

Hexahydro-1-methyl-hydrinden.

19.5 g Methyl-hydrinden wurden in Eisessig mit Pt-Schwarz hydriert, wobei 10.9 l Wasserstoff (ber. 10.6 l) aufgenommen wurden. Sdp. 182—183°; $n_D^{20} = 1.46934$; $d_4^{20} = 0.8763$.

0.1266 g Sbst.: 0.4023 g CO₂, 0.1462 g H₂O.

C₁₀H₁₈. Ber. C 86.87, H 13.13. Gef. C 86.69, H 12.92.

Zur Dehydrierung wurden beide Körper über Pt-Kohle bei 310° und 350° mit einer Geschwindigkeit von etwa 4 ccm in der Stunde geleitet. Beim Versuch bei 310° wurde das Produkt ein zweites Mal über den Katalysator geleitet. Aus dem Reaktionsprodukt wurde eine Fraktion 165—186° herausdestilliert und der Rückstand mit wäßriger Pikrinsäure-Lösung geschüttelt, wobei Krystalle auftraten. Schmp. des Naphthalin-Pikrats 148°. Aus dem Pikrat wurde Naphthalin vom Schmp. 80° erhalten.

Die Ausbeute an Naphthalin betrug etwa 5% d. Th. Das Destillat vom Sdp. 165—186° ergab beim Schütteln mit Pikrinsäure-Lösung nur geringe Mengen Naphthalin-Pikrat. Nach dessen Entfernung und nach Waschen mit Natronlauge siedete die Hauptmenge zwischen 183—187°. Diese Fraktion, welche zum größten Teil aus Methyl-hydrinden bestand, wurde über Pt-Kohle geleitet, wobei sich wiederum Naphthalin im selben Verhältnis wie oben ergab.

191. A. Kusin: Enolisierung von Zuckern unter der Einwirkung verschiedener Basen.

[Aus d. Laborat. für organ. Chem. von Prof. A. W. Stepanow am
I. Moskauer Medizin. Institut.]
(Eingegangen am 9. März 1936.)

In den zahlreichen, dem Studium der Alkali-Einwirkung auf Zucker gewidmeten Arbeiten (Nef¹), Upson²), Lewis³), Evans⁴), Hirsch⁵), Euler⁶), Gabryelski und Marchlewski⁷), Ohle⁸) u. a.) finden wir häufig die Angabe, daß als erste Etappe einer solchen Einwirkung die Bildung der Enol-Form des einfachen Zuckers erscheint. Die Enol-Bildung wird gewöhnlich der Einwirkung des Hydroxyl-Ions zugeschrieben; dagegen finden wir in der Literatur fast gar keine Angaben über eine spezifische Wirkung der Kationen der untersuchten Alkalien, im Gegenteil findet sich in einigen Arbeiten die Angabe, daß verschiedene Alkalien die gleiche Einwirkung auf die einfachen Zucker ausüben. So weisen Lobry de Bruyn und van Ekenstein⁹) in ihren klassischen Arbeiten über das Gleichgewicht zwischen Glucose, Fructose und Mannose in alkalischen Lösungen darauf hin, daß sie, nachdem

¹) A. 857, 214 [1907]; 408, 204 [1914].

²) Journ. Amer. chem. Soc. 47, 3019 [1925]; 48, 195 [1926].

³) Journ. Amer. chem. Soc. 50, 837 [1928].

⁴) Journ. Amer. chem. Soc. 50, 486, 2267 [1928]; 52, 4065 [1930]; Chem. Reviews 6, 281 [1929].

⁵) Ztschr. physikal. Chem. (B) 141, 387 [1929].

⁶) Ark. Kemi, Mineral. Geol. (B) 11, Nr. 8 [1933].

⁷) Biochem. Ztschr. 261, 393; 262, 248 [1933].

⁸) Die Chemie der Monosaccharide und der Glykolyse, München 1931.

