

Tage bei 37° stehen. Dann wird Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzugegeben und weiter mehrere Tage bei 20° stehen gelassen. Es scheiden sich farblose Krystalle aus, öfters zunächst ein Öl, das später krystallinisch erstarrt. Mit verd. Methylalkohol gewaschen und aus Benzin umkrystallisiert erhält man farblose Nadeln, die bei 155—156° schmelzen. In Wasser unlöslich, wird durch verd. Salzsäure zersetzt.

$C_{20}H_{22}O_3N_2$ (338.39). Ber. N 8.28. Gef. 8.49 (Mikro-D.).

N-[α -Piperidino-benzyl]-benzamid: Man verfährt genau wie im vorangehenden Beispiel, ausgehend von 1 g Benzamid, 0.83 ccm Benzaldehyd, 10 ccm Methylalkohol und 0.82 ccm Piperidin. Aus Benzin farblose Nadeln vom Schmp. 148—149°.

$C_{19}H_{22}ON_2$ (294.38). Ber. N 9.52. Gef. N 9.62 (Mikro-D.).

91. Martin Schenck: Zur Kenntnis der Gallensäuren, 73. Mittel.*): Über die Salpetersäure-Enolester der isomeren Ketolactamtricarbonsäuren $C_{24}H_{35}O_8N$.

[Aus d. Physiol.-chem. Abteil. d. Veterinär-physiol. Instituts d. Universität Leipzig.]
(Eingegangen am 5. Mai 1944.)

Biliansäure-oximlactam (I; Stellung der NH- und der CO-Gruppe in den Lactamringen der Formeln I und II hypothetisch) liefert unter den Bedingungen der van Slykeschen Aminostickstoffbestimmung bei sechsstündiger Versuchsdauer 90% Stickstoff (1 Mol. N_2 pro Mol. Substanz = 100%). Die Stickstoffentwicklung ist dabei im wesentlichen auf die NOH-Gruppe zurückzuführen, denn die der Oximinolactamsäure I ($C_{24}H_{34}O_8N_2$) entsprechende Ketolactamsäure $C_{24}H_{35}O_8N$ gibt im van Slykeschen Versuch in der gleichen Zeit nur eine sehr geringe Menge Stickstoff (3%). Behandelt man Biliansäure-oximlactam unter milden Bedingungen mit sauren Oxydationsmitteln (HNO_3 , CrO_3 -Essigsäure, $KMnO_4$ -Schwefelsäure), so entsteht als erstes Produkt durch Dehydrierung der NOH-Gruppe unter Mitbeteiligung des benachbarten tertiär gebundenen Wasserstoffatoms die blaue ungesättigte Nitrosoverbindung $C_{24}H_{34}O_8N_2$ ($-C[:N.OH].CH \leftrightarrow -C[NO]:C<$). Auch diese Nitrososäure entwickelt im van Slykeschen Versuch reichlich Stickstoff, und zwar etwa die gleiche Menge (93%) wie das Oximlactam. Nach der van Slykeschen Methode ist ferner die Oximinolactamhydroxamsäure $C_{24}H_{37}O_8N_3$ (Formel wie I, nur statt einer der beiden in 1.6-Stellung zueinander befindlichen Carboxylgruppen eine Hydroxamsäuregruppe), die durch Salpetersäure auch in die Nitrosoverbindung $C_{24}H_{34}O_8N_2$ übergeführt werden kann, geprüft worden. Sie lieferte 128% Stickstoff, der in der Hauptsache wieder auf die 7-ständige NOH-Gruppe, z. Tl. aber auch — abgesehen von dem Lactamring — auf die Hydroxamsäuregruppe zu beziehen ist, denn diese Gruppe geht, worauf in der letzten Mitteilung*) hingewiesen wurde, unter dem Einfluß der Salpetersäure in eine Carboxylgruppe über, ein Übergang, der sich hauptsächlich unter Entwicklung von Stickoxydul, z. Tl. aber auch von Stick

*) 72. Mittel.: B. 77, 29 [1944].

