -D-glucopyranose) mit 2-Acetamino-2-desoxy-3,4-di-O-acetyl-6-O-tosyl- α -D-glucopyranose (IX) entsteht 2-Acetamino-2-desoxy-6,6'-di-O-tosyl-penta-O-acetyl-neotrehalose (X) (in ca. 36% Ausbeuten); die nach dem Austausch der Tosylgruppen für die Azidogruppen, verbundenem mit nachfolgender Hydrierung und N-Acetylierung das gewünschte Produkt XIII ergibt.

Wir vermuten, daß die resultierenden Disaccharide mit α,β -Bindung verknüpft sind, da I: die bei den Synthesen verwendeten 2,3,4,6-tetrasubstituierten α -D-Gluc-

pyranosen ihre Konfiguration unter den gegebenen Reaktionsbedingungen (mit größter Wahrscheinlichkeit) nicht ändern; 2: durch die Einwirkung der β -Glucosidase sich die β,β -Bindung der Isotrehalose rasch öffnet [5], do daß bei einem (1 \rightarrow 1')-Disaccharid mit α,β -Bindung im Hinblick zur Isotrehalose die Öffnung der C—C-Bindung wesentlich langsamer durchlaufen muß, was auch experimentell bestätigt war.

Experimenteller Teil

Sämtliche Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Bei der Chromatographie auf Whatman Papier Nr. 1 bei Anwendung des Systems *n*-Butanol—Äthanol—Wasser (5 : 1 : 4 V/V) war die Detektion mittels Benzidin nach aufsprühen des Chromatogramms mit Perjodsäure durchgeführt. R_{Tf} bedeutet die relative Wanderungsgeschwindigkeit gegenüber der α,α -Trehalose.

Die enzymatische Spaltung der geprüften Stoffe war mittels β -Glucosidase (A = > 400 i.E./mg; Serva, Heidelberg) in Acetatpufferlösung (pH 4,2) bei $t = 30^\circ\text{C}$ in einer, in [11] angegebener Weise durchgeführt.

1,2,3,4-Tetra-*O*-acetyl-6-azido-6-desoxy- α -D-glucopyranose (I)

Ein Gemisch von 2,29 g 1,2,3,4-Tetra-*O*-acetyl-6-jod-6-desoxy- β -D-glucopyranose [6], 1,30 g NaN_3 und 25 ml wasserfreiem Dimethylformamid erwärmt man 4 Stdn auf $80 - 100^\circ\text{C}$. Nach 12 Stdn Stehen bei Laboratoriumstemperatur dampft man das Reaktionsgemisch im Vakuum zum Trocknen ab, in den Reaktionsrückstand fügt man 30 ml Chloroform und 10 ml Wasser hinzu, nach Durchschütteln trennt man die Chloroformschicht ab, wäscht sie mit Wasser, dampft im Vakuum zum Trocknen ab und den Destillationsrückstand kristallisiert man aus abs. Äthanol (Kohle) um, womit man ein solvatisiertes Produkt (1,48 g; Schmp. = $107 - 108^\circ\text{C}$) erhält, das nach 3 Stdn Trocknen im Hochvakuum über P_2O_5 bei 80°C den Schmp. = $127 - 128^\circ\text{C}$; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +126,6^\circ$ ($c = 1$, CHCl_3) aufweist.

Für $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_9$ (373,31) berechnet: 45,04% C, 5,13% H, 11,26% N; gefunden: 44,89% C, 5,11% H, 11,13% N.

6-Acetamino-6-desoxy-1,2,3,4-tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranose (II)

Die Lösung von 3,73 g I in 100 ml abs. Methanol hydrogeniert man (PtO_2) bei Laboratoriumstemperatur bis zum Aufhören der Wasserstoffabsorption (ca. 240 ml H_2 bei 20°C). Nach Beseitigung des Katalysators dampft man das Filtrat im Vakuum zum Trocknen ab, den Destillationsrückstand löst man in 50 ml CHCl_3 und in die Lösung fügt man zuerst eine Lösung von 1,5 g wasserfreiem Natriumacetat in 15 ml Wasser hinzu und nachher 5 ml des Acetanhydrids. Nach 20 Min. Durchschütteln trennt man die Chloformschicht ab, dampft sie im Vakuum zum Trocknen ab und den Destillationsrückstand kristallisiert man ($3\times$) aus einem Gemisch von Essigsäureäthylester und Petroläther um, womit man ein Produkt (2,85 g) mit Schmp. = $138 - 141^\circ\text{C}$; $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = +90,3^\circ$ ($c = 1$, CHCl_3) erhält.