⁹) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 14, 203 [1895]; 16, 256 [1897].

sie die Einwirkung von KOH, NaOH, NH_4OH , MgO, CaO, Na_2CO_3 und K_2CO_3 bei 70° untersucht hatten, zur Schlußfolgerung kamen, daß die Basen-Natur keine Rolle spiele. Die Behauptung von Kiliani¹⁰⁾, daß die Saccharinsäure nur unter der Einwirkung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ auf die einfachen Zucker, nicht aber unter der von NaOH, KOH, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ entstehe, wird von Nef¹⁾, der die Saccharinsäure bei der Einwirkung von NaOH auf *d*-Glucose isolieren konnte, bestritten. In seinen Arbeiten über die Zucker-Oxydation in Gegenwart von Alkalien führt Nef¹⁾ die Reaktion fast stets in Gegenwart von NaOH durch und nur in einigen Versuchen greift er zu $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ohne diesem Austausch eine besondere Bedeutung beizulegen. Nach Wolfrom und Lewis³⁾ bestehen die optimalen Bedingungen für die Umwandlung von *d*-Glucose in *d*-Mannose und *d*-Fructose in anhaltender Einwirkung von gesättigtem Kalkwasser auf die Glucose-Lösung bei 35° ; auch hier finden sich keine Angaben über andere Alkalien.

In meinen Arbeiten über die katalytische Einwirkung von Monosen auf die Kondensation von Formaldehyd in Gegenwart von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ¹¹⁾ kam ich zur Schlußfolgerung, daß die entstehende Enol-Form des Zuckers eine katalytisch aktive Form darstellt. Diese Schlußfolgerung fand in meinen späteren Arbeiten¹²⁾ ihre Bestätigung.

Die Annahme, daß das von mir verwendete Alkali, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, die Rolle des enolisierenden Agens übernimmt, veranlaßte mich, Vergleichsversuche anzustellen, um die Kondensation des Formaldehyds in Gegenwart von Glucose sowohl unter der Einwirkung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als auch unter der von NaOH zu studieren. Wenn ich bei höherer Temperatur (60°) auch keinen scharfen Unterschied beobachten konnte¹¹⁾, so stellte ich doch fest, daß bei $35\text{--}37^\circ$ die Kondensations-Reaktion¹³⁾ in Gegenwart von NaOH kaum einsetzte im Verlauf einer Zeit, in welcher sie in Gegenwart von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bereits ihr Ende erreichte (s. Beschreibung der Versuche). Eine so verschiedene Wirkung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und NaOH veranlaßte mich, die Einwirkung dieser Alkalien auf die Glucose vom Gesichtspunkt ihrer Enolisierung aus einer genaueren Prüfung zu unterziehen.

Die vergleichende Untersuchung der Einwirkung von NaOH und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ auf die Glucose bei $25\text{--}30^\circ$ während einer kurzen Dauer (1—24 Stdn.) führte mich zur Schlußfolgerung, daß gleich zu Beginn die Einwirkung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und NaOH verschiedene Wege geht. Um die vermutete Enol-Gruppierung nachzuweisen, wurde die Glucose-Lösung nach 1-stdg. Behandlung mit Alkali bei 30° angesäuert und sofort auf ihre Fähigkeit, Dichlor-indophenol-Lösung zu entfärben (Reaktion auf eine fixierte Enol-Gruppierung in der Ascorbinsäure) oder Jod in saurer Lösung zu absorbieren, geprüft. Auf diese Weise war es leicht, nach der Reaktion mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ die Bildung der Enol-Gruppierungen festzustellen, während nach der Einwirkung von NaOH oder eines Gemisches von NaOH und Na_2HPO_4 , das $\text{p}_\text{H} = 12$, d. h. einen dem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gleichen p_H -Wert besaß, unter den gegebenen Bedingungen keine in saurer Lösung reduzierende Gruppierungen nachzuweisen waren. Dafür, daß wir es tatsächlich mit der Enol-Form des Zuckers und nicht mit tieferen Spaltungsprodukten der Glucose wie z. B. dem Reducton

¹⁰⁾ B. 16, 2625 [1883]; 26, 1649 [1893]; 38, 2667 [1905].