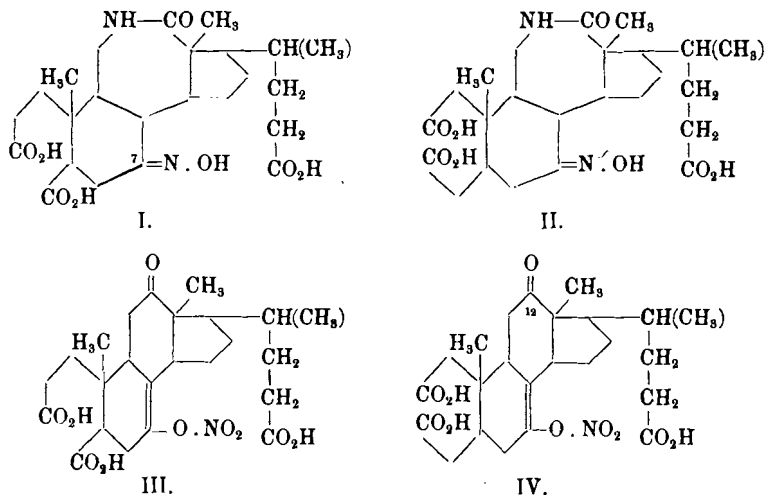
stoff vollzieht. — Isobiliansäure-oximlactam (II) gibt nach der van Slyke'schen Methode bei 6-stündiger Versuchsdauer 96% Stickstoff, die der Verbindung II entsprechende Ketolactamsäure aber nur 72%¹⁾. Auch andere Gallensäurederivate mit 7-ständiger NOH-Gruppe entwickeln mit Salpetriger Säure reichlich Stickstoff, so daß sich derartige Verbindungen so verhalten, als ob sie eine Amino- oder Säureamidgruppe enthielten. — Eine Isolierung und Identifizierung der Produkte, die unter der Einwirkung von Salpetriger Säure unter Stickstoffentwicklung aus den genannten, nach van Slyke geprüften Verbindungen hervorgehen, war noch nicht vorgenommen worden.

Bezüglich des Mechanismus der Stickstoffentwicklung aus der Ketoximgruppe und Salpetriger Säure ist es sehr wahrscheinlich, daß sich als leicht zersetzliches Zwischenprodukt ein Diazoniumnitrat $>C:C[(N_2).O.NO_2]$ — bildet. Dieses könnte so entstehen, daß die Ketoximgruppe in der Pseudoform $>C:C(NH.OH)$ — zunächst mit einem Molekül Salpetriger Säure unter Bildung eines Nitrosohydroxylaminderivates $>C:C[N(NO).OH]$ — reagiert, das dann durch ein zweites Molekül Salpetriger Säure über das intermediäre Produkt $>C:C[N(NO).O.NO]$ — in das Diazoniumnitrat übergeführt wird. Die Übergänge sind analog der Umwandlung von Phenylhydroxylamin in Phenylnitrosohydroxylamin und dieser Verbindung in Phenyldiazoniumnitrat (E. Bamberger). Aus der ungesättigten Nitrosoverbindung $C_{24}H_{34}O_8N_2$ könnte sich das Diazoniumnitrat durch einfache Anlagerung von 2 Molekülen Stickoxyd bilden, wobei zunächst wieder das gleiche intermediäre Produkt wie oben entsteht. In analoger Weise addiert bekanntlich Nitrosobenzol in Chloroform-Lösung 2 Moleküle Stickoxyd zu Phenyldiazoniumnitrat (E. Bamberger). Wahrscheinlicher noch ist es, daß die Ketoximsäure durch die Salpetrige Säure zunächst zur ungesättigten Nitrosoverbindung dehydriert wird (vergl. oben), die dann in der eben skizzierten Weise weiter reagiert. Daß in der Tat die Reaktion sich so vollzieht oder wenigstens teilweise sich so vollziehen kann, erhellt aus einer Beobachtung, die in einem Falle bei der Einwirkung von Salpetriger Säure auf Biliansäure-oximlactam I gemacht wurde (vergl. unten Versuch 1): Es traten hier an der Wandung des Gefäßes vorübergehend vereinzelt blaue Krystalle auf, die zweifellos aus der ungesättigten Nitrosoverbindung $C_{24}H_{34}O_8N_2$ bestanden. — Was nun die Zersetzung des Diazoniumnitrats anbetrifft, so könnte sich diese nach dem Schema der Umsetzung der Diazoniumsalze in wäßriger Lösung (Ersatz der N_2 -Gruppe durch Hydroxyl) vollziehen, wobei in unserem Falle eine Enolsäure entstehen müßte, die sich dann in die Ketoform umlagert. Es ist aber auch mit der Möglichkeit zu rechnen, daß das Diazoniumnitrat unter Stickstoffabspaltung in ein Enolnitrat übergeht, das dann schneller oder langsamer verseift wird. Ein Parallelfall für eine solche Entstehung eines Salpetersäure-Enolesters scheint im Schrifttum nicht vorzuliegen, die Reaktion hat aber eine Analogie etwa in der bekannten Bildung von Xanthogensäurephenylester aus Phenyldiazonium-