Für $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_{10}$ (389,35) berechnet: 49,35% C, 5,95% H, 3,60% N; gefunden: 49,52% C, 6,03% H, 3,45% N.

Literatur [7] gibt für das β -Anomer Schmp. = $114 - 120^\circ\text{C}$; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +9,9^\circ$ (CHCl_3); für das α -Anomer Schmp. = $141 - 142^\circ\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +92,6^\circ$ (CHCl_3).

6-Acetamino-6-desoxy-2,3,4-tri-O-acetyl- α -D-glucopyranose (III)

Eine Lösung von 3,9 g *II* in 4 ml Acetanhydrid und 12 ml 35% HBr in Eisessigsäure läßt man 24 Std in geschlossenen Kolben bei Laboratoriumstemperatur stehen. Nach Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Chloroform schüttelt man die Lösung mit Eiswasser, dann mit gesättigter NaHCO₃-Lösung durch, die organische Schicht trocknet man (Na₂SO₄) und dann dampft man sie im Vakuum zum Trocknen ab. Den Destillationsrückstand löst man in 100 ml getrocknetem Aceton, in die Lösung fügt man 8 g wasserfreies K₂CO₃ hinzu und die Suspension schüttelt man 6 Std. Den unlöslichen Anteil saugt man ab, wäscht ihn mit kleiner Menge abs. Aceton, die vereinigten Filtrate verdünnt man mit 1 ml Wasser und nach Zugabe von 1 g Ag₂CO₃ schüttelt man sie 15 Min. bei Laboratoriumstemperatur. Das Filtrat dampft man im Vakuum zum Trocknen ab, den Rückstand löst man in minimaler Menge Chloroforms und die Lösung gießt man in 60 ml eines Gemisches von Äther und *n*-Heptan (1 : 1), womit man ein Produkt (2,8 g) mit Schmp. = 114–115°C; $[\alpha]_D^{23} = +92^\circ$ (*c* = 1, CHCl₃); IR-Spektrum (KBr): 3400 (NH), 1365 (–OAc), 1625 und 1530 (Amid) cm⁻¹ erhält.

Für C₁₄H₂₁NO₉ (347,32) berechnet: 48,41% C, 6,09% H, 4,03% N; gefunden: 48,53% C, 6,15% H, 4,00% N.

2-Acetamino-2-desoxy-3,4,6-tri-O-acetyl-O- β -D-glucopyranosyl-(1 → 1')-2,3,4,6-tetra-O-acetyl- α -D-glucopyranosid (2-Acetamino-2-desoxy-hepta-O-acetyl-neotrehalose) (IV)

In die Lösung von 3,48 g der 2,3,4,6-Tetra-O-acetyl- α -D-glucopyranose [8] in 15 ml Nitromethan fügt man unter Umrührung zuerst 2,5 g pulverisiertes Hg(CN)₂ und dann in einigen Portionen gesamt 4,10 g des 2-Acetamino-2-desoxy-3,4,6-tri-O-acetyl- α -D-glucopyranosylbromids [9]. Nach 24 Std Umrührung dampft man das Reaktionsgemisch im Vakuum zum Trocknen ab, den Destillationsrückstand löst man im CHCl₃, die Lösung schüttelt man mit Wasser dann mit gesättigter NaHCO₃-Lösung, schließlich mit Wasser durch und nach Abfärbung (Kohle) dampft man sie zu sirupartiger Konsistenz ab (4,85 g). Den gewonnenen Sirup kristallisiert man aus einer Mischung von Äther und Petroläther um, womit man ein Produkt (2,90 g) mit Schmp. = 128–132°C; $[\alpha]_D^{23} = +71,6^\circ$ (*c* = 1, CHCl₃) erhält.

Für C₂₈H₃₉NO₁₈ (677,60) berechnet: 49,63% C, 5,80% H, 2,07% N; gefunden: 49,72% C, 5,90% H, 2,02% N.

