

## 87. Burckhardt Helferich und Hubert Schirp: Über *N*-Acyl-hydratone einfacher Zucker, II. Mitteilung\*)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]

(Eingegangen am 2. Dezember 1952)

Die Darstellung der Pentaacetyl-*al-d*-galaktose konnte vereinfacht werden. Auf dem gleichen Weg wurden die Acetate der *al-d*-Glucose und der *al-d*-Arabinose gewonnen. *N*-Formyl-hydratone von Disacchariden, ebenso *p*-Tosyl-hydratone von Monosen und Disacchariden wurden hergestellt und einige ihrer Acetyl-Derivate untersucht. Aus den Pentaacetyl-*p*-tosyl-hydratonen der *d*-Glucose und der *d*-Galaktose lassen sich *N*-Nitroso-Verbindungen herstellen.

Ein Tetraacetyl-glucose-*p*-tosyl-hydraton läßt sich in ein *d*-Glucose-*p*-tosyl-sulfon überführen.

Aus dem *p*-Tosyl-hydrazin wurde ein Triseleno-bis-*[p*-tolyl-sulfon] hergestellt.

Das in der ersten Mitteilung\*) beschriebene *d*-Galaktose-*N*-formyl-hydraton (I)<sup>1)</sup> läßt sich, ebenso wie die weiter unten beschriebenen *N*-Acyl-Zucker-hydratone, leicht und in guter Ausbeute auch in wäßriger Lösung herstellen. Die Oxydation des daraus herstellbaren\*) Pentaacetyl-*al-d*-galaktose-*N*-formyl-*N*-acetyl-hydratons (II), in Eisessig – statt in Isopropylalkohol\*) – mit Selen-dioxyd durchgeführt, ergibt in besserer Ausbeute – bis 80% – Pentaacetyl-*al-d*-galaktose (III). Dadurch ist die Gewinnung dieser Substanz wesentlich vereinfacht worden.

Die Verseifung des Pentaacetyl-*al-d*-galaktose-isopropyl-halbacetals\*) mit Ammoniak in Methanol führt, wie bei anderen Acyl-*al*-Zuckern<sup>2)</sup>, zum *d*-Galaktose-bis-acetamid (IV). Die Acetylierung dieser Substanz ergab zwei verschiedene Pentaacetate, das eine allerdings nur in geringer Ausbeute. Die nähere Untersuchung steht noch aus.

Die Methode zur Gewinnung von Acetyl-*al*-Zuckern aus den *N*-Formyl-hydratonen oder den *N*-Acetyl-hydratonen durch Acetylieren und durch Oxydation der entstandenen Acetyl-*al*-diacyl-hydratone konnte auch auf die *d*-Glucose und die *d*-Arabinose ausgedehnt werden. Allerdings ist die Ausbeute in beiden Fällen schlechter als bei der *d*-Galaktose, weil bei der Acetylierung der Acyl-hydratone außer den für diese Reaktionsfolge notwendigen Acetaten der *al*-Formen noch weitere Acetylprodukte, z. Tl. in größerer Ausbeute, entstehen. Es hängt von den Acylierungsbedingungen ab, welche der möglichen Isomeren gefaßt werden. So konnte beim Acetylieren des *d*-Glucose-*N*-formyl-hydratons (VI) in der Kälte eine Hexaacetyl-Verbindung in guter Ausbeute isoliert werden, die sich gegen Selendioxyd als stabil erwies und der daher mit Vorbehalt die Formel VIII gegeben sei. Aus dieser Verbindung läßt sich

\*) I. Mitteil.: Chem. Ber. 84, 469 [1951].

<sup>1)</sup> Zur Vereinfachung der Formelschreibweise sind in der vorliegenden Arbeit in der Mehrzahl der Fälle die Formeln von Verbindungen, welche sich von Zuckern gleicher Kohlenstoff-Anzahl, aber verschiedener Konfiguration ableiten, in einer allgemeinen Form wiedergegeben, welche die Konfiguration nicht erkennen läßt; diese ergibt sich aus dem in Text für die betreffenden Verbindungen verwendeten Namen.

<sup>2)</sup> H. S. Isbell u. H. L. Frush, J. Amer. chem. Soc. 71, 1579 [1949].

die *N*-Formyl-Gruppe durch Wasser abspalten. Das so erhaltene Hexaacetyl-*d*-glucose-hydrzon (IX) ist merkwürdigerweise in Wasser und in organischen Lösungsmitteln löslich.

Die Acetylierung des *d*-Glucose-*N*-benzoyl-hydrzons<sup>3)</sup> führte nur zu einer Tetraacetyl-Verbindung, die vermutlich von der Ringform des Zuckers abzuleiten ist und die sich daher nicht zur Gewinnung des Acetyl-*al*-Zuckers eignet.

Auch von *d*-Lactose und *d*-Cellobiose lassen sich in sehr guter Ausbeute *N*-Formyl-hydrzone gewinnen. Vielleicht eignen sich diese Verbindungen gelegentlich zur Reinigung oder Identifizierung dieser Zucker. Definierte Acetyl-Derivate ließen sich bisher aus ihnen nicht herstellen, so daß auf diesem Wege auch die *al*-Formen (offenen Formen) der beiden Disaccharide zunächst nicht zugänglich sind.

*N*-*p*-Tosyl-hydrzone konnten in guter bis sehr guter Ausbeute von *d*-Glucose (XIV), *d*-Ribose (XVIII), *d*-Galaktose (XVI), Lactose und Cellobiose erhalten werden. Besonders bei *d*-Ribose verläuft die Reaktion glatt, so daß dieses *p*-Tosyl-hydrzon der *d*-Ribose zur Isolierung und zur Identifizierung dieses Zuckers Verwendung finden kann. Die Acetylierung wurde zunächst bei den Derivaten der *d*-Glucose und der *d*-Galaktose untersucht. Es konnte in mäßiger Ausbeute ein Pentaacetyl-*d*-glucose-*N*-*p*-tosyl-hydrzon (entspr. XIV) isoliert werden. Ein weiteres Pentaacetat entsteht, wenn 2.3.4.6-Tetraacetyl-*d*-glucose mit *p*-Tosyl-hydrazin kondensiert wird und das so entstandene Tetraacetyl-*d*-glucose-*p*-tosyl-hydrzon (XV) in Pyridin mit Essigsäureanhydrid weiter acetyliert wird. Aus dem *d*-Galaktose-*N*-*p*-tosyl-hydrzon (XVI) konnten drei verschiedene Pentaacetyl-Verbindungen isoliert werden. Die Isomerie aller dieser Verbindungen ist noch nicht näher untersucht.