¹⁾ M. Schenck u. J. Reschke, Ztschr. physiol. Chem. 248, 181 [1937]; 268, 274, 276 [1941]; B. 73, 200 [1940]. In der zuletzt angeführten Arbeit ist die Oximino-lactamhydroxamsäure zweimal versehentlich mit dem Ausdruck $C_{24}H_{36}O_8N_2$ (statt $C_{24}H_{37}O_8N_3$) belegt worden.

xanthogenat: $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot S \cdot CS \cdot OC_2H_5 \rightarrow C_6H_5 \cdot S \cdot CS \cdot OC_2H_5 + N_2$. Tatsächlich erhielt man bei der Einwirkung von Salpetriger Säure auf Isobiliansäure-dioxim, das die NOH-Gruppen an den C-Atomen 7 und 12 trägt, das Enolnitrat IV²⁾ (die NOH-Gruppe an C¹² wird dabei durch Sauerstoff ersetzt, in der Hauptsache unter Entwicklung von Stickoxydul, zu einem kleineren Teil unter Entbindung von Stickstoff). Dasselbe Enolnitrat IV bildet sich auch aus der ungesättigten Nitrosoverbindung C₂₄H₃₅O₈N (Formel wie IV, aber statt O.NO₂ die Gruppe NO)²⁾. In der letzten Mitteilung*) ist gezeigt worden, daß auch bei der Einwirkung von Salpetriger Säure auf Biliansäure-7-monoxim C₂₄H₃₅O₈N sowohl, als auch auf die 7-Oximino-12-keto-hydroxamsäure C₂₄H₃₆O₈N₂ ein Enolnitrat isoliert werden kann, dem die Formel III zukommen muß. Verbindung III zersetzt sich unter Abspaltung von Salpetersäure und Bildung der Enol- bzw. Ketongruppe wesentlich leichter als IV, eine mögliche Erklärung für dieses unterschiedliche Verhalten ist in der letzten Mitteilung*) gegeben worden.

Mit der Entstehung von Salpetersäure-Enolestern war nun auch bei der Einwirkung von Salpetriger Säure auf die eingangs genannten Verbindungen, die eine 7-ständige NOH-Gruppe bzw. NO-Gruppe (mit benachbarter Doppelbindung) enthalten, zu rechnen, und in der Tat haben sich unter den unten näher angegebenen Bedingungen die entsprechenden Enolnitrate, wenn auch nicht in reiner Form, isolieren lassen. Aus Biliansäure-oximlactam I, aus der Nitrosoverbindung C₂₄H₃₄O₈N₂ und aus der



Oximinolactamhydroxamsäure C₂₄H₃₇O₈N₃ wurde so das Enolnitrat C₂₄H₃₄O₁₀N₂, aus Isobiliansäure-oximlactam (II) der isomere Ester erhalten (Formeln wie I und II, nur statt >CH.C[:NOH] — die Gruppierung >C:C [O.NO₂] —). Die neuen Enolester sind beide wenig beständig, von Versuchen, sie durch Umkrystallisieren zu reinigen, ist deshalb vorerst Abstand genommen worden. Es sind also jetzt im ganzen 4 Enolnitrate bei der Einwirkung von Salpetriger Säure auf 7-Ketoximsäuren bzw. ungesätt-