¹¹⁾ B. 68, 619 [1935].

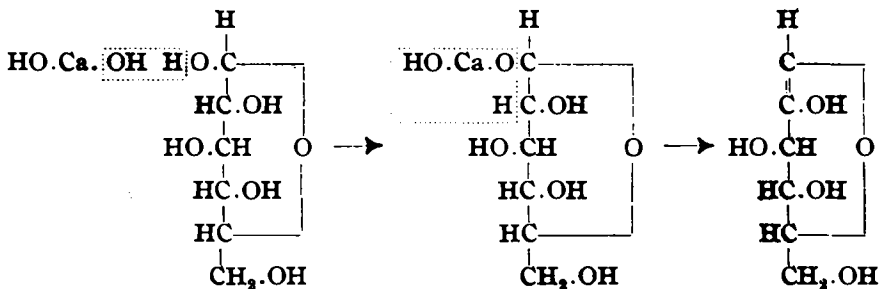
¹²⁾ B. 68, 1494, 2169 [1935].

¹³⁾ wie auch die Dismutations-Reaktion.

von v. Euler, zu tun haben, spricht einerseits die Milde der Bedingungen der Alkali-Einwirkung, andererseits der Umstand, daß die in saurer Lösung reduzierenden Gruppierungen nur sofort nach dem Ansäuern nachgewiesen werden konnten. Sie verschwanden rasch beim Stehenbleiben der sauren Lösungen, indem sie anscheinend in eine beständige Zucker-Form übergingen. Auch die Reaktion mit Eisenchlorid spricht für die Enol-Bildung: wenn man nämlich zur Glucose-Lösung, nachdem sie 1 Stde. mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bei 30° gestanden hat, eine Spur Ferrisalz hinzufügt und dann die Lösung neutralisiert, so erscheint im Augenblick der Neutralisation eine intensive, violett-grüne Färbung, die beim Ansäuern wieder verschwindet. Eine analoge Erscheinung wird nicht beobachtet, wenn $\text{Ca}(\text{OH})_2$ durch NaOH ersetzt wird.

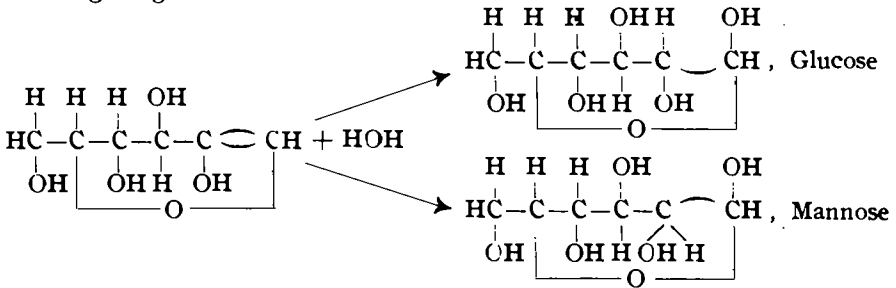
Da die von Lobry de Bruyn und van Ekenstein⁹⁾ untersuchte Umwandlung eine Folge der Zucker-Enolisierung ist, war es interessant, die Geschwindigkeit der Umwandlung von Glucose in Mannose und Fructose in Gegenwart verschiedener Alkalien bei Zimmertemperatur zu verfolgen. Die hierzu angestellten Versuche zeigten, daß es bei der Einwirkung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bei Zimmertemperatur nach 24 Stdn. gelingt, durch Fällung mit Phenyl-hydrazin die entstandene Mannose zu isolieren, während Fructose unter diesen Bedingungen auch nach 48 Stdn. nicht in merklicher Menge nachzuweisen war. Bei der Einwirkung von NaOH dagegen beobachtete ich die umgekehrte Erscheinung: nach 24 Stdn. konnte eine beträchtliche Menge Fructose als Calciumfructosat isoliert werden, während Mannose nur in Spuren, etwa 10—20-mal weniger als bei der Einwirkung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$, gebildet wird (s. Beschreibung der Versuche).