Für die Gewinnung der Acetate von *al*-Zuckern haben sich bisher diese Acetyl-*p*-tosyl-hydrzone nicht als geeignet erwiesen.

Es konnten aber aus Pentaacetyl-Verbindungen der *p*-Tosyl-hydrzone von *d*-Glucose und *d*-Galaktose Nitroso-Derivate gewonnen werden, denen, auf Grund ihres Verhaltens und in Analogie zum Nitroso-*p*-tosylamid<sup>4)</sup>, die Formeln XIX und XX gegeben seien. Ob sie sich zu weiteren Synthesen, insbesondere für die Übertragung des Zuckerrestes, eignen, soll die weitere Untersuchung klären.

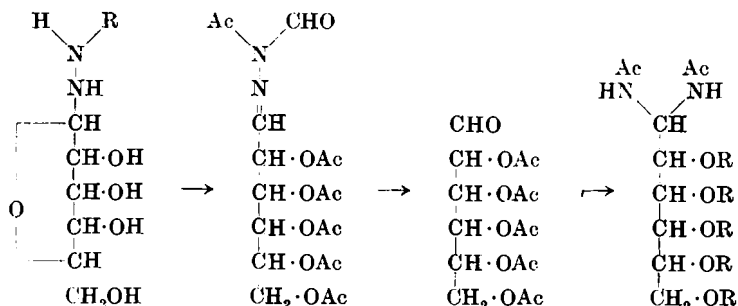
Eine bemerkenswerte Umsetzung erfährt das Tetraacetyl-*d*-glucose-*N*-*p*-tosyl-hydrzon (XV). Bei der Behandlung mit Distickstofftrioxyd läßt es sich in ein Tetraacetyl-*d*-glucosyl-*p*-tolyl-sulfon (XXI) überführen. Man darf vielleicht annehmen, daß das Hydrzon durch Oxydation zunächst in eine Azo-Verbindung übergeht, die sich dann analog der Sandmeyer-Reaktion in Stickstoff und das Tetraacetyl-sulfon zersetzt. Aus diesem lassen sich die Acetylgruppen mit Natriummethylat leicht abspalten, und es läßt sich auf diese Weise ein *d*-Glucose-*p*-tolyl-sulfon (XXII) herstellen.

Schließlich sei noch eine Beobachtung erwähnt, die bei der Oxydation von *p*-Tosyl-hydrazin mit Selendioxyd gemacht wurde. In guter Ausbeute erhält man dabei eine kristalline, gelbe Substanz aus zwei *p*-Tosyl-Resten und drei

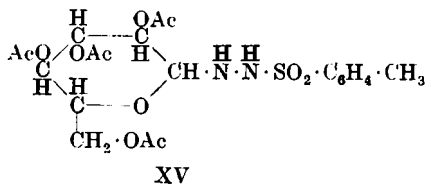
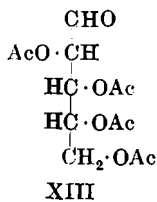
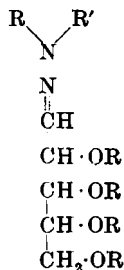
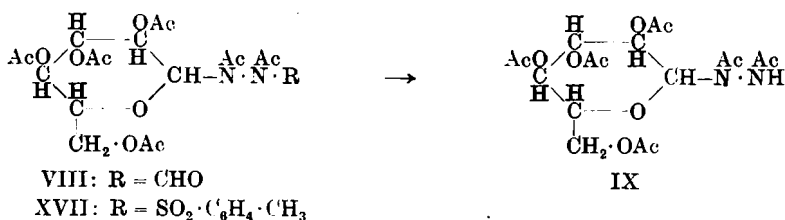
<sup>3)</sup> H. Wolff, Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 160 [1895].

<sup>4)</sup> Bayer u. Co., Dtsch. Reichs-Pat. 224 388; Frdl. Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 10, 1216.

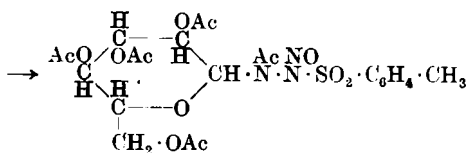
Selen. In Analogie zu Seleno-polythionsäuren<sup>5,6)</sup> sei die folgende Formel XXIII vorgeschlagen.



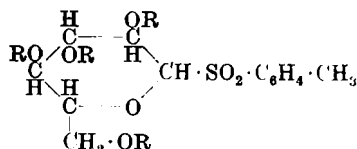
I und VI: R = CHO    II und VII  
 XIV und XVI: R = SO<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · CH<sub>3</sub>    III und X    IV: R = H    V: R = Ac



XI: R = H, R' = CHO  
 XII: R = Ac, R' = CHO  
 XVIII: R = H, R' = SO<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · CH<sub>3</sub>



XIX und XX



XXI: R = Ac    XXII: R = H



XXIII

<sup>5)</sup> B. Rathke, J. prakt. Chem. [2] 95, 1 [1865].

<sup>6)</sup> F. Förster, F. Lange, O. Drossbach u. W. Seidel, Z. anorg. Chem. 128, 316 [1923].

## Beschreibung der Versuche

*d*-Galaktose-*N*-formyl-hydrason (I<sup>1</sup>): Diese schon in der ersten Mitteilung\*) beschriebene Verbindung kann auch in wäßr. Lösung in sehr guter Ausbeute hergestellt werden. Äquimolekulare Mengen von *d*-Galaktose und Formylhydrazin werden, in möglichst wenig Wasser gelöst, 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt und die Lösung dann eingedampft. Der Rückstand erstarrt kristallin und wird, wie früher beschrieben\*), umkristallisiert.

Pentaacetyl-*al-d*-galaktose (III): 10 g Pentaacetyl-*al-d*-galaktose-formylacetyl-hydrason(II\*) (1 Mol.) werden in 150 ccm Eisessig, dem 5% Essigsäureanhydrid zugesetzt sind, mit 4.4 g Selendioxyd (etwa 8 Oxydationsäquiv.) 20 Min. rückgekocht. Die kochende Lösung wird kurz mit Kohle behandelt, abgesaugt, nach dem Abkühlen mit 250 ccm Wasser verdünnt und sofort mehrfach mit Chloroform (zweimal mit 40 ccm, dann einmal mit 15 ccm) ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroform-Auszüge werden mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung, dann mit Wasser gewaschen, i. Vak. zur Trockne verdampft und der zunächst ölige, dann kristalline Rückstand — 6.5 g (etwa 80% d.Th.) — aus absol. Toluol umkristallisiert. Schmp. des so gewonnenen, noch nicht ganz reinen Präparates 116–117°\*).