²⁾ M. Schenck u. J. Reschke, Ztschr. physiol. Chem. 268, 275, 276 [1941].

tigte 7-Nitrososäuren³⁾ beobachtet worden, damit dürfte der oben angenommene Mechanismus der Stickstoffentwicklung über das Diazoniumnitrat als gesichert anzusehen sein; dahingestellt bleiben muß nur, ob die Enol- bzw. Ketosäure in ihrer Gesamtheit aus dem Diazoniumnitrat über das Enolnitrat entsteht, was ich für wahrscheinlich halten möchte, oder ob sie teilweise direkt aus dem Diazoniumsalz hervorgeht.

Beschreibung der Versuche.

1) Biliansäure-oximlactam (I) und Salpetrige Säure: Die Bereitung des Oximlactams erfolgte teils durch Umlagerung von Biliansäure-dioxim, teils durch Reduktion der ungesättigten Nitrolactamtricarbonsäure $C_{24}H_{34}O_9N_2$ ⁴⁾. 0.42 g Oximlactam brachte man bei gewöhnl. Temp. mit 4 ccm Eisessig zusammen, es trat keine vollständige Lösung ein. Ohne Rücksicht hierauf gab man 4 ccm wäßr. 23-proz. Natriumnitritlösung hinzu. Unter lebhafter Entwicklung von Gas, das teils braun, in der Hauptsache aber farblos war, färbte sich die Mischung grün, auch waren an den Wandungen des Gefäßes vorübergehend einzelne blaue Krystalle zu beobachten (vergl. oben). Die grüne Farbe des Gemisches verschwand allmählich, und die Lösung wurde farblos, aber nicht klar. Nach 30 Min. wurde von dem Ungelösten, das aus nicht angegriffenem Oximlactam bestand, abgesaugt und das Filtrat mit 40 ccm Wasser versetzt. Die hierdurch erzeugte farblose amorphe oder nur undeutlich krystallinische Fällung saugte man nach 15 Min. ab, wusch sie mit Wasser aus und trocknete sie (zunächst auf dem Filter) bei gewöhnl. Temp. im Exsiccator über P_2O_5 . Ausb. 40 mg (das unveränderte Oximlactam war nicht gewogen worden). Bei einem zweiten Versuch erhitzte man 0.42 g Oximlactam mit 5 ccm Eisessig, es erfolgte keine vollständige Lösung. Nach dem Abkühlen Zusatz von 5 ccm Nitritlösung; das Auftreten von blauen Krystallen konnte hier nicht (ebensowenig wie bei den späteren Versuchen) festgestellt werden. Nach 30 Min. wurde das Filtrat von dem Ungelösten (45 mg) mit 50 ccm Wasser gefällt, die Fällung wie oben weiter behandelt, sie wog nur 10 mg. Auch bei weiteren unter ungefähr gleichen Bedingungen ausgeführten Versuchen waren die Ausbeuten gering, die Mengen des nicht angegriffenen Oximlactams wechselnd; in einem Fall entstand auf Zugabe von Wasser überhaupt keine Fällung, sondern nur eine starke Trübung (die Menge des nicht in Lösung gegangenen Oximlactams war hier besonders hoch), beim Stehenlassen klärte sich die Lösung allmählich und schied dann in kleiner Menge Krystalle aus, die nach ihrer Form und nach dem Zersetzungspunkt aus der Ketolactamtricarbonsäure $C_{24}H_{35}O_8N$ (Formel wie I, aber statt N.OH ein Sauerstoffatom) bestehen mußten. In den anderen Versuchen lieferten die Filtrate von den Fällungen beim Stehenlassen Krystalle von dem gleichen Aussehen. Sie waren immer gut ausgebildet (Doppelpyramiden, deren gemeinsame Kanten durch stark spiegelnde Flächen abgeschnitten sind). Diese „kleinen Krystalle“ (Zersp. etwa 200^o) ließen sich in der

³⁾ Die dem Isobiliansäure-oximlactam entsprechende ungesättigte Nitrosoverbindung $C_{24}H_{34}O_8N_2$ ist bisher in reinem Zustand noch nicht hergestellt und deshalb auch noch nicht in ihrem Verhalten gegenüber Salpetriger Säure geprüft worden.

