

49. Herstellung und Derivate des β -Methyl-D-glucuro-pyranosids

von E. Hardegger und D. Spitz.

(31. I. 50.)

Wie wir vor kurzem zeigen konnten¹⁾ gelingt es nach *K. Maurer & G. Drefahl*²⁾ im α -Methyl-glucosid in beschränktem Ausmass die primäre Oxygruppe mit Distickstofftetroxyd selektiv zum Carboxyl zu oxydieren und aus den Oxydationsprodukten kristallisierte Derivate des α -Methyl-D-glucuro-pyranosids zu bereiten³⁾.

In der vorliegenden Arbeit wurde in analoger Weise die Oxydation des β -Methyl-D-glucuro-pyranosids⁴⁾ durchgeführt, um zu β -Methyl-D-glucuro-pyranosid (VII) und den der α -Reihe entsprechenden, mit Ausnahme von II noch unbekannten Derivaten zu gelangen. Die Einwirkung von Distickstofftetroxyd auf β -Methyl-glucosid (I) führte erwartungsgemäss und in Ausbeuten von durchschnittlich 70% zu sauren Oxydationsprodukten, deren Bariumsalze auf Grund ihrer Unlöslichkeit in Alkohol isoliert und auf diese Weise von Neutralkörpern abgetrennt werden konnten.

Zur weiteren Aufarbeitung wurden die amorphen, sehr hygroskopischen Bariumsalze wie in der α -Reihe¹⁾ entweder mit methanolischer Salzsäure in die Methylester umgewandelt⁵⁾ oder zunächst mit dem Kationen-Austauscher Wofatit KS zerlegt, worauf die freien Säuren in methanolischer Lösung mit Diazomethan verestert wurden. Die rohen, mit Acetanhydrid-Pyridin acetylierten Methylester lagen

¹⁾ *E. Hardegger & D. Spitz*, *Helv.* **32**, 2165 (1949).

²⁾ *B.* **80**, 94 (1947).

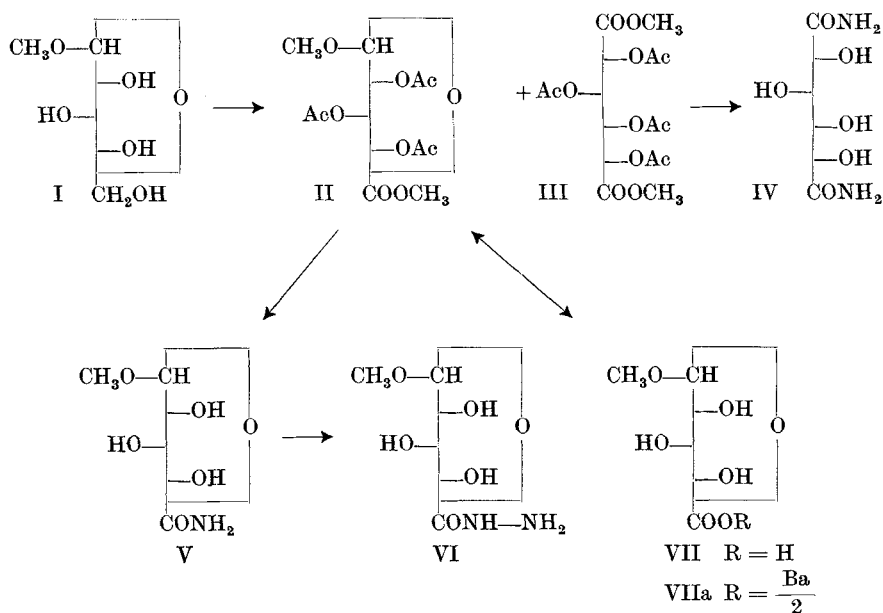
³⁾ Weitere chemische Methoden zur Umwandlung von Methyl-glucosid in Methyl-glucuronid: vgl. *R. A. Leutgoeb & H. Heinrich*, *Am. Soc.* **61**, 870 (1939), Oxydation von α -Methyl-glucosid an Quecksilber-Kathode bei 11 atü Sauerstoffdruck zu 20% α -Methyl-glucuronid. *K. Smolenski*, *C.* **24**, II, 317 (die Original-Abhandlung war uns nicht zugänglich), Oxydation von α -Methyl-glucosid mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Eisen(III)-hydroxyd soll in 20-proz. Ausbeute zu α -Methyl-glucuronid führen. — Für präparative Zwecke geeignet erscheint die noch nicht durchgeführte Oxydation des α - bzw. β -Methyl-glucosid-2,3,4-triacetats mit Kaliumpermanganat nach der an β -1,2,3,4-Tetraacetyl-glucose ausgearbeiteten Methode von *M. Stacey*, *Soc.* **1939**, 1529. — Bemerkenswerterweise gelang es nicht, α -Methyl-glucosid mit Natriumhypobromit in α -Methyl-glucuronid umzuwandeln, während aus α -Menthyl-glucosid auf gleiche Weise α -Menthyl-glucuronid hergestellt werden konnte, *M. Bergmann*, *B.* **56**, 1060 (1923).