Galaktose-bis-acetamid (IV): 4.5 g Pentaacetyl-*al-d*-galaktose-isopropyl-halbacetal\*) werden, feingepulvert, in 80 ccm absol. Alkohol, der bei 0° mit Ammoniak gesättigt ist, aufgeschlämmt und 20 Stdn. bei etwa 0° aufbewahrt. Die Substanz geht bis auf einen geringen Rest in Lösung, von dem abfiltriert wird. Aus der auf etwa 10 ccm i. Vak. eingedampften Lösung scheiden sich im Lauf von etwa 3 Tagen sehr feine Kristalle in gelatineartig verfilzter Form ab. Nach Abfiltrieren und Trocknen trägt die Ausbeute 1 g (etwa 35% d.Th.). Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus etwa 20 Vol.-Tln. gewöhnl. Äthanol erhält man die Verbindung IV vom Schmp. 184°. Sie reduziert Fehlingsche Lösung nach der Verseifung mit Säuren;  $[\alpha]_D^{25} = +0.26^\circ \times 5 / 0.1394 \times 1 - +9.3^\circ$  (in Wasser).

$C_{10}H_{20}O_7N_2$  (280.3) Ber. C 42.85 H 7.19  $2CH_3CO$  30.7 N 10.0

Gef. C 43.35 H 7.01  $CH_3CO$  33.64 N 9.18

Pentaacetyl-Derivate des *d*-Galaktose-bis-acetamids (V): 1.2 g *d*-Galaktose-bis-acetamid werden in einer Mischung von 6 ccm absol. Pyridin und 6 ccm Acetanhydrid etwa 20 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung bei 0° mit 30 ccm Eiswasser versetzt. Nach 1–2 Tagen werden die dabei ausgeschiedenen Kristalle (0.1 g) abgesaugt und mit Kohle aus etwa 2.5 ccm absol. Alkohol umkristallisiert; Schmp. 183°.  $[\alpha]_D^{25} = -4.76^\circ \times 1.597 / 0.0345 \times 1 \times 1.473 = -149.6^\circ$  (Chloroform).

$C_{20}H_{30}O_{12}N_2$  (490.5) Ber. N 5.71  $7CH_3CO$  61.43 Gef. N 5.64  $CH_3CO$  59.46

Die nach dem Absaugen dieser ersten Verbindung verbliebene Pyridin-Wasser-Lösung wurde zweimal mit je 8 ccm Chloroform ausgeschüttelt, diese Auszüge nacheinander mit Lösungen von Kaliumhydrogensulfat, Natriumhydrogencarbonat und Wasser (je zweimal) gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und der nach dem Eindampfen (i. Vak.) verbleibende Rückstand (0.6 g) aus 4–5 ccm Benzol zweimal umkristallisiert. Diese zweite Verbindung schmilzt bei 203–204°. Sie ist leicht löslich in Chloroform und Alkohol, schwerer, nur in der Wärme, in Wasser, Dioxan und Benzol, so gut wie unlöslich in Äther und Petroläther.  $[\alpha]_D^{25} = -1.73^\circ \times 1.4291 / 0.050 \times 1 \times 1.470 = -33.6^\circ$ .

$C_{20}H_{30}O_{12}N_2$  (490.5) Ber. N 5.71  $7CH_3CO$  61.43 Gef. N 5.88  $CH_3CO$  61.18

*d*-Glucose-*N*-formyl-hydrason (VI): 12 g *d*-Glucose werden mit etwas mehr als der äquiv. Menge Formylhydrazin\*) (4.5 g) in 100 ccm gewöhnl. Alkohol 6 Stdn. rückgekocht. Der Zucker geht in Lösung und das Formylhydrazon VI scheidet sich als feinkristalliner Niederschlag ab; nach mehrstdg. Stehen bei Zimmertemperatur 13.1 g (88% d.Th.). Durch Umkristallisieren aus etwa 100 Vol.-Tln. Methanol erhält man die Substanz, die allerdings ziemlich langsam wieder auskristallisiert, rein vom Schmp. bzw. Zersp. 164–165°. Kristallisiert man aus Methanol mit etwa 25% Wasser um — es werden dann nur etwa 12 Vol.-Tle. des Lösungsmittelgemisches benötigt —, so erhält man die Verbindung als Hydrat, das zunächst bei 125–130° unscharf schmilzt, dann wieder fest wird und sich bei 164° (wie die von vornherein wasserfreie Substanz) zersetzt.

Die gleiche Verbindung erhält man in sehr guter Ausbeute als Hydrat, wenn 3 g Glucose und 1.2 g Formylhydrazin in 20 ccm Wasser 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt werden, nach dem Abdunsten des Wassers als krist. Rückstand.

Das Kristallwasser — etwa 1 Mol. — wird bei 100° i. Vak. über Diphosphorpentoxyd in wenigen Stunden abgegeben. Verlust: Ber. 7.5%, Gef. 6.7%.

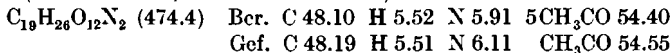
Leicht löslich in Wasser, schwer in Methanol und Alkohol, sonst meist so gut wie unlöslich. Die Verbindung reduziert Fehlingsche Lösung schon bei schwachem Erwärmen.

In wäbr. Lösung zeigt die Substanz langsame Mutarotation, die durch Alkali, schon durch die Alkalität des Glases, beschleunigt wird:  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-0.63^\circ \times 8.046 / 0.213 \times 1 \times 1.01$  —  $23.6^\circ$  (1 Stde. nach Beginn der Auflösung des Hydrats),  $-4.5^\circ$  (Enddrehung, beschleunigt durch Zusatz eines Tropfens Ammoniak). Die beobachtete Drehung war auf  $-0.12^\circ$  zurückgegangen.

Durch Eindampfen der Lösung bis zur Trockne wird die Verbindung mit dem gleichen Schmelzpunkt und der gleichen Anfangsdrehung wiedergewonnen.