Wenn man die Ergebnisse zusammenstellt, so muß man zugeben, daß bei der Einwirkung sowohl von $\text{Ca}(\text{OH})_2$, als auch von NaOH eine leichte Enolisierung erfolgt, die Struktur der gebildeten Enole ist aber anscheinend verschieden: die mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ entstehende Enol-Gruppierung ist beständiger und stabiler. Mit Rücksicht auf die verhältnismäßige Beständigkeit der Enol-Form bei cyclischen Verbindungen (Ascorbinsäure, Dioxy-tartronsäure) kann man mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß bei der Einwirkung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bei niedriger Temperatur in der Pyranose-Form der Glucose keine Sprengung des Ringes stattfindet. Das entstehende Saccharat ist in überschüssigem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wenig dissoziiert, wodurch eine Wieder-enspaltung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wahrscheinlich wird, wobei sich im Ring eine Enol-Gruppierung bildet, die beständig genug ist, um beim Ansäuern nachweisbar zu sein:



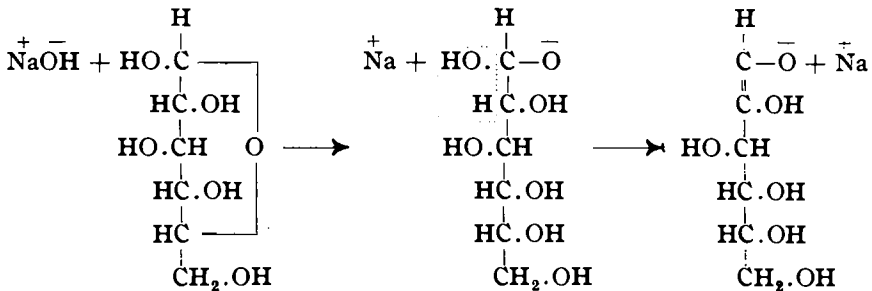
Bei der Wieder-anlagerung von Wasser wird das äußerste Kohlenstoff-Atom, als das positiver geladene, vorwiegend das Hydroxyl an sich ziehen, was die

Bildung von Glucose oder Mannose zur Folge haben muß, je nachdem, welche Bindung aufgelöst wird:



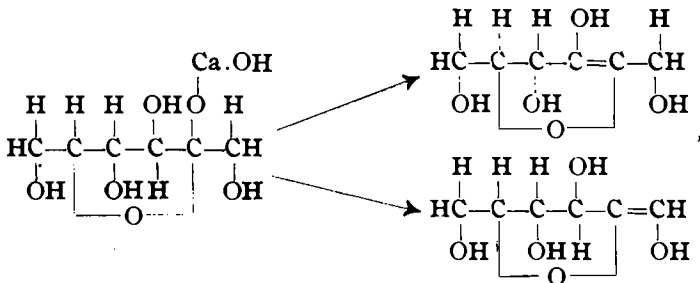
Da eine Ring-Sprengung nicht erfolgt, entstehen keine größeren Mengen Fructose.