⁴⁾ In ca. 70-proz. Ausbeute aus β -Pentaacetyl-glucose über die Acetobrom-glucose herstellbar; für grössere Ansätze ist die Methylierung von Glucose mit Dimethylsulfat und Alkali nach *M. L. Maquenne*, *Bl.* [3] **33**, 469 (1905), einfacher und billiger durchzuführen, trotzdem auf diese Weise nur etwa 20% Ausbeute an β -Methyl-glucosid erzielt werden.

⁵⁾ Vgl. dazu die Veresterung von 2,3,4-Trimethyl-methylglucuronid, *J. I. Cunneen & F. Smith*, *Soc.* **1948**, 1145; reiner α -Methyl-glucuro-pyranosid-methylester wurde von *L. N. Owen, S. Peat & W. J. G. Jones*, *Soc.* **1941**, 339, als Öl beschrieben.

als stark dunkle, sehr viskose Masse vor, die nur zu etwa $\frac{2}{3}$ in Benzol löslich war. Filtration der benzolischen Lösung durch Aluminiumoxyd der Aktivität II—III führte nacheinander zu 2 farblosen, kristallisierten Eluaten im Gewicht von 15%¹⁾ der eingebrachten Substanz.

Die zuerst und in grösserer Menge eluierte, bei 105° schmelzende Verbindung III der Bruttozusammensetzung $C_{16}H_{22}O_{12}$ wurde als D-Zuckersäure-dimethylester-tetraacetat²⁾ erkannt, da sie sich mit methanolischem Ammoniak in das bekannte Zuckersäure-diamid (IV) vom Smp. 168° (u. Zers.) ($[\alpha]_D = +16,7^\circ$ in Wasser)³⁾ überführen liess. Das stete Vorkommen von D-Zuckersäure in den Oxydationsprodukten des β -Methyl-glucosids (I) ist bemerkenswert, weil in der mehrmals und analog durchgeführten Oxydation des α -Methyl-glucosids keine oder höchstens Spuren von Zuckersäure auftraten⁴⁾.



Das in den späteren Fraktionen eluierte, kristallisierte Präparat II der Formel $C_{14}H_{20}O_{10}$ schien nach Schmelzpunkt (154°) und optischer Drehung ($[\alpha]_D = -29^\circ$ in Chloroform) identisch mit dem von W. F. Goebel & F. H. Babers⁵⁾ hergestellten, als Pyranosid formulierten β -Methyl-glucuronid-methylester-triacetat. In Über-

¹⁾ Ca. 65% der eingefahrenen Substanz liessen sich erst mit Methanol als dunkles, nicht kristallisiertes und nicht weiter untersuchtes Produkt vom Aluminiumoxyd ablösen.