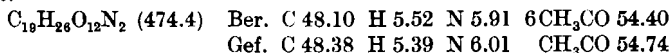


Pentaacetyl-*al-d*-glucose-*N*-formyl-*N*-acetyl-hydrazon (VII): 8.8 g *d*-Glucose-*N*-formyl-hydrazon (VI) werden in einer Mischung von 50 ccm absol. Pyridin mit 40 ccm Acetanhydrid 15 Min. rückgeköcht. Nach 30 Min. Abkühlung wird mit etwa 350 ccm Eiswasser versetzt und der ausgeschiedene Niederschlag nach 24 Stdn. im Eisschrank abgesaugt. Das Rohprodukt — 4.4 g (23% d.Th.) — wird mehrmals aus etwa 15 Vol.-Tln. absol. Alkohol umkristallisiert. Die Substanz schmilzt bei 149°, bildet sechsseitige Prismen und reduziert Fehlingsche Lösung beim Erhitzen.  $[\alpha]_D^{19}$ :  $+2.56^\circ \times 5 / 0.3002 \times 1 = +42.7^\circ$  (in Chloroform, keine Mutarotation).



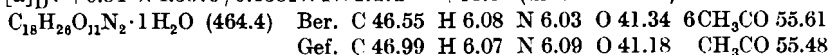
Hexaacetyl-*d*-glucose-*N*-formyl-hydrazon (VIII): 4.5 g *d*-Glucose-*N*-formyl-hydrazon-hydrat (entspr. VI) oder die entsprechende Menge der wasserfreien Substanz VI werden, sorgfältig gepulvert, in einer Mischung von 30 ccm absol. Pyridin und 25 ccm Acetanhydrid 12 Stdn. bei Zimmertemperatur geschüttelt. Die dann klare Lösung wird auf 0° abgekühlt und langsam mit 100 ccm Eiswasser versetzt. Das dabei teils kristallin, teils amorph ausfallende Produkt wird auf Ton getrocknet und aus etwa 20 Vol.-Tln. Methanol oder Alkohol umkristallisiert; Ausb. 4–5 g (etwa 50% d.Th.). Durch mehrmaliges weiteres Umkristallisieren erhält man die Substanz rein, vom Schmp. 164°. Sie ist leicht löslich in Chloroform, nur wenig schwerer in Pyridin und Benzol, schwerer in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

$[\alpha]_D^{22}$ :  $+1.81^\circ \times 1.183 / 0.052 \times 1 \times 0.99 = +41.6^\circ$  (in Pyridin),  $+1.60^\circ \times 7.404 / 0.172 \times 1 \times 1.470 = +46.8^\circ$  (in Chloroform). In beiden Lösungsmitteln wurde keine Mutarotation beobachtet.



Hexaacetyl-*d*-glucose-hydrazon (IX): 2 g Hexaacetyl-*d*-glucose-*N*-formyl-hydrazon (VIII) werden in 25 ccm Wasser 2½ Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt; die Lösung wird nach dem Abkühlen dreimal mit je 5 ccm Chloroform ausgeschüttelt, der Rückstand nach dem Verdampfen des Chloroforms mit Petroläther mehrfach angerieben und das dabei entstehende weiße Pulver — etwa 1 g — in möglichst wenig Essigester gelöst. Nach Zusatz von Petroläther bis zur beginnenden Trübung scheidet sich IX im Lauf von etwa 12 Stdn. kristallin aus. Sie enthält lufttrocken 1 Mol. Kristallwasser und schmilzt daher unscharf bei 91–92°. Trockenverlust bei 65° über Diphosphorpentoxyd: 3.75%; ber. für 1H₂O 3.88%. Die wasserfreie Substanz ist hygroskopisch. Sie ist in Wasser und in den meisten organ. Lösungsmitteln löslich, mäßig in Benzol, schwer in Äther und unlöslich in Petroläther.

$[\alpha]_D^{18}$ :  $+0.54^\circ \times 4.3879 / 0.1381 \times 1 \times 1.472 = +11.6^\circ$  (in Chloroform).



Pentaacetyl-*al-d*-glucose<sup>7)</sup> (X): 2.2 g Pentaacetyl-*al-d*-glucose-*N*-formyl-*N*-acetyl-hydrzon (VII) werden in 35 ccm Eisessig + 5% Acetanhydrid mit 0.9 g Selendioxyd (etwa 6 Oxydationsäquivv.) 30 Min. rückgekocht, zum Schluß etwas Kohle zugegeben und die vom Selen abfiltrierte Lösung nach dem Abkühlen mit 100 ccm Wasser verdünnt. Dann wird zweimal mit je 20 ccm, einmal mit 10 ccm Chloroform ausgeschüttelt; die vereinigten Auszüge werden mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung, mit Wasser und zuletzt mit Calciumchlorid geschüttelt und i. Vak. zur Trockne gedampft. Der krist. Rückstand — 0.9 g (50% d.Th.) — wird durch Lösen in möglichst wenig Aceton, Versetzen mit dem halben Vol. Äther und dann bis zur Trübung mit Petroläther gereinigt. Bei 0° scheiden sich Kristalle ab (unregelmäßige Tafeln); Schmp. 117—118°.

$[\alpha]_D^{25}$ :  $-0.23^\circ \times 5 / 0.2589 \times 1 = -4.5^\circ$  (in absol. Chloroform<sup>7)</sup>).

Tetraacetyl-*d*-glucose-*N*-benzoyl-hydrzon: 8.5 g *d*-Glucose-benzoyl-hydrzon<sup>2)</sup> wurden in einer Mischung von 90 ccm absol. Pyridin mit 70 ccm Acetanhydrid im Lauf von 2 Tagen bei Zimmertemperatur, unter gelegentlichem Umschütteln in Lösung gebracht. Diese wurde in 500 ccm Wasser eingegossen, von einem geringen sirupösen Niederschlag abdekantiert und dann die Lösung mehrfach mit Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge wurden nacheinander mit Kaliumhydrogensulfat-, Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser geschüttelt, mit Calciumchlorid getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der zurückbleibende Sirup erstarrte allmählich beim Anreiben mit Alkohol. Dieses Rohprodukt (5.2 g = 39% d.Th.) wurde aus 4 bis 5 Vol.-Tln. Alkohol umkristallisiert. Der nicht ganz scharfe Schmp. 122—124° ließ sich durch Umkristallisieren nicht mehr erhöhen.  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-3.23^\circ \times 5 / 0.1940 \times 1 = -83.3^\circ$  (in Chloroform, 10 Min. nach Auflösung). Die Drehung sinkt im Lauf von Wochen stark ab. Aus dieser Lösung läßt sich die Substanz nicht mehr wiedergewinnen.