⁴⁾ Ztschr. physiol. Chem. 265, 92 [1940]; 267, 11 [1940].

früher angegebenen Weise⁵⁾ in die Form der „Nadeln“ (Zersp. etwa 260°) überführen, eine für die von Biliansäure sich ableitende Ketolactamtricarbonsäure $C_{24}H_{35}O_8N$ besonders charakteristische Reaktion. Die erhaltenen Fällungen, die das Enolnitrat enthielten, zersetzten sich unscharf bei etwa 185° und zeigten denselben Stickstoffgehalt wie der im Versuch 3 aus der Oximinolactamhydroxamsäure erhaltene Stoff. Mit Diphenylamin-Schwefelsäure gab der Enolester Dunkelblaufärbung, durch Natronlauge erfolgte Verseifung: Eine Probe des Esters überließ man mit einer kleinen Menge 10-proz. wäbr. Natronlauge 2 Stdn. bei gewöhnl. Temp. sich selbst; beim Ansäuern mit verd. Schwefelsäure entstand eine krystallinische Fällung; im Filtrat ließ sich die abgespaltene Salpetersäure mit Diphenylamin-Schwefelsäure leicht nachweisen. Nach dem Umkrystallisieren der Fällung aus Wasser ergaben sich die „kleinen Krystalle“ der Ketolactamtricarbonsäure, die mit Diphenylamin-Schwefelsäure keine Färbung geben und in die „Nadeln“ umgewandelt werden konnten.

2) Nitrosoverbindung $C_{24}H_{34}O_8N_2$ und Salpetrige Säure: Bereitung der Nitrosoverbindung durch Oxydation mit Salpetersäure teils aus Biliansäure-oximlactam, teils aus der Oximinolactamhydroxamsäure $C_{24}H_{37}O_8N_3$ ⁶⁾. 0.5 g der Nitrososäure wurden in 5 ccm Eisessig heiß gelöst; die dunkelblaue Lösung blieb auch beim Abkühlen klar. Auf Zusatz von 5 ccm Nitritlösung hellte sich die Farbe auf. Nach 30 Min. wurde die fast farblose Flüssigkeit mit 50 ccm Wasser versetzt, die hierdurch erzeugte weiße amorphe oder unendlich krystallinische Fällung nach weiteren 20 Min. abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator über P_2O_5 bei gewöhnl. Temp. getrocknet. Ausb. 0.12 g. Zersp. nicht genau angebbbar, da das Präparat stark durch die Ketolactamtricarbonsäure verunreinigt war.

$C_{24}H_{34}O_{10}N_2$. Ber. N 5.49. $C_{24}H_{35}O_8N$. Ber. N 3.01. Gef. N 4.56.

Reaktion mit Diphenylamin-Schwefelsäure und Verhalten gegen Natronlauge wie oben (Vers. 1). Aus dem Filtrat von der Fällung (ohne Waschwasser) schieden sich beim Stehenlassen in geringer Menge schöne glänzende, beim Liegen an der Luft verwitternde Krystalle aus, die sich durch ihre Form, durch den Zersetzungspunkt und vor allem durch ihre Überführbarkeit in Nadeln vom geforderten Zersp. als Ketolactamtricarbonsäure $C_{24}H_{35}O_8N$ zu erkennen gaben.