²⁾ In der Literatur noch nicht beschrieben.

³⁾ C. S. Hudson & S. Komatsu, Am. Soc. **41**, 1141 (1919), fanden für ein Präparat vom Smp. 172—173° ($[\alpha]_D = 13,3^\circ$ in Wasser; M. Bergmann, B. **54**, 2651 (1921), bestimmte den Smp. zu 170° (u. Zers.), R. E. Reeves, Am. Soc. **61**, 664 (1939), zu 176—178°.

⁴⁾ Vgl. Helv. **32**, 2169 (1949).

⁵⁾ J. Biol. Chem. **111**, 347 (1935).

einstimmung mit dieser Annahme liess sich das in Äther sehr schwer-lösliche Methylester-triacetat II mit Ammoniak in Methanol in β -Methyl-glucuronid-amid (V)¹⁾ umwandeln, unter Eliminierung der drei Acetylgruppen als Acetamid. Für die Pyranosid-Struktur von II spricht der negative Ausfall des *Weerman*-Tests²⁾ mit dem Amid V. Zur Charakterisierung des Amids V stellten wir durch Kochen mit Hydrazinhydrat in quantitativer Ausbeute das schwer lösliche Hydrazid VI dar.

Die alkalische Verseifung des Methylester-triacetats II führte, nach Entfernen der Natrium-ionen mit Wofatit KS, zum β -Methyl-glucuronid VII. Die nur schwierig kristallisierende Säure VII wurde als unscharf bei 78–82° schmelzendes Präparat, sowie als amorphes Bariumsalz zur Analyse gebracht. Durch aufeinanderfolgende Einwirkung von Diazomethan und Acetanhydrid-Pyridin konnte die Säure VII wieder in das Methylester-triacetat II zurückverwandelt werden. Wie zu erwarten war, verbrauchte die Säure VII als Pyranose-Derivat 2 Mol Perjodsäure. Von der durch die Oxydation entstandenen Ameisensäure konnten 52% der 1 Mol entsprechenden Menge als Benzyl-thiuroniumsalz gefasst und identifiziert werden.

Wir danken der *Rockefeller Foundation* in New York für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil³⁾.

Oxydation von β -Methyl-glucosid (I) mit Distickstoff-tetroxyd.

20 g β -Methyl-glucosid (I) vom Smp. 105° wurden, wie früher für das α -Methyl-glucosid beschrieben⁴⁾, mit Distickstofftetroxyd⁵⁾ oxydiert. Die aus den Oxydationsprodukten isolierten trockenen, sehr hygroskopischen, gelblichen Bariumsalze wogen 21 g. Aus je 10 g Bariumsalz wurden, ebenfalls nach früher gegebener Vorschrift⁴⁾, sowohl mit methanolischer Salzsäure wie über die freien Carbonsäuren mit Diazomethan je 6,5–7 g⁶⁾ rohe, dunkel gefärbte Methylester erhalten⁷⁾.

¹⁾ Ausser V und dem entsprechenden ebenfalls kristallisierten Amid der α -Reihe (vgl. Fussnote ⁴⁾ S. 338) ist noch das nicht kristallisierende β -Methyl-glucuro-furanosid-amid (vgl. *L. N. Owen, S. Peat & W. J. G. Jones, Soc. 1941, 339*) bekannt.

²⁾ Vgl. dazu z. B. *R. A. Weerman, A. 401, 1 (1913); Rec. 37, 1, 16 (1918); W. N. Haworth, S. Peat & J. Whetstone, Soc. 1938, 1975; R. G. Ault, W. N. Haworth & E. L. Hirst, Soc. 1934, 1722; C. C. Barker, E. L. Hirst & J. K. N. Jones, Soc. 1946, 783*. Vgl. dagegen *F. Michel & K. Kraft, B. 67, 841 (1934)*. Die Ergebnisse der Untersuchung von *F. Michel & K. Kraft* wurden von *W. N. Haworth* und Mitarb. (1938) teilweise widerlegt.

³⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

⁴⁾ *Helv. 32, 2167 (1949)*.

⁵⁾ Die Oxydationen wurden teils mit technischem, teils mit frisch im Sauerstoffstrom destilliertem und über Phosphorpentoxyd getrocknetem Distickstofftetroxyd vorgenommen; Einflüsse auf die Ausbeuten an II und III wurden nicht festgestellt.

⁶⁾ Gegen ca. 3,2–3,5 g in der α -Reihe (vgl. Fussnote ⁴⁾).

⁷⁾ Wie nachträglich angestellte Versuche zeigten, kann das Auftreten gefärbter Verunreinigungen, welche schon bei der Neutralisation mit Bariumcarbonat auftraten, vermieden werden, wenn die Oxydationsprodukte des β - bzw. α -Methyl-glucosids, nach Entfernen der überschüssigen Stickoxyde im Vakuum, in wässriger Lösung mit *Raney-Nickel* z. B. 6 Stunden bei 150° und 150 at hydriert werden. Neutralisation des hydrierten Ansatzes mit BaCO₃ und Ausfällen mit Alkohol führt dann zu rein weissen Bariumsalzen, bzw. in den späteren Stufen zu rohen, aber beinahe farblosen Acetyl-methylestern.

Isolierung von Zuckersäure-dimethylester-tetraacetat (III) und β -Methyl-glucuronid-methylester-triacetat (II).

16 g roher Methylester wurden bei 0° mit 100 cm³ Pyridin und 25 cm³ Acetanhydrid im Verlauf von 24 Stunden acetyliert. Das im Vakuum zur Trockene eingedampfte Acetylierungsgemisch wurde bis zum Verschwinden des Geruchs nach Pyridin bzw. Acetanhydrid mehrere Male mit Toluol im Vakuum zur Trockene gesaugt. Der Rückstand (21 g) wurde mit Benzol digeriert, wobei 14 g Substanz in Lösung gingen. Die dunkle Lösung (ca. 100 cm³) wurde an Aluminiumoxyd II—III chromatographiert.

Mit 300 cm³ Benzol wurden 1,5 g Zuckersäure-dimethylester-tetraacetat (III) eluiert. Das aus Chloroform-Äther umkristallisierte Präparat (1,4 g) schmolz bei 105°. Zur Analyse wurde eine Probe bei 100° im Hochvakuum sublimiert.

3,830 mg Subst. gaben 6,644 mg CO₂ und 1,900 mg H₂O
 $C_{16}H_{22}O_{12}$ Ber. C 47,29 H 5,46% Gef. C 47,34 H 5,55%
 $[\alpha]_D = -14^\circ$ (c = 1 in Chloroform)

Die folgenden Benzol-Eluate (300 cm³) enthielten 550 mg β -Methyl-glucuronid-methylester-triacetat (II) vom Smp. 148°. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Chloroform-Äther konnte der Schmelzpunkt von II bis auf 154° gebracht werden. Das Analysenpräparat wurde bei 140° im Hochvakuum sublimiert.

3,800 mg Subst. gaben 6,710 mg CO₂ und 1,956 mg H₂O
 $C_{14}H_{20}O_{10}$ Ber. C 48,27 H 5,79% Gef. C 48,19 H 5,76%
 $[\alpha]_D = -29^\circ$ (c = 0,9 in Chloroform)

Mit 300 cm³ Benzol-Chloroform (1:1) wurden aus dem Aluminiumoxyd 0,35 g einer nicht krist., gelben Substanz, mit 300 cm³ Methanol 9 g dunkles, nicht kristallisierendes Harz eluiert, das nicht weiter untersucht wurde.

Zuckersäure-diamid (IV aus III).