$C_{21}H_{26}O_{10}N_2$  (466.4) Ber. C 54.07 H 5.62 N 6.01  $4CH_3CO$  36.91  
Gef. C 54.58 H 5.56 N 6.02  $CH_3CO$  37.43

*d*-Arabinose-*N*-formyl-hydrzon (XI): 6 g *d*-Arabinose werden durch 4stdg. Kochen in einer Lösung von 2.5 g Formylhydrazin\* (äquiv. Menge) in 50 ccm gewönl. Alkohol gelöst. Beim Aufbewahren im Eisschrank scheidet sich langsam ein Sirup ab. Die überstehende Lösung wird abgegossen und mit 6—10 Tropfen Äther bis zur deutlichen Trübung versetzt. Es kristallisiert dann im Verlauf von Tagen 1 g (13% d.Th.) vom Schmp. 135—136° aus. Durch weiteres Fällen mit Äther kann manchmal noch mehr erhalten werden. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und unlöslich in Äther.

$[\alpha]_D^{16}$ :  $-0.15^\circ \times 5 / 0.2205 \times 1 = -3.4^\circ$  (in Wasser, nach 3 Min.). Enddrehung  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-45.5^\circ$  (nach 2.5 Stdn., beobachtete Enddrehung  $-2.05^\circ$ ).

$C_6H_{12}O_5N_2$  (192.2) Ber. N 14.58 Gef. N 14.55

*N*.2.3.4.5-Pentaacetyl-*al-d*-arabinose-*N*-formyl-hydrzon (XII): 0.85 g *d*-Arabinose-formyl-hydrzon werden mit 7 ccm absol. Pyridin und 5 ccm Acetanhydrid 15 Min. auf dem Wasserbad erwärmt; es wird  $\frac{1}{2}$  Stde. auf Zimmertemperatur abgekühlt und die Lösung mit 50 ccm Eiswasser versetzt. Der nach etwa 24 Stdn. kristalline Niederschlag wird abgesaugt; Ausb. 0.5 g (28% d.Th.). Nach dreimaligem Umkristallisieren aus etwa 4-6 Tln. Methanol bleibt der Schmp. 89° konstant.

$[\alpha]_D^{20}$ :  $+0.26^\circ \times 2.0756 / 0.0531 \times 1 \times 1.471 = +6.9^\circ$  (in Chloroform, keine Mutarotation).

$C_{16}H_{22}O_{10}N_2$  (402.3) Ber. N 6.96  $5CH_3CO$  53.50 Gef. N 6.75  $CH_3CO$  51.94

Tetraacetyl-*al-d*-arabinose<sup>8)</sup> (XIII): 90 mg der vorstehenden Verbindung XII wurden in 3 ccm Eisessig (mit 5% Gehalt an Acetanhydrid) mit 35 mg Selendioxyd 10 Min. rückgekocht; nach dem Abkühlen wurde das doppelte Vol. Wasser zugegeben und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Waschen mit Natriumhydrogencarbonat und Wasser und dem Trocknen mit Calciumchlorid wurde die Lösung i. Vak. verdampft. Der Rückstand in einigen Tropfen Aceton + Äther gelöst und Petroläther bis zur Trü-

<sup>7)</sup> M. L. Wolfrom, J. Amer. chem. Soc. 51, 2188 [1929].

<sup>8)</sup> M. L. Wolfrom, D. I. Weisblatt, W. H. Zophy u. S. W. Waisbrot, J. Amer. chem. Soc. 63, 201 [1941].

bung zugegeben. Es gelang so, 7 mg der noch nicht ganz reinen Tetraacetyl-*al-d*-arabinose vom Schmp. 108° und  $[\alpha]_D^{20}$ : +60° (i. absol. Chloroform) zu isolieren.

*d*-Lactose-*N*-formyl-hydraton: 15 g *d*-Lactose-hydrat ( $\frac{1}{24}$  Mol) werden in 50 ccm Wasser mit 3.3 g Formylhydrazin ( $\frac{1}{18}$  Mol) 30 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Eindunsten der Lösung hinterbleibt ein Sirup, der, mehrfach mit Alkohol verrieben und unter Alkohol aufbewahrt, im Lauf einiger Tage kristallisiert. Die Substanz läßt sich aus Methanol — etwa 30 ccm je g Sbst., dem einige Tropfen Wasser zugesetzt sind — umkristallisieren. Ausb. 15 g (rund 90% d.Th.); Schmp. 133—135°.

$[\alpha]_D^{16}$ : +0.37° × 2.3001/0.0987 × 1 × 1.01 = +8.4° (in Wasser, nach 10 Min.), +17.5° (in Wasser, im Verlauf von 10 Tagen).

$C_{13}H_{24}O_{11}N_2$  (384.3) Ber. N 7.29 Gef. N 6.73

*d*-Cellobiose-*N*-formyl-hydraton: 5 g Cellobiose (0.015 Mol) werden in Wasser mit 1.2 g Formylhydrazin (0.02 Mol) 10 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Klärung mit Kohle wird die Lösung bei etwa 35° eingedunstet. Der Rückstand, 5.3 g (95% d.Th.), kristallisiert. Aus ihm lassen sich ein Hydrat und außerdem zwei verschieden schmelzende und verschieden drehende Formylhydrazone gewinnen. Er wird unter Erwärmen in 15 ccm Wasser gelöst, dann werden 30 ccm Isopropylalkohol zugesetzt und die im Lauf von etwa 24 Stdn. sich abscheidenden Kristalle abgesaugt. Ausb. 2.8 g; Schmp. 178—179°. Auf Grund der Drehung (s.u.) ist dies vielleicht eine  $\alpha$ -Verbindung.

Zur Mutterlauge dieser zunächst auskristallisierten Verbindung werden weitere 30 ccm Isopropylalkohol zugegeben. Nach mehrtägigem Aufbewahren im Eisschrank können 2 g große, lanzettförmige Kristalle abgesaugt werden, die bei 64° schmelzen. Die Substanz enthält 5 Moll. Kristallwasser (s.u.). Beim Umkristallisieren aus etwa 50 Vol.-Tln. Methanol lassen sich — neben der hochschmelzenden Verbindung (s.o.) zur Hälfte rhombische Platten vom Schmp. 120—130° isolieren.

Trockenverlust der Sbst. vom Schmp. 64°: 19.4%, bei 100°/10 Torr 10 Stdn. über Diphosphorpentoxyd; ber. für 5H<sub>2</sub>O:19.0%. Die getrocknete Substanz schmilzt bei 125 bis 130°.

Sbst. vom Schmp. 176—177°:  $[\alpha]_D^{20}$ : +0.99° × 1.989/0.05 × 1 × 1.01 = +35.9° (in Wasser nach 30 Min.), +4.7° (nach 16 Tagen).

Sbst. vom Schmp. 64° (Hydrat):  $[\alpha]_D^{21}$ : -0.09° × 5/0.2256 × 1 = -2.0° (in Wasser nach 10 Min.), +6.0° (nach 13 Tagen).