Bei der Einwirkung von NaOH muß eine Ring-Hydrolyse und die Bildung eines vollständig dissoziierten Saccharats angenommen werden:



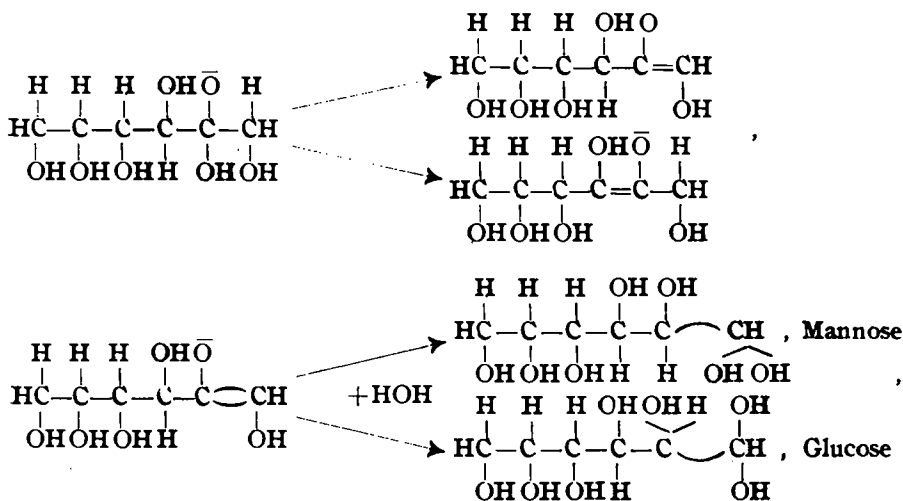
Das Ergebnis ist ein acyclisches Enol in Form eines negativ geladenen Ions. Eine solche acyclische Enol-Form, wie sie auch für die gewöhnlichen Aldehyde in alkalischer Lösung angenommen wird, ist unbeständiger und gibt beim Ansäuern sofort die cyclische Zucker-Form, wodurch auch der Ausfall der Eisenchlorid-Reaktion und die reduzierende Eigenschaft beim Ansäuern bedingt wird. Da wir nun beim äußersten Kohlenstoff-Atom eine negative Ladung haben, so wird es bei der Wieder-anlagerung von Wasser vorwiegend den Wasserstoff an sich ziehen, während das Hydroxyl an das benachbarte Kohlenstoff-Atom wandern wird, und dies führt zur Bildung von Fructose, wie man es auch im Versuch beobachtet.

Vom Standpunkt der angeführten Erörterungen würde die Reaktion bei der Einwirkung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ auf Fructose sich folgendermaßen abspielen:



d. h. die Bildung der cyclischen Enol-Form muß zweimal geringer sein als bei der Einwirkung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ auf Glucose. Die Wieder-anlagerung von Wasser muß wieder Fructose liefern.

Bei der Einwirkung von NaOH auf Fructose müßte die Reaktion unter Ring-Sprengung verlaufen:



d. h. die gleichzeitige Umwandlung in Glucose und Mannose muß schneller erfolgen als bei der Einwirkung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Da jedoch in gleichem Maße die Bildung von 2.3-Dienol möglich ist, so ist die Bildung beträchtlicher Mengen Mannose wenig wahrscheinlich.

Die Ergebnisse der angestellten Versuche widersprechen den ausgesprochenen Annahmen nicht (s. Beschreibung der Versuche).

Auf Grund der Resultate schließe ich, daß bei niedriger Temperatur die Natur des Alkali-Kations einen wesentlichen Einfluß auf die Umwandlung des Monose-Moleküls ausübt. Die beobachteten Erscheinungen können nicht vom Standpunkt der verschiedenen Hydroxylionen-Konzentration erklärt werden. Anscheinend ist der Natur des sich bildenden Saccharats eine wesentliche Rolle zuzuschreiben.

Die ungleiche Geschwindigkeit der Umwandlung der Glucose in Mannose und Fructose bei der Bildung der verschiedenen Saccharate führt zu dem Gedanken, daß auch unter biochemischen Verhältnissen ähnliche Umwandlungen durch vorausgehende Verbindungen der Glucose mit verschiedenen basischen Substanzen reguliert werden.

Beschreibung der Versuche.

- 1) Vergleichende Untersuchung des Einflusses verschiedener Alkalien auf die Kondensation des Formaldehyds in Gegenwart einfacher Zucker bei 35° .