200 mg Zuckersäure-dimethylester-tetraacetat (III) wurden in 20 cm³ Methanol gelöst und bei 0° mit Ammoniak gesättigt. Nach 12 Stunden wurde die Lösung im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde aus Wasser-Methanol umkristallisiert, wobei 70 mg des bei 168° (u. Zers.) schmelzenden Zuckersäure-diamids (IV) anfielen. Das in Wasser gut, in Alkohol und Methanol schwer lösliche Präparat wurde zur Analyse 2 Tage bei 70° im Hochvakuum getrocknet.

3,688 mg Subst. gaben 4,656 mg CO₂ und 1,942 mg H₂O
 3,280 mg Subst. gaben 0,392 cm³ N₂ (19°, 722 mm)
 $C_6H_{12}O_6N_2$ Ber. C 34,61 H 5,77 N 13,45%
 Gef. „ 34,45 „ 5,89 „ 13,28%
 $[\alpha]_D = +16,7^\circ$ (c = 0,8 in Wasser)

β -Methyl-glucuronid-amid (V aus II).

200 mg β -Methyl-glucuronid-methylester-triacetat (II) wurden in 20 cm³ Methanol gelöst und bei 0° mit Ammoniak gesättigt. Nach dem Absaugen der flüchtigen Anteile im Vakuum kristallisierte der Rückstand aus Methanol. Das bei 198° schmelzende Präparat wog 70 mg. Zur Analyse wurde die Verbindung V bei 180° im Hochvakuum sublimiert.

3,686 mg Subst. gaben 5,476 mg CO₂ und 2,063 mg H₂O
 $C_7H_{13}O_6N$ Ber. C 40,58 H 6,32% Gef. C 40,54 H 6,26%
 $[\alpha]_D = -72^\circ$ (c = 0,4 in Methanol)

Weerman-Test: 52 mg ($\frac{1}{4}$ Millimol) β -Methyl-glucuronid-amid (V) wurden in 1 cm³ Wasser gelöst, bei 0° mit 0,5 cm³ kalter NaOCl-Lösung¹⁾ versetzt und 2 Tage bei 0° stehen gelassen. Mit einigen Tropfen 0,1-n. Natriumthiosulfat wurde das überschüssige Hypochlorit zerstört und 0,1 cm³ konz. Semicarbazid-acetat-Lösung (hergestellt durch Ver-

¹⁾ Hergestellt nach R. A. Weerman, A. 401, 5 (1913).

reiben von 2 g Semicarbazid-hydrochlorid mit 3 g kristallisiertem Natriumacetat und Abfiltrieren des flüssigen Anteils vom ungelösten Natriumchlorid) zugegeben. Nach 2 Tagen bei 20° erschien die Mischung nur leicht getrübt.

Ein in gleicher Weise mit 50 mg Gluconsäure-amid angesetzter Test zeigte unmittelbar nach Zugabe der Semicarbazid-acetat-Lösung eine Trübung und nach 3 Stunden einen reichlichen Niederschlag von Hydrazodicarbonamid, welches durch Schmelzpunkt (248°) und Mischprobe identifiziert wurde.

β -Methyl-glucuronid-hydrazid (VI aus V).

100 mg β -Methyl-glucuronid-amid (V) wurden mit 0,5 g Hydrazinhydrat eine halbe Stunde am Rückfluss gekocht und nach dem Abkühlen mit 2 cm³ Alkohol versetzt, wobei das Hydrazid VI sofort auskristallisierte. Das Präparat wurde bis zum Smp. 238° aus Wasser-Alkohol umkristallisiert und zur Analyse bei 230° im Hochvakuum sublimiert.

3,738 mg Subst. gaben 5,209 mg CO₂ und 2,176 mg H₂O
 C₇H₁₄O₆N₂ Ber. C 37,84 H 6,35% Gef. C 38,03 H 6,51%
 $[\alpha]_D = -50^\circ$ (c = 0,5 in Wasser)

β -Methyl-glucuronid (VII aus II).