Sbst. vom Schmp. 125—130°:  $[\alpha]_D^{15}$ : -0.53° × 2.413/0.1653 × 1 × 1.03 = -7.5° (in Wasser nach 10 Min.), +8.2° (nach 23 Tagen).

Aus der Lösung mit der Enddrehung konnte das Hydrat vom Schmp. 65° wiedergewonnen werden.

$C_{13}H_{24}O_{11}N_2$  (384.3) Ber. N 7.29 Gef. N 6.90 (Sbst. vom Schmp. 176—177°), N 7.11 (Sbst. vom Schmp. 125—130°).

$C_{13}H_{24}O_{11}N_2 \cdot 5H_2O$  (474.4) Ber. C 32.90 H 7.22 N 5.91 Gef. C 33.31 H 7.11 N 5.54

*d*-Glucose-*N*-*p*-tosyl-hydraton<sup>9)</sup> (XIV): 6 g *p*-Tosyl-hydrazin<sup>9)</sup> werden in 75 ccm warmem gewönl. Alkohol gelöst, nach Zugabe von 6 g *d*-Glucose (äquiv. Menge) 20 Min. rückgekocht und die Lösung abgekühlt. Das Hydrazon scheidet sich im Verlauf einiger Stunden kristallin ab; Ausb. 8.3 g (62% d.Th.). Durch Umkristallisieren aus etwa 15 Vol.-Tln. Methanol erhält man das Hydrazon XIV vom Zersp. 170° (statt 179°<sup>9)</sup>).

2.3.4.5.6-Pentaaetyl-*d*-glucose-*N*-*p*-tosyl-hydraton (entspr. XIV): 2.5 g *d*-Glucose-*p*-tosyl-hydraton werden in 25 ccm absol. Pyridin mit 20 ccm Acetanhydrid 20 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 150 ccm Eiswasser versetzt und der zunächst sirupöse Niederschlag durch mehrtägiges Aufbewahren unter Wasser bei 0° zum Erstarren gebracht. Zur Reinigung wird die abfiltrierte Substanz in 20 ccm Alkohol heiß gelöst, mit Kohle behandelt, das Filtrat durch Zusatz von Wasser (5—10 ccm) bis zur Trübung zur Kristallisation gebracht (0°, etwa 2 Tage) und diese Behandlung nochmals wiederholt. Ausb. 1 g (etwa 25% d.Th.) an verfilzten kleinen Nadeln des Hydrazons, die bei 142—143° schmelzen.

<sup>9)</sup> K. Freudenberg u. F. Blümel, Liebigs Ann. Chem. 440, 51 [1924].

$[\alpha]_D^{20}$ :  $-2.47^\circ \times 5 / 0.205 \times 1 = -60.1^\circ$  (in Chloroform, Anfangsdrehung; quantitative Bestimmung der langsamen Mutarotation s. u.).

$C_{23}H_{30}O_{12}N_2S$  (558.6) Ber. C 49.45 H 5.41 N 5.02  $5CH_3CO$  38.52  
Gef. C 49.25 H 5.85 N 5.27  $CH_3CO$  38.72

Tetraacetyl-*d*-glucose-*N*-*p*-tosyl-hydrazon (XV): 3.5 g 2.3.4.6-Tetraacetyl- $\beta$ -*d*-glucose<sup>19)</sup> werden mit 1.85 g *p*-Tosyl-hydrazin (Molverhältnis 1:1) in 30 ccm Benzol etwa 20 Min. rückgekocht und die beim Abkühlen sich abscheidenden geringen Mengen amorpher Substanz abfiltriert. Das Filtrat wird i. Vak. zur Trockne gedampft und das zurückbleibende, weiße Pulver aus 25 ccm absol. Alkohol umkristallisiert. Ausb. 4.5 g (86% d. Th.) vom Schmp. 141°. Die Substanz reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme. In Chloroform zeigt sie langsame Mutarotation.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-1.70^\circ \times 5 / 0.197 \times 1 = -43.1^\circ$  (Anfangsdrehung),  $-25.6^\circ$  (nach drei Tagen, vermutlich auf Grund einer Zersetzung, Abscheidung kleiner Mengen von Kristallen).

$C_{21}H_{28}O_{11}N_2S$  (516.5) Ber. N 5.42  $4CH_3CO$  33.34 Gef. N 5.86  $CH_3CO$  34.09

Durch Acetylieren mit Acetanhydrid in Pyridin bei Zimmertemperatur geht dieses Tetraacetat in ein Pentaacetat über, das nach Drehung, Schmelzpunkt, Misch-Schmelzpunkt und Acetyl-Gehalt mit dem oben beschriebenen Pentaacetat identisch ist.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-1.73^\circ \times 2.5763 / 0.0521 \times 1 \times 1.472 = -57.9^\circ$  (in Chloroform, nach 20 Min.),  $+4.5^\circ$  (nach 14 Tagen).

*d*-Galaktose-*N*-*p*-tosyl-hydrazon (XVI): 4 g *d*-Galaktose werden mit 4 g *p*-Tosyl-hydrazin<sup>8)</sup> (äquival. Menge) in 50 ccm etwa 87-proz. Alkohol 20 Min. rückgekocht; der Zucker geht in Lösung. Nach 24 Stdn. bei 0° wird das nun auskristallisierte Hydrazon abgesaugt; Ausb. 6.5 g (86% d. Th.). Durch Umkristallisieren aus 50 ccm gewöhnl. Alkohol + 5 ccm Wasser erhält man 4.7 g Hydrazon XVI vom Schmp. 147–148° (Zers. unter Aufschäumen). Leicht löslich in Pyridin, schwer in kaltem Wasser, noch schwerer in Essigester und Aceton. In Pyridin mutarotiert die Verbindung erst abwärts, dann wieder aufwärts.  $[\alpha]_D^{21}$ :  $+0.04^\circ \times 5 / 0.1353 \times 1 = +1.5^\circ$  (in Pyridin nach 10 Min.),  $-10.8^\circ$  (nach 5 Tagen),  $-4.8^\circ$  (weiteren 5 Tagen).