Wie bei den früher^{11), 12)} beschriebenen Versuchen wurde auch bei der vorliegenden Untersuchung 4-proz. Formaldehyd-Lösung, die als Katalysator 1% Glucose enthielt, verwendet. Die verschiedenen Alkalien wurden in

äquivalenten Mengen (0.4-n.) verwendet. Als Reaktions-Solvens wählte ich 50-proz. Methylalkohol, um die Dismutation des Formaldehyds zu vermindern. Der Verlauf des Prozesses wurde durch Formaldehyd-Bestimmungen (Überführung in Hexamethylentetramin) überwacht. Gleichzeitig wurde die Dismutation durch Titrieren mit Salzsäure in Gegenwart von Methylorange kontrolliert. Die erhaltenen Resultate sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1.

Vers. Nr.	t°	Alkali-Art	Formaldehyd-Menge in % nach								In Dismutations-Reaktion getretene Formaldehyd-Menge nach 6 Stdn.
			0	1	2	3	4	5	6 Stdn.		
1	35°	Ca(OH) ₂	100	88	62	20	0	0	0	3%	
		NaOH	100	100	100	100	100	99	99	1%	
2	37°	Ca(OH) ₂	100	86	12	0	0	0	0	6%	
		NaOH	100	100	100	98	98	96	92	1%	

II) Auftreten von reduzierenden Gruppen unter der Einwirkung verschiedener Alkalien.

Alle folgenden Versuche wurden mit einer 0.5-molaren Glucose-Lösung durchgeführt. Die verschiedenen Basen gelangten in äquivalenten Mengen zur Verwendung, wobei die Äquivalenz durch Titrieren mit Salzsäure unter Benutzung von Methylorange kontrolliert wurde. Nach dem Zusatz der zur Herstellung einer 0.5-n. Lösung benötigten Alkali-Mengen wurden die die zu untersuchenden Lösungen enthaltenden Kolben in einen 30° oder 25° warmen Thermostaten gebracht. Nach Ablauf einer bestimmten Zeit wurden Proben (je 10 ccm) entnommen; es wurden rasch die zur Neutralisation nötigen Mengen + 2 überschüssige Tropfen 1-n. Salzsäure hinzugefügt und sofort mit 0.01-n. Jod in Gegenwart von Stärke oder mit Dichlor-indophenol-Lösung (0.05 g Dichlor-indophenol in 100 ccm Wasser) titriert. Die Resultate sind aus Tabelle 2 ersichtlich.

Die unter der Einwirkung von Ca(OH)₂ in Erscheinung tretenden, reduzierend wirkenden Gruppierungen (Enol-Gruppen) verschwanden rasch in saurer Lösung, wie aus folgendem Versuch ersichtlich ist: Eine Lösung von Glucose mit Ca(OH)₂ (dieselben Konzentrationen wie oben) wurde nach 1-stdg. Stehenlassen bei 30° mit Salzsäure neutralisiert und mit 1-n. Salzsäure (1 ccm auf 100) angesäuert; hierauf wurden in verschiedenen Zeitabständen je 10 ccm zur Titration entnommen; die Ergebnisse sind aus Tabelle 3 ersichtlich.

III) Epimerisation von Monosen unter der Einwirkung verschiedener Alkalien bei Zimmertemperatur.

Zu je 100 ccm einer 10-proz. Glucose-Lösung wurden verschiedene Basen, in denselben Mengen wie oben, gefügt und die Lösungen 1 Stde. bei 30°, dann 24 Stdn. bei 20° stehen gelassen. Dann wurden sie mit Essigsäure angesäuert und die entstandene Mannose bei 25° mit Phenyl-hydrazin gefällt. Nach 2-stdg. Stehenlassen wurde der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet. In einem unter

Tabelle 2.