2-Acetamino-2-desoxy-O- β -D-glucopyranosyl-(1 → 1')- α -D-glucopyranosid (2-Acetamido-2-desoxy-neotrehalose) (V)

Ein Gemisch von 2,80 g *IV*, 250 ml abs. Methanol und 5,2 g Ba(OH)₂ · 8H₂O erwärmt man 1 Std auf dem Wasserbad. Nach 12 Std stehen bei Laboratoriumstemperatur dampft man die Lösung im Vakuum zum Trocknen ab, den Destillationsrückstand löst man im Wasser, deionisiert ihn (nach 30–60 Min. stehen mit Zerolit-225 (H⁺) bei Laboratoriumstemperatur), man entfärbt das Filtrat und dampft dieses im Vakuum zum Trocknen ab. Das hygroskopische Produkt (1,20 g) ergibt nach Umreinigen auf einer Cellulosesäule (*d* = 15, Φ = 3,5 cm) (*n*-Butanol–Äthanol–Wasser = 5 : 1 : 4 V/V) den gewünschten Stoff (0,92 g) mit Schmp. = 115–117°C (abs. Äthanol), $[\alpha]_D^{25} = +76,4^\circ$ (*c* = 1, H₂O); *R_T* 2,56.

Für C₁₄H₂₅NO₁₁ (383,35) berechnet: 43,86% C, 6,57% H, 3,65% N; gefunden: 43,94% C, 6,64% H, 3,69% N.

2-Acetamino-2-desoxy-3,4,6-tri-O-acetyl-O-β-D-glucopyranosyl-(1 → 1')-6-acetamino-6-desoxy-2,3,4-tri-O-acetyl-α-D-glucopyranosid (2,6'-Diacetamino-2,6'-didesoxy-hexa-O-acetyl-neotrehalose) (VI)

Nach dem bei *IV* angegebenen Verfahren bekommt man aus 1,42 g *III* in 6 ml Nitromethan nach Zugabe von 1,05 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$ und 1,68 g des 2-Acetamino-2-desoxy-3,4,6-tri-O-acetyl-α-D-glucopyranosylbromids [9] ein Produkt (1,37 g) mit Schmp. = 135–137°C (Äther + Petroläther); $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = +77^\circ$ ($c = 1$, CHCl_3).

Für $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_{17}$ (676,61) berechnet: 49,70% C, 5,96% H, 4,14% N; gefunden: 49,77% C, 6,05% H, 4,15% N.

2-Acetamino-2-desoxy-O-β-D-glucopyranosyl-(1 → 1')-6-acetamino-6-desoxy-α-D-glucopyranosid (2,6'-Diacetamino-2,6'-didesoxy-neotrehalose) (VII)

Nach dem bei *V* angegebenen Verfahren bekommt man aus 1,30 g *VI* und 2,6 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ im 100 ml Methanol ein hygroskopisches Produkt (0,42 g) mit Schmp. = 104–106°C (abs. Äthanol + Äther); $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = +36^\circ$ ($c = 1$, H_2O); $R_{\text{Tr}} = 4,9$.

Für $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_{11}$ (424,39) berechnet: 45,28% C, 6,65% H, 6,60% N; gefunden: 45,32% C, 6,74% H, 6,54% N.

2,3,4-Tri-O-acetyl-6-O-tosyl-α-D-glucopyranosylbromid (VIII)

Die Lösung von 5 g 1,2,3,4-Tetra-O-acetyl-6-O-tosyl-β-D-glucopyranose [6] in 10 ml Acetanhydrid und 30 ml 35% HBr in Eisessigsäure läßt man im geschlossenen Kolben 24 Stdn stehen. Nach Verdünnung des Reaktionsgemisches mit 200 ml CHCl_3 schüttelt man zuerst die Lösung mit Eiswasser, dann mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung um, die organische Schicht trocknet man (Na_2SO_4) und dann dampft man sie im Vakuum zum Trocknen ab. Den Destillationsrückstand löst man im abs. Äther und dann fügt man Petroläther bis zur Eintrübung ein. Das glasartige amorphe Produkt (4,3 g) wäscht man mit Petroläther durch und trocknet dieses im Vakuum über Paraffin + P_2O_5 . Schmp. = $\sim 60^\circ\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +140^\circ$ ($c = 1$, CHCl_3).

Für $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{BrO}_{10}\text{S}$ (523,34) berechnet: 15,27% Br; gefunden: 15,12% Br.