$C_{13}H_{20}O_7N_2S$  (348.4) Ber. N 8.04 Gef. N 8.16

Pentaacetyl-*d*-galaktose-*N*-*p*-tosyl-hydrazon (= entspr. XVI): 5 g *d*-Galaktose-*p*-tosyl-hydrazon (XVI) werden in einem Gemisch von 50 ccm absol. Pyridin und 40 ccm Acetanhydrid 25 Min. auf dem Wasserbad erhitzt, dann wird die auf 0° abgekühlte Lösung in 500 ccm Eiswasser gegeben, vom Niederschlag nach einiger Zeit abdekantiert, wieder mit Eiswasser angerührt und dies so oft wiederholt, bis der Niederschlag fest geworden ist und sich absaugen und auf Ton trocknen läßt. Durch Umkristallisieren aus 50 ccm Methanol (mit Kohle) erhält man 4 g dünne, verfilzte Nadelchen des Pentaacetats von XVI vom Schmp. 151–152°. Die Verbindung ist leicht löslich in Chloroform, nur wenig schwerer in Eisessig; sie reduziert Fehlingsche Lösung beim Erwärmen.  $[\alpha]_D^{22}$ :  $-1.72^\circ \times 5 / 0.2004 \times 1 = -42.8^\circ$  (in Chloroform, keine Mutarotation).

$C_{23}H_{30}O_{12}N_2S$  (558.6) Ber. C 49.45 H 5.41 N 5.02 Gef. C 49.36 H 5.43 N 4.85

Gelegentlich wurde ohne erkennbaren Grund eine isomere Verbindung (Gemisch?) erhalten, die bei etwa 125° schmolz und deren Drehung in Chloroform  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-0.13^\circ \times 3.0125 / 0.806 \times 1 \times 1.472 = -3.3^\circ$  betrug.

Außerdem wird aus den Mutterlaugen der Umkristallisation des Pentaacetats vom Schmp. 151–152° in sehr geringer Menge eine kristalline Substanz erhalten, die nach dem Umkristallisieren aus etwa 20 Vol.-Tln. absol. Alkohol bei 169–170° schmilzt und nach der Analyse ein Hexaacetyl-*d*-galaktose-*N*-*p*-tosyl-hydrazon (XVII) ist.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+3.10^\circ \times 3.2431 / 0.0871 \times 1 \times 1.471 = +85.4^\circ$  (in Chloroform).

$C_{26}H_{32}O_{13}N_2S$  (600.6) Ber.  $6CH_3CO$  43.01 Gef.  $CH_3CO$  43.23

Ein drittes Pentaacetyl-*d*-galaktose-*p*-tosyl-hydrazon(?) entstand in guter Ausbeute aus dem bei 151° schmelzenden beim Erhitzen von 1 g in 20 ccm Isopropylalkohol mit 0.5 g Selendioxyd während 1 Stde. auf dem Wasserbad. Aus der zunächst

<sup>19)</sup> E. Fischer u. K. Dellbrück, Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 2776 [1909]; E. Fischer u. K. Hess, Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 912 [1912].



klaren Lösung schieden sich dünne Nadeln ab, die nach zweimaligem Umkristallisieren (mit Kohle) aus 5–6 ccm Isopropylalkohol bei 165° schmolzen. Diese Substanz reduziert Fehlingsche Lösung nicht und zeigt in Chloroform keine Mutarotation.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-2.87^\circ \times 2.819/0.103 \times 1 \times 1.471 = -53.4^\circ$ .

$C_{23}H_{30}O_{12}N_2S$  (558.6) Ber. C 49.45 H 5.41 N 5.02 S 7.74  
Gef. C 49.35 H 5.58 N 5.02 S 5.64

*d*-Ribose-*p*-tosyl-hydrazon (XVIII): 1 g *d*-Ribose wird in 25 ccm absol. Methanol durch gelindes Erwärmen gelöst und die Lösung nach Zugabe von 1.2 g *p*-Tosylhydrazin (Mol.-Verhältnis 1:1) 5 Min. rückgeköcht. Nach mehrstdg. Stehen bei Zimmertemperatur scheidet sich das Hydrazon XVIII in einer Ausbeute von 1.85 g (87% d.Th.) in dünnen, zu Büscheln vereinigten Nadeln ab. Zur Reinigung wird aus etwa 55 Vol.-Tln. Methanol, mit 20 Vol.-% Wasser, umkristallisiert. Die Substanz zersetzt sich bei 164 bis 165°.

$C_{12}H_{18}O_8N_2S$  (318.3) Ber. N 8.80 Gef. N 8.29

Lactose-*N-p*-tosyl-hydrazon: 7.2 g Lactose-hydrat werden mit 4 g *p*-Tosylhydrazin (Mol.-Verhältnis 1:1) in 100 ccm 80-proz. Äthanol 30 Min. rückgeköcht. Im Lauf von mehreren Tagen kristallisiert das Hydrazon in einer Ausbeute von 8–9 g (70–80% d.Th.) mit Kristallwasser aus. Die Substanz sintert bei etwa 90° und schmilzt dann unter Zersetzung bei 110–120°. Der Trockenverlust der lufttrocknen Substanz bei 80°/10 Torr über Diphosphorpentoxyd von 9.5% entspricht einem Gehalt von 3H<sub>2</sub>O (ber. 9.57%). Die wasserfreie Substanz ist hygroskopisch und löslich in Wasser.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-0.15^\circ \times 5/0.237 \times 1 = -3.2^\circ$  (in Wasser, nach etwa 10 Min.),  $+11.2^\circ$  (nach 4 Tagen).

$C_{19}H_{30}O_{12}N_2S \cdot 3H_2O$  (564.5) Ber. N 4.96 S 5.67 Gef. N 4.77 S 5.3

Cellobiose-*N-p*-tosyl-hydrazon: 3.5 g Cellobiose und 2 g *p*-Tosylhydrazin (Mol.-Verhältnis 1:1) werden in 50 ccm gewöhl. Alkohol + 20 ccm Wasser 45 Min. rückgeköcht; die Lösung wird i. Vak. zum Sirup eingedampft und dieser mit 20 ccm Alkohol heiß aufgenommen. Es kristallisieren im Verlauf einiger Stunden aus der abgekühlten Lösung 3.75 g des Tosylhydrazons aus. Die lufttrockne Substanz zersetzt sich bei 120–125°. Weiteres Umkristallisieren aus Alkohol ändert den Zersetzungspunkt nicht. Kalt wenig löslich in Wasser, Dioxan und Eisessig, kaum in Essigestër und Aceton.  $[\alpha]_D^{21}$ :  $-0.56^\circ \times 5/0.1463 \times 1 = -19.1^\circ$  (in Pyridin, nach 10 Min.),  $-15.0^\circ$  (nach 24 Stdn.).

Aus Wasser kristallisiert die Verbindung mit 2–3 Moll. Kristallwasser. Die getrocknete Substanz (80°/10 Torr über Diphosphorpentoxyd) nimmt an der Luft wieder 2H<sub>2</sub>O auf.