Versuchs- Nummer	t°	Einwirkungs- Dauer in Stdn.	Alkali- Art	Verbraucht. ccm Jod-Lsg.	Verbraucht. ccm Dichlor- indophenol-Lsg.	Reaktion mit FeCl ₃ nach Neutralisation
1.	30	1	Ca(OH) ₂	4.7	7.5	++
	30	1	NaOH	keine	keine	keine
	30	3	NaOH	keine	keine	keine
	30	3	Ca(OH) ₂	9.8	11	+++
	30	3	NaOH/ Na ₂ HPO ₄ P _H = 12	keine	keine	keine
2.	25	1	Ca(OH) ₂	2.1		+
	25	1	NaOH	keine		keine
	25	3	Ca(OH) ₂	5.0		++
	25	3	NaOH	keine		keine
	25	5	Ca(OH) ₂	6.0		++
	25	5	NaOH	keine		keine
	25	7	Ca(OH) ₂	8.1		+++
	25	7	NaOH	0.5		keine
	25	24	Ca(OH) ₂	11.9	18.5	+++ +
25	24	NaOH	1.8	1.0	keine	
3.	37	1	Ca(OH) ₂	5.2		
	37	1	NaOH	keine		
	37	2	Ca(OH) ₂	11.7		
	37	2	NaOH	0.5		
	37	3	Ca(OH) ₂	15.7		
	37	3	NaOH	0.7		
	37	4	Ca(OH) ₂	16.9		
	37	4	NaOH	1.1		
	37	5	Ca(OH) ₂	16.4		
	37	5	NaOH	1.4		
	37	6	Ca(OH) ₂	14.1		
	37	6	NaOH	1.5		
	37	9	Ca(OH) ₂	9.5		
37	9	NaOH	1.5			
4.	25	1	Ca(OH) ₂	3.6		
	25	1	Ba(OH) ₂	keine		
	25	1	LiOH	„		keine
	25	1	NH ₄ OH	„		„
	25	1	Na ₂ CO ₃	„		„
	25	4	Ca(OH) ₂	6.0		
	25	4	Ba(OH) ₂	5.0		
	25	4	LiOH	keine		
	25	4	NH ₄ OH	„		
	25	4	Na ₂ CO ₃	„		
	25	24	Ca(OH) ₂	11.9		+++
	25	24	Ba(OH) ₂	18.6		+++
	25	24	LiOH	keine		keine
25	24	NH ₄ OH	„		„	
25	24	Na ₂ CO ₃	„		„	

Tabelle 3.

Aufbewahrungs-Zeit in saurer Lösung	Verbrauchte Dichlor-indophenol-Lösung in ccm	Verbrauchte Jod-Lösung in ccm
1 Sek.	7.5	4.7
30 „	5.7	4.3
1 Min.	5.1	4.3
2 „	4.9	4.1
5 „	4.2	3.8
30 „	3.0	2.6
1 Stde.	1.9	2.0
2 Stdn.	0.3	1.0

denselben Bedingungen geführten Parallelversuch wurde die Lösung nach 24-stdg. Aufbewahren auf 0° abgekühlt und mit überschüssigem Calciumhydroxyd gefällt (Ausfällung der entstandenen Fructose); nach 2-stdg. Stehenlassen bei 0° wurde das ausgefällte Calciumfructosat (zusammen mit dem überschüssigen Calciumhydroxyd) abgesogen, 2-mal mit Eiswasser gewaschen (die Menge des Waschwassers war in allen Versuchen die gleiche), dann in wenig Wasser suspendiert und mit 25-proz. Schwefelsäure (bis zu schwacher Kongo-Reaktion) zersetzt; in der nach dem Abfiltrieren des Gipses erhaltenen Lösung wurde die Fructose erst qualitativ nach Selivanow nachgewiesen, dann quantitativ nach Bertrand bestimmt. In

Tabelle 4.