Aus dem Reaktionsgemisch von 4,2 g *VIII* in 50 ml abs. Aceton, 0,5 ml Wasser und 3 g Ag_2CO_3 bekommt man nach 1 Stdn Umrühren, nach Beseitigung des unlöslichen Anteils und nach Eindickung des Filtrats die 2,3,4-Tri-O-acetyl-6-O-tosyl-β-D-glucopyranose (2,9 g) mit Schmp. = 175–176°C (Zersetz.) (CHCl_3 + Petroläther); $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +34^\circ$ ($c = 1$, CHCl_3).

Für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_{11}\text{S}$ (460,44) berechnet: 49,56% C, 5,25% H, 6,96% S; gefunden: 49,60% C, 5,34% H, 6,85% S.

2-Acetamino-2-desoxy-3,4-di-O-acetyl-6-O-tosyl-α-D-glucopyranose (IX)

Eine Lösung von 5 g 2-Acetamino-2-desoxy-1,3,4-tri-O-acetyl-6-O-tosyl-β-D-glucopyranose [10] in 10 ml Acetanhydrid und 17 ml 35% HBr in Eisessigsäure verarbeitet man in bei *III* angegebener Weise, womit man das sirupartige Produkt (4,3 g) mit $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +22^\circ$ ($c = 1$, CHCl_3) erhält.

Für $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{NO}_{10}\text{S}$ (459,46) berechnet: 3,05% N, 6,98% S; gefunden: 3,12% N, 6,85% S.

*2-Acetamino-2-desoxy-3,4-di-O-acetyl-6-O-tosyl-O- α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 1')-
-2,3,4-tri-O-acetyl-6-O-tosyl- β -D-glucopyranosid (2-Acetamino-2-desoxy-6,6'-di-O-
-tosyl-penta-O-acetyl-neotrehalose) (X)*

In, bei *IV* angegebener Weise erhält man aus 4,6 g *IX*, 5 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$ und 5,2 g *VIII* in 25 ml Nitromethan ein solvatisiertes Produkt (3,45 g) mit Schmp. = bei 75–78°C wird es weich, 120–123°C (Zersetz.) (Essigsäureäthylester + Petroläther); $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +73^\circ$ ($c = 1$, CHCl_3).

Für $\text{C}_{38}\text{H}_{47}\text{NO}_{20}\text{S}_2$ (901,88) berechnet: 1,55% N, 7,11% S; gefunden: 1,46% N, 7,04% S.

*2-Acetamino-3,4-di-O-acetyl-6-jod-2,6-didesoxy-O- α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 1')-
-2,3,4-tri-O-acetyl-6-jod-6-desoxy- β -D-glucopyranosid (2-Acetamino-6,6'-dijod-2,6,6'-
-tridesoxy-penta-O-acetyl-neotrehalose) (XI)*

Ein Gemisch von 7,3 g *X*, 14 g wasserfreiem NaI und 100 ml Methyläthylketon kocht man 4–5 Stdn unter Rückflüßkühler. Nach Abkühlung saugt man das ausgeschiedene Produkt ab, wäscht es mit Methyläthylketon, das Filtrat dampft man im Vakuum zum Trocknen ab und den Destillationsrückstand löst man im Chloroform. Die Lösung schüttelt man mit einer $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, dann mit Wasser durch, nach Trocknung (Na_2SO_4) dampft man sie im Vakuum zum Trocknen ab und den Destillationsrückstand kristallisiert man aus abs. Äthanol um, womit man ein Produkt (5,6 g) mit Schmp. = 153–156°C (Zersetz.); $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +76^\circ$ ($c = 1$, CHCl_3) erhält.

Für $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{I}_2\text{NO}_{14}$ (813,35) berechnet: 31,21% I, 1,72% N; gefunden: 31,34% I, 1,79% N.

*2-Acetamino-3,4-di-O-acetyl-6-azido-2,6-didesoxy-O- α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 1')-
-2,3,4-tri-O-acetyl-6-azido-6-desoxy- β -D-glucopyranosid (2-Acetamino-6,6'-diazido-
-2,6,6'-tridesoxy-penta-O-acetyl-neotrehalose) (XII)*

Ein Gemisch von 5 g *XI*, 10 g NaN_3 und 50 ml Dimethylformamid erwärmt man 3 Stdn auf 100°C. Das erkaltete Reaktionsgemisch dampft man im Vakuum zum Trocknen ab, den Destillationsrückstand übergießt man mit CHCl_3 und Wasser, die wäßrige Schicht trennt man ab und die Chlorformschicht schüttelt man gründlich mit Wasser durch. Nach Abtrocknung (Na_2SO_4) und nach Abdampfen im Vakuum zum Trocknen kristallisiert man den Destillationsrückstand aus einem Gemisch von Dioxan und Petroläther um, womit man ein Produkt (3,17 g) mit Schmp. = 124–127°C; $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +23^\circ$ ($c = 1$, CHCl_3) erhält.