3) Oximinolactamhydroxamsäure $C_{24}H_{37}O_8N_3$ und Salpetrige Säure: Herstellung der Oximinolactamhydroxamsäure durch Reduktion der Nitrolactamhydroxamsäure $C_{24}H_{35}O_8N_3$ nach früher gemachten Angaben⁶⁾. 1 g der Oximinosäure löste man bei gewöhnl. Temp. in 10 ccm Eisessig und setzte der klaren Flüssigkeit zunächst 10 ccm, nach 15 Min. nochmals 5 ccm Nitritlösung zu. Die anfangs grüne Lösung wurde allmählich farblos; nach insgesamt 30 Min. erzeugte man durch Zugabe von 100 ccm Wasser eine farblose Fällung, die nach etwa 15 Min. abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator über P_2O_5 bei gewöhnl. Temp. getrocknet wurde. Ausb. 0.2 g = 20% der eingesetzten Oximinosäure. Mitunter war die Ausbeute geringer, sie war aber immer höher als bei den Versuchen mit Biliansäure-oximlactam, wo sie im Höchstfall etwa

⁵⁾ Ztschr. physiol. Chem. 265, 92 [1940].

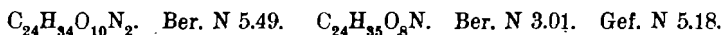
⁶⁾ Ztschr. physiol. Chem. 223, 265 [1934].

10% des in Lösung gegangenen Oximlactams betrug; es hängt dies mit der leichteren Löslichkeit der Oximinolactamhydroxamsäure zusammen. (Aus der Nitrosoverbindung $C_{24}H_{34}O_8N_2$, Vers. 2, wurden zwar 24% Ausbeute erzielt, das erhaltene Präparat war aber stark verunreinigt (vergl. oben). Die aus der Oximinolactamhydroxamsäure hergestellte Verbindung zersetzte sich, wie im Versuch 1, unscharf bei etwa 185° .

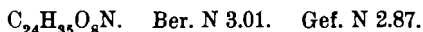


Das Präparat enthielt also noch etwa 15% der Ketolactamtricarbonsäure. Das Filtrat von der Fällung (ohne Waschwasser) blieb auch bei längerem Stehenlassen klar. Das Verhalten des Präparates gegen Diphenylamin-Schwefelsäure und gegen Natronlauge war das gleiche, wie oben in den Versuchen 1 und 2 beschrieben.

4) Isobiliansäure-oximlactam (II) und Salpetrige Säure: Isobiliansäure-oximlactam wurde durch Umlagerung aus dem Dioxim nach früher gegebener Vorschrift⁷⁾ bereitet. 0.43 g Oximlactam wurden bei gewönl. Temp. mit 4 ccm Eisessig zusammengebracht, wobei eine klare Lösung entstand; Zusatz von 4 ccm Nitritlösung rief lebhaft Gasentwicklung und Grünfärbung der Flüssigkeit, die später farblos wurde, hervor. Nach 30 Min. bewirkte man durch Zugabe von 40 ccm Wasser eine farblose undeutlich kristallinische Fällung, die nach 15 Min. abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator über P_2O_5 getrocknet wurde. Ausb. 0.14 g. Zersp. unscharf 180° .



Das Präparat enthielt demnach eine Beimengung von 12% der entsprechenden Ketolactamtricarbonsäure. Aus dem Filtrat von der Fällung (ohne Waschwasser) schieden sich beim Stehenlassen sphärische Aggregate von farblosen Nadeln aus, die entsprechend früher für die Isoketolactamtricarbonsäure gemachten Beobachtungen⁸⁾ bei 245° sich zersetzten und bei der Analyse (Trocknen bei 120°) den für die Ketosäure geforderten Stickstoffwert lieferten.



Der Stoff vom unscharfen Zersp. 180° färbte sich mit Diphenylamin-Schwefelsäure intensiv dunkelblau; eine andere Probe (0.1 g) überließ man mit 3.5 ccm wäbr. 10-proz. Natronlauge 2 Stdn. sich selbst; beim Ansäuern mit verd. Schwefelsäure entstand eine weiße Fällung, die beim Stehenlassen kristallinisch wurde: Aus Wasser Nadeln, die mit Diphenylamin-Schwefelsäure keine Farbreaktion zeigten, bei 245° sich zersetzten und mit reiner Isoketolactamsäure anderer Herkunft keine Erniedrigung des Zersetzungspunktes gaben. Das Filtrat von der Fällung lieferte mit Diphenylamin-Schwefelsäure eine intensive dunkelblaue Farb-reaktion, hervorgerufen durch Salpetersäure, die bei der Verseifung entstanden war.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, daß die Salpetersäure-Enolester der beiden isomeren Ketolactamtricarbonsäuren $C_{24}H_{35}O_8N$ bisher nicht in

⁷⁾ M. Schenck u. H. Kirchhof, Ztschr. physiol. Chem. 172, 167 [1927].