348 (350) mg β -Methyl-glucuronid-methylester-triacetat (II) vom Smp. 154° wurden in 4 cm³ Methanol gelöst, mit 41 (39,9) cm³ wässriger 0,1-n. Natronlauge 3 Minuten zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen auf Naphtholphthalein titriert, wozu 2 (2) cm³ 0,1-n. Essigsäure verbraucht wurden. Die Lösung wurde durch 15 cm³ Wofatit KS filtriert, der Wofatit zweimal mit je 40 cm³ Wasser gewaschen und die vereinigten Filtrate im Vakuum über eine gekühlte Vorlage zur Trockene eingedampft. Der ölige Rückstand (VII) wog 228 (228) mg (Ber. 208 mg). Das in der Vorlage gesammelte Destillat verbrauchte 30,5 (29,8) cm³ (Ber. 32 cm³) 0,1-n. Natronlauge.

Das β -Methyl-glucuronid (VII) kristallisierte aus Aceton-Chloroform in Gegenwart von 2 Tropfen Wasser. Ohne Zusatz von Wasser wurde kein kristallisiertes Präparat erhalten. Die Kristalle schmolzen unscharf bei 78–82° und röteten blaues Lackmuspapier.

Das Analysenpräparat wurde 24 Stunden im Hochvakuum bei 70°, dann 2 Tage über Phosphorpentoxid getrocknet, im Schweinchen eingewogen und vor dem Verbrennen bei 100° geschmolzen.

4,198 mg Subst. gaben 6,195 mg CO₂ und 2,216 mg H₂O
 C₇H₁₂O₇ Ber. C 40,39 H 5,81% Gef. C 40,27 H 5,91%

Bariumsalz VIIa¹⁾: Die aus dem Methylester-triacetat II mit 0,1-n. Natronlauge und Wofatit KS frisch hergestellte wässrige Lösung der Säure VII wurde mit überschüssigem Bariumcarbonat aufgekocht, filtriert und das Filtrat in das doppelte Volumen Alkohol eingetropfet. Das amorphe Bariumsalz wurde zur Analyse 48 Stunden bei 70° im Hochvakuum getrocknet.

3,737 mg Subst. gaben 4,101 mg CO₂, 1,593 mg H₂O und
 1,182 mg Rückstand
 (C₇H₁₁O₇)₂ Ba, 1 H₂O Ber. C 29,51 H 4,24 Ba 24,11%
 Gef. „ 29,95 „ 4,77 „ 24,58%

Umwandlung des β -Methyl-glucuronids (VII) in das Methylester-triacetat II.

Eine frisch hergestellte Lösung von 20 mg β -Methyl-glucuronid (VII) in 1 cm³ Wasser wurde mit 10 cm³ Methanol und 10 cm³ verdünnter ätherischer Diazomethan-Lösung kurz durchgeschüttelt und im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde mit einigen Tropfen Pyridin und Acetanhydrid kurz aufgekocht, im Vakuum zur

¹⁾ Pb, Bi, Ni, Co-Salze waren ölig, Cd- und Zn-Salze waren fest aber amorph, ein offenbar Hg⁺⁺-Salz wurde einmal kristallin erhalten; das Salz konnte nicht umkristallisiert werden und die Herstellung war nicht reproduzierbar.

Trockene verdampft und im Hochvakuum sublimiert. Das kristallisierte Sublimat zeigte die für das Methylester-triacetat II charakteristische Schwerlöslichkeit in Äther. Das Präparat schmolz nach einmaligem Umkristallisieren aus Chloroform-Äther bei 148° und gab in der Mischprobe mit Methylester-triacetat II vom Smp. 153° keine Schmelzpunkts-erniedrigung.

Oxydation des β -Methyl-glucuronids (VII) mit Perjodsäure.

Eine wässrige Lösung, deren Gehalt an VII durch Eindampfen im Vakuum und Trocknen des Rückstandes bis zur Gewichtskonstanz im Hochvakuum bei 20° über Phosphorpentoxyd bestimmt wurde, enthielt in 4,61 g Lösung 209 mg (= 1,0 Millimol) β -Methyl-glucuronid¹⁾. Zu dieser Lösung wurden bei 16–17°, 5,60 cm³ Perjodsäure-Lösung gegeben, die 2,88 Milliatome aktiven Sauerstoff enthielt, also ca. 0,5 molar war. Der Verlauf der Oxydation wurde in Proben von 0,50 cm³ titrimetrisch verfolgt²⁾. Die Glykolspaltung war nach 3 Stunden beendet. Die Probe verbrauchte dann 0,87 cm³ 0,1-n. Arsenit, woraus sich eine Verminderung des Gehalts an aktivem Sauerstoff von 2 Milliaturen ($\pm 1\%$) berechnet. Nach 4 Stunden war gemäss dem Arsenit-Verbrauch von 0,85–0,86 cm³ die Oxydation nicht weiter fortgeschritten, obwohl die Lösung sich inzwischen gelblich gefärbt hatte³⁾. Die Oxydation wurde nun durch Zugabe von 25 cm³ 1-n. Kaliumjodid-Lösung abgebrochen.

Zur Aufarbeitung wurde die Mischung mit 7 g Kaliumcarbonat 15 Stunden geschüttelt, wobei sich die Gelbfärbung stark aufhellte. Dann wurde der Ansatz mit 100 cm³ Wasser und 120 cm³ Wofatit KS unter zeitweisem Schütteln 5 Minuten stehengelassen, durch wenig frischen Wofatit KS filtriert und mit Wasser nachgewaschen. Die Filtrate wurden mit 14 g Silbercarbonat geschüttelt, filtriert, mit Schwefelwasserstoff behandelt und eingedampft⁴⁾. Das mit Bariumhydroxyd auf Phenolphthalein neutralisierte Destillat wurde im Vakuum auf ca. 5 cm³ eingengt, mit einer konz. Lösung von 250 mg Benzylthiuroniumsulfat versetzt, von ausgeschiedenem Bariumsulfat abfiltriert und im Vakuum zur Trockene verdampft. Der Rückstand wog nach dem Umkristallisieren aus Wasser 110 mg. Das bei 145° schmelzende Präparat gab mit Benzylthiuronium-formiat (Smp. 148°) keine und mit Benzylthiuronium-acetat (Smp. 140–141°) eine starke Schmelzpunkts-erniedrigung.

Die Mikroanalysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. W. Manser ausgeführt.

Zusammenfassung.

β -Methyl-D-glucopyranosid wurde mit Distickstofftetroxyd oxydiert. Aus den Oxydationsprodukten konnten kristallisierte Derivate der D-Zuckersäure und des β -Methyl-D-glucopyranosids isoliert werden. Das kristallisierte β -Methyl-glucuronid wurde als Amid und Hydrazid charakterisiert und mit Perjodsäure abgebaut. Die Pyranosid-Struktur des β -Methyl-glucuronids wurde sichergestellt.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

¹⁾ Gehaltsbestimmungen durch Titration mit 0,01-n. Natronlauge führten zu ca. 6% höheren Werten; die durch Wägung gefundenen Werte scheinen uns zuverlässiger.

²⁾ Die Proben wurden mit 10 cm³ Wasser verdünnt und nach Zugabe von 1,5 cm³ 1-n. Dikaliumhydrogenphosphat und 0,5 cm³ 1-n. Kaliumjodid das ausgeschiedene Jod mit 0,1-n. Arsenit titriert.

³⁾ Erst längeres Stehen bei 17° führte unter Ausscheidung von Jod zu weitergehender Oxydation.

⁴⁾ Aus dem Rückstand konnten mit Strontiumhydroxyd nur wenig Kristalle isoliert werden, deren Menge für eine weitere Untersuchung nicht ausreichte.