Für $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{N}_7\text{O}_{14}$ (643,55) berechnet: 44,79% C, 5,17% H, 15,24% N; gefunden: 44,87% C, 5,30% H, 15,11% N.

*2,6-Diacetamino-2,6-didesoxy-3,4-di-O-acetyl-O- α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 1')-
-2,3,4-tri-O-acetyl-6-acetamino-6-desoxy- β -D-glucopyranosid (2,6,6'-Triacetamino-
-2,6,6'-tridesoxy-penta-O-acetyl-neotrehalose) (XIII)*

Eine Lösung von 2,20 g *XII* in 50 ml Methanol hydriert (PtO_2) man bis zum Aufhören der Wasserstoffabsorption (ca. 165 ml $\text{H}_2/20^\circ\text{C}$). Nach Beseitigung des Katalysators dampft man das Filtrat im Vakuum zum Trocknen ab, den Destillationsrückstand löst man in 20 ml CHCl_3 , in die Lösung fügt man 10 ml 10%iger wäßriger Natriumacetatlösung und danach 4 ml Acetanhydrid hinzu. Nach 2 Stdn Schütteln bei Laboratoriumstemperatur trennt man die organische Schicht ab, trocknet sie (Na_2SO_4) und dann dampft man sie im Vakuum zum Trocknen ab. Das sirupartige Produkt reibt man einigemal mit abs.

Äther und den unlöslichen Anteil trocknet man im Vakuum über P_2O_5 . Das gewonnene Produkt (2,3 g) hat Schmp. = 92–95°C; $[\alpha]_D^{22} = +34^\circ$ ($c = 1$, $CHCl_3$).

Für $C_{23}H_{41}N_3O_{16}$ (675,63) berechnet: 49,77% C, 6,12% H, 6,22% N; gefunden: 49,85% C, 6,20% H, 6,13% N.

2,6-Diacetamino-2,6-didesoxy-O- α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 1')-6-acetamino-6-desoxy- β -D-glucopyranosid (2,6,6'-Triacetamino-2,6,6'-tridesoxy-neotrehalose) (XIV)

Nach dem, bei V beschriebenen Verfahren bekommt man aus 2 g XIII und 4 g $Ba(OH)_2 \cdot SH_2O$ in 100 ml Methanol ein Produkt (1,1 g) mit Schmp. = 118–121°C (abs. Äthanol + Benzol); $[\alpha]_D^{21} = +15^\circ$ ($c = 1$, H_2O); R_F 0.43.

Für $C_{18}H_{31}N_3O_{11}$ (465,45) berechnet: 46,44% C, 6,71% H, 9,03% N; gefunden: 46,57% C, 6,87% H, 9,00% N.

Ich danke O. Juriková und K. Paule für die Durchführung der Elementaranalysen, sowie auch G. Košícký für die Registrierung der optischen Messungen und R. Justhová für die Registrierung der IR-Spektren.

Literatur

1. Ježo, I., *Chem. Zvesti* **25**, 364 (1971).
2. Ježo, I., *Chem. Zvesti* **25**, 369 (1971).
3. Ježo, I., *Chem. Zvesti* **27**, 381 (1973).
4. Ježo, I., *Chem. Zvesti* **27**, 684 (1973).
5. Helferich, B. und Weis, K., *Chem. Ber.* **89**, 314 (1956).
6. Hardegger, E. und Montavon, R. M., *Helv. Chim. Acta* **29**, 1199 (1946).
7. Cron, M. J., Fardig, O. B., Johnson, D. L., Schmitz, H., Whitehead, D. F., Hooper, I. R. und Lemieux, R. U., *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 2342 (1958).
8. Helferich, B. und Steinpreis, R., *Chem. Ber.* **91**, 1794 (1958).
9. Baker, B. R., Joseph, J. P., Schaub, R. E. und Williams, J. H., *J. Org. Chem.* **19**, 1798 (1954).
10. Anderson, J. M. und Percival, E., *J. Chem. Soc.* **1956**, 814.
11. Lee, Y. C., *Methods in Enzymol.* **28**, 699 (1972).

Übersetzt von I. Ježo