⁸⁾ Ztschr. physiol. Chem. 200, 45 [1931].

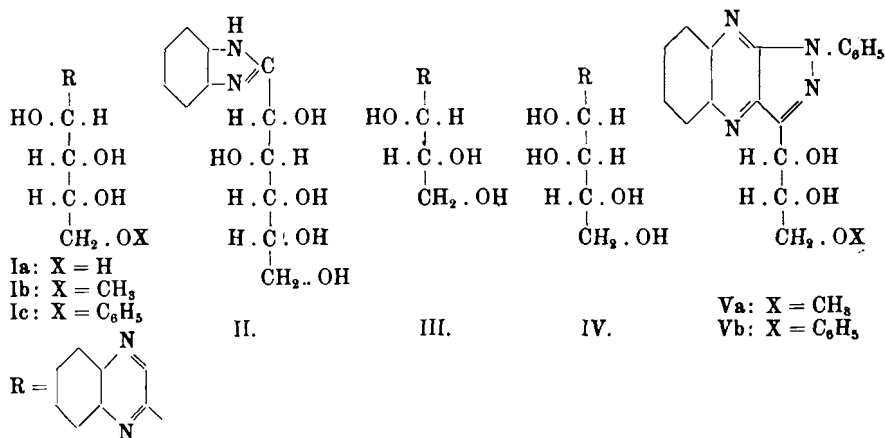
reinem Zustand erhalten werden konnten, daß sie vielmehr durch die entsprechenden Ketosäuren mehr oder weniger stark verunreinigt waren. Es war auch nicht das wesentliche Ziel der ausgeführten Untersuchungen, eine Reindarstellung der Enolester zu erreichen, vielmehr sollte festgestellt werden, ob die Ester bei der Einwirkung von Salpetriger Säure auf die in den vier Versuchsreihen genannten Stoffe überhaupt gebildet werden.

92. Heinz Ohle und Jakob J. Kruyff: Flavazole, V. Mittel.*): Ein neues Verfahren zur Herstellung von Chinoxalin-Derivaten aus Zuckern.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 25. April 1944.)

Grieff und Harrow¹⁾ hatten bereits festgestellt, daß bei der Umsetzung von Glucose mit *o*-Phenylendiamin 4 verschiedene Verbindungen erhalten werden können. Während in rein wäßriger Lösung nur ein einziger Stoff entsteht, den wir heute als *N,N'*-Diglucosido-*o*-phenylendiamin bezeichnen, bildet sich in saurer Lösung ein Gemisch von mindestens 3 Verbindungen, von denen aber nur 2 von ihren Entdeckern beschrieben worden sind: das 2-*[d-arabo-Tetraoxybutyl]*-chinoxalin (Ia) und das *d*-Glucosido-benzimidazol (II). Die Un-



einheitlichkeit des Reaktionsverlaufs in saurer Lösung ist offenbar der Grund dafür, daß die Ausbeuten an Ia aus Glucose so niedrig sind, und daß die Chinoxalin-Derivate aus andern Monosacchariden bisher überhaupt nicht bekannt geworden sind. Auch die Verbesserung des Verfahrens durch Ohle und Hielscher²⁾ hat in dieser Beziehung keinen Wandel geschaffen. Ohle und Liebig³⁾ konnten zwar mit Hilfe der Flavazol-Reaktion nachweisen, daß auch Galaktose und die Pentosen sowie

*) IV. Mittel.: B. 76, 1 [1943].

¹⁾ B. 20, 2207 [1887].

²⁾ B. 74, 13 [1941].

³⁾ B. 75, 1540 [1942].