Vers.-Nr.	Alkali-Art	Dauer der Einwirkg. von Alkali bei 25° in Stdn.	Mannose-Phenylhydrazon in mg	Schmp.d. Phenylhydrazons nach 1-malig. Umkrystallisieren	Fructose in mg	Qualitat. Fructose-Reaktion nach Zers. d. Fructosats
1.	Ca(OH) ₂ NaOH/Na ₂ HPO ₄ pH = 12	30	1530	194°	keine 364	keine scharf positiv
		30	90	nicht bestimmt		
2.	Ca(OH) ₂ NaOH KOH	8	720	nicht bestimmt		
		8	20	„ ..		
		8	10	„ ..		
3.	Ca(OH) ₂ NaOH NaOH + Ca(OH) ₂ Ba(OH) ₂	24	1280	194...195°	Spuren 506	sehr schwach scharf positiv
		24	80	nicht bestimmt		
		24	56	„ ..		
		24	40	„ ..		
4.	Ca(OH) ₂ Ba(OH) ₂ LiOH	24	893	nicht bestimmt		
		24	8	„ ..		
		24	28	„ ..		
5.	Ca(OH) ₂ NaOH	1	540	193°	keine 40	keine Spuren
		1	Spuren	nicht bestimmt		
6.	Ca(OH) ₂ NaOH Na ₂ CO ₃	20	900	194°	keine 162 keine	keine scharf positiv —
		20	Spuren	nicht bestimmt		
		20	kein	„ ..		

einem Sonder-versuch wurde festgestellt, daß Gegenwart von NaOH bei der Fällung der Fructose als Calciumfructosat den Niederschlag nicht vermehrt. Die gefundenen Ergebnisse sind in der Tabelle 4 zusammengefaßt.

IV) Einwirkung verschiedener Alkalien auf Fructose bei Zimmertemperatur.

Die Versuche hielten sich streng an die oben beschriebenen Bedingungen, nur wurde die Glucose durch die gleiche Menge Fructose ersetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5. Auftreten von reduzierenden Gruppen.

Vers.-Nr.	t°	Dauer der Alkali-Einwirkung in Stdn.	Zucker-Art	Alkali-Art	Verbraucht. ccm 0.01-n. Jod-Lösung	Reaktion mit FeCl ₃ nach dem Neutralisieren
1.	30	1	Fructose	Ca(OH) ₂	0.4	keine
	30	1	„	NaOH	0.4	„
	30	1	Glucose	Ca(OH) ₂	4.7	++
	30	1	„	NaOH	kein	keine
2.	25	24	Fructose	Ca(OH) ₂	6.35	+++
	25	24	„	NaOH	1.5	keine
	25	24	Glucose	Ca(OH) ₂	11.9	++++
	25	24	„	NaOH	1.8	keine
3.	25	3	Glucose	Ca(OH) ₂	3.4	+
	25	3	„	NaOH	kein	keine
	25	3	Fructose	Ca(OH) ₂	2.2	keine
	25	3	„	NaOH	0.4	keine
4.	25	20	Glucose	Ca(OH) ₂	7.2	++
	25	20	„	NaOH	0.8	keine
	25	20	Fructose	Ca(OH) ₂	4.8	+
	25	20	„	NaOH	1.4	undeutlich

Tabelle 6. Bildung von Mannose und Glucose.

Vers.-Nr.	t°	Einwirkungs-Dauer in Stdn.	Zucker-Art	Alkali-Art	Mannose-Phenylhydrazon in mg	Glucose (mit Hypojodit titriert) in mg
	25	24	Fructose	Ca(OH) ₂	Spuren	87
	25	24	„	NaOH	26	104
	25	48	Fructose	Ca(OH) ₂	Spuren	99
	25	48	„	NaOH	30	129
	25	24	Fructose	Ca(OH) ₂	Spuren	—
	25	24	„	NaOH	40	—
	25	24	Glucose	Ca(OH) ₂	900	
	25	24	„	NaOH	34	