$C_{19}H_{30}O_{12}N_2S \cdot 2H_2O$  (546.5) Ber. C 41.76 H 6.26 N 5.13 Gef. C 41.78 H 6.17 N 5.06

Pentaacetyl-*d*-glucose-*N*-nitroso-*N-p*-tosyl-hydrazon (XIX): 1.1 g Pentaacetyl-*d*-glucose-*p*-tosyl-hydrazon werden mit 12 ccm Eisessig, dem 10% Acetanhydrid zugesetzt waren, vermischt und in diese Lösung bei Zimmertemperatur über Calciumnitrat getrocknetes Distickstofftrioxyd eingeleitet, bis nach Sättigung das Hydrazon ganz in Lösung gegangen ist.

Bei 0° kristallisiert ein Teil der Nitroso-Verbindung aus, ein weiterer wird durch Eingießen in Eiswasser gewonnen. Durch Umkristallisieren der Gesamtmenge aus etwa 7 ccm Eisessig erhält man 0.5 g (45% d.Th.), die nach Trocknen über Diphosphorpentoxyd und Kaliumhydroxyd bei 159–160° unter Aufschäumen schmelzen; watteartige Nadeln. In Wasser so gut wie unlöslich, schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform.  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+1.00^\circ \times 5/0.1902 \times 1 = +26.3^\circ$  (in Chloroform).

$C_{23}H_{29}O_{13}N_3S$  (587.5) Ber. C 47.02 H 4.98 N 7.15 Gef. C 47.07 H 5.03 N 7.16

Pentaacetyl-*d*-galaktose-*N*-nitroso-*N-p*-tosyl-hydrazon (XX): Diese Verbindung wird ebenso wie die *d*-Glucose-Verbindung hergestellt. Das Rohprodukt aus 4 g des eingesetzten Pentaacetyl-*d*-galaktose-*p*-tosyl-hydrazons (Schmp. 150–151°) wurde aus 30 ccm Methanol umkristallisiert. Ausb. 2.6 g (62% d.Th.); Schmp. 145° (unter Aufschäumen und Braunfärbung).  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+2.05^\circ \times 5/0.2553 \times 1 = +40.2^\circ$  (in Chloroform).

$C_{23}H_{29}O_{13}N_3S$  (587.5) Ber. C 47.02 H 4.98 N 7.15 5CH<sub>3</sub>CO 36.63  
Gef. C 47.50 H 5.10 N 6.86 CH<sub>3</sub>CO 35.97

Tetraacetyl-*d*-glucose-*p*-tolyl-sulfon (XXI): 2 g Tetraacetyl-*d*-glucose-*p*-tosyl-hydrazon (XV) werden in 10 ccm Eisessig, der 10% Acetanhydrid enthält, gelöst. In die gekühlte Lösung wird trockenes Distickstofftrioxyd bis zur Sättigung eingeleitet. Die tief blaugrüne Lösung wird nach 15stdg. Aufbewahren im Eisschrank in 100 ccm Eiswasser eingerührt, der abgeschiedene, weiße Niederschlag nach einigen Stunden abfiltriert und im Exsiccator getrocknet. Ausb. 0.25 g (etwa 13% d.Th.); Schmp. (nach einmaligem Umkristallisieren aus 3 ccm Methanol) 148°; die Substanz ist stickstofffrei.  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-1.56^\circ \times 2.272 / 0.0711 \times 1 \times 1.470 = -33.8^\circ$  (in Chloroform).

$C_{21}H_{26}O_{11}S$  (486.5) Ber. C 51.85 H 5.39 O 36.18 S 5.69  $4CH_3CO$  35.39  
Gef. C 51.45 H 5.38 O 36.16 S 5.81  $CH_3CO$  35.02

*d*-Glucosyl-*p*-tolyl-sulfon (XXII): 0.45 g der Tetraacetyl-Verbindung XXI werden durch kurzes Aufkochen der Lösung in 5 ccm absol. Methanol mit einem Tropfen Natriummethylat entacetyliert. Der nach Verdampfen des Methanols zurückbleibende Rückstand wird in 2–3 ccm eines Alkohol-Äther-Gemisches (1:1) aufgenommen, das nach dem Verdampfen XXII kristallin hinterläßt. Umfällen aus Alkohol + Essigester durch Petroläther ändert den unscharfen Schmp. 145–148° nicht.

$C_{13}H_{18}O_7S$  (318.3) Ber. C 49.05 H 5.70 S 10.07 Gef. C 49.09 H 5.92 S 9.97

Triseleno-bis-*[p*-tolyl-sulfon] (XXIII): 2 g Selendioxyd (0.018 Mol) in 25 ccm absol. Alkohol werden teilweise mit 3 g *p*-Tosyl-hydrazin (0.016 Mol) versetzt, das Gemisch nach dem Aufhören der starken Gas-Entwicklung 10 Min. im Wasserbad erwärmt und abgekühlt. Die auskristallisierenden, citronengelben Kristalle (Doppelpyramiden) werden nach 12 Stdn. abfiltriert; Ausb. 3.5 g. Nach dem Umkristallisieren aus 25–30 ccm heißem Dioxan — Zugabe von einigen Tropfen Wasser zur kalten Lösung vervollständigt die Ausscheidung — schmilzt die Substanz unter Zersetzung (Selen-Abscheidung) bei 130 bis 131°. Unlöslich in Wasser, etwas löslich in Benzol und Methylenchlorid; die Substanz ist stickstofffrei.

$C_{14}H_{14}O_4S_2Se_3$  (547.3) Ber. C 30.75 H 2.58 O 11.70 S 11.72 Se 43.29  
Gef. C 32.18 H 2.43 O 12.44 S 11.68 Se 40.98

Zur Bestimmung von S und Se wurde in der Parr-Bombe mit Natriumperoxyd aufgeschlossen, nach dem Aufnehmen mit Wasser mit Salzsäure gekocht, das Selen mit Hydrazinhydrat ausgefällt und im Filtrat der Schwefel als Bariumsulfat bestimmt.

---

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Clemens Schöpf, Darmstadt. Redaktion: Dr. Albert Ellmer, Freiburg i. Br.  
Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage),  
Weinheim/Bergstr.; Druck: Druckerei Winter, Heidelberg.

Copyright 1953 by Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. Printed in Germany. Alle Rechte vorbehalten, insbesondere die der Übersetzung. Kein Teil dieser Zeitschrift darf in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert werden. — All rights reserved (including those of translations into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form, by photostat, microfilm, or any other means, without written permission from the publishers. — Preis jährlich DM 100.—; Einzelheft DM 8.50. Abbestellungen nur bis spätestens 8 Wochen vor Ablauf eines Halbjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers.