

HANS-H. STROH, ADOLF ARNOLD und HANS-G. SCHARNOW

Zur Kondensation von Carbonylverbindungen mit Hydrazinen, XII¹⁾

Über die Reaktionsprodukte des Hydrazins mit Zuckern

Aus dem Institut für Organische Chemie, Pädagogische Hochschule, Potsdam-Sanssouci

(Eingegangen am 7. November 1964)

Zucker kondensieren in Methanol mit der halbmolaren Menge Hydrazinhydrat zu Azinen, mit überschüssigem Hydrazinhydrat zu Hydrazonen, deren Bildung durch Hydrazinolyse der Azine erfolgt. Die so erhältlichen Azine und deren Acetate liegen vorwiegend in der acyclischen Form vor.

E. DAVIDS²⁾ erhielt durch Umsetzung von D-Glucose, L-Arabinose und D-Fructose mit Hydrazinhydrat in siedendem Methanol Zuckeraldazine bzw. -ketazine, deren Struktur nicht bewiesen wurde. Dagegen entstand bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf D-Fructose in wäßrig-essigsaurer Lösung D-Fructoson³⁾.

R. S. TIPSON⁴⁾ gelang erstmalig die Reindarstellung von D-Ribose-hydrazon durch Reaktion des Monosaccharids mit überschüssigem wasserfreiem Hydrazin in absol. Methanol.

Eigene Untersuchungen über die Reaktion von Zuckern mit 96-proz. Hydrazinhydrat (Molverhältnis 2:1) in Methanol ergaben, daß nach 2stdg. Einwirkung bei 70° Kondensationsprodukte, bestehend aus 2 Moll. Zucker und 1 Mol. Hydrazin, in Ausbeuten von 30–40% erhältlich sind (vgl. Tab. 2, S. 1409). Abweichungen von diesem stöchiometrischen Verhältnis der Ausgangsstoffe, Einsatz von Hydrazinhydrat einer Konzentration unter 90%, Anwendung von Temperaturen oberhalb 70° oder 24stdg. Reaktion der Komponenten bei 20° führten zu stark verunreinigten Reaktionsprodukten und damit zu beträchtlich niedrigeren Ausbeuten. Die Zucker-Hydrazin-Verbindungen sind sehr hygroskopisch und erst nach Entfernung anhaftender Spuren von unumgesetztem Zucker durch wiederholtes Lösen der Substanzen in Methanol und Fällen mit Äther im Vakuumexsikkator mehrere Wochen haltbar.

Dagegen konnten durch Umsetzung der Monosaccharide mit einem 10fachen Überschuß an wasserfreiem Hydrazin in absol. Methanol bei Raumtemperatur neben dem bereits bekannten D-Ribose-hydrazon⁴⁾ die Hydrazone der L-Arabinose, D-Xylose, L-Rhamnose, D-Galaktose, D-Mannose und D-Glucose dargestellt werden (vgl. Tab. 3, S. 1409). Mit Ausnahme des Ribose-hydrazons (Ausb. 5%) können die genannten Hydrazone auch bei Einsatz von 93-proz. Hydrazinhydrat unter sonst gleichen Bedingungen in gleichen bzw. besseren Ausbeuten erhalten werden. Von D-Fructose und

1) XI. Mitteil.: H.-H. STROH und K. MILDE, Chem. Ber. **98**, 941 [1965].

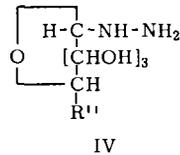
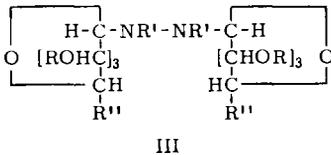
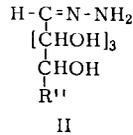
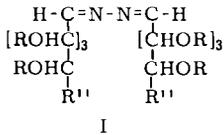
2) Ber. dtsh. chem. Ges. **29**, 2308 [1896].

3) F. WEYGAND und A. BERGMANN, Chem. Ber. **80**, 255 [1947].

4) J. org. Chemistry **27**, 2272 [1962].

L-Sorbose ließen sich nach beiden Kondensationsverfahren keine Hydrazone gewinnen. Die Aldose-hydrazone sind im Gegensatz zu den obigen Zucker-Hydrazin-Verbindungen nicht hygroskopisch und in reinem Zustand beständig.

Da bei der Kondensation von Zuckern mit Hydrazin Azine (Ia) bzw. Hydrazone (IIa) oder Hydrazinverbindungen (IIIa, IVa) entstehen können, wurden zur Klärung der Struktur der Kondensationsprodukte deren UV- und IR-Absorptionsspektren aufgenommen.



- a) R, R' = H b) R = COCH₃ c) R, R' = COCH₃
 R'' = H, CH₃, CH₂OH R' = H R'' = H, CH₃, CH₂OCOCH₃
 R'' = H, CH₃, CH₂OCOCH₃

Wie aus Tab. 1 ersichtlich, weisen alle untersuchten Zucker-azine bzw. Zuckerhydrazone im Frequenzbereich 1630–1640/cm bzw. 1615–1635/cm deutliche Maxima auf, die mit den für die C=N-Valenzschwingung aliphatischer Aldehyd- (1604 bis 1612/cm) und Keton-methylhydrazone (1624–1652/cm)⁵⁾ angegebenen Absorptionsbanden unterschiedlicher Intensität größenordnungsmäßig übereinstimmen. Möglicherweise durch NH-Deformationsschwingungen bedingte Absorptionsbanden im Gebiet

Tab. 1. UV- und IR-Absorptionsmaxima der Zucker-Hydrazin-Reaktionsprodukte

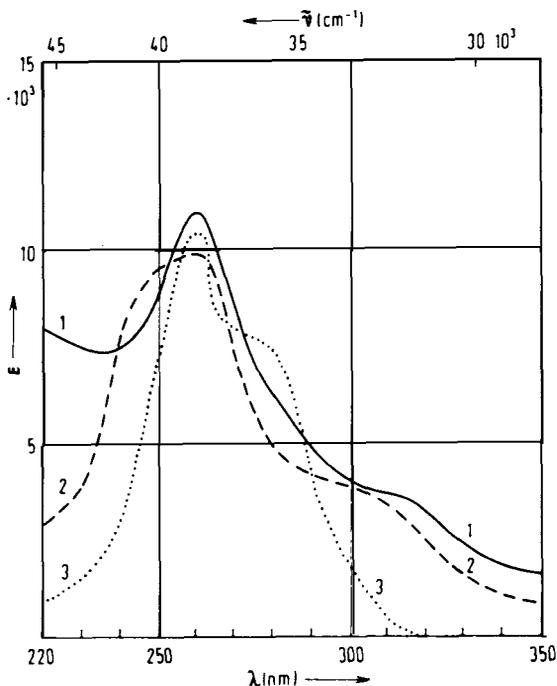
Zucker- komponente	UV-Absorption *) Zucker-azine		IR-Absorption **) Zucker-azine Zucker- hydrazone	
	λ _{max} (nm)	ε _{max}	ν̃ (cm ⁻¹)	ν̃ (cm ⁻¹)
D-Ribose	260	10500	1630	1620
L-Arabinose	265	11000	1640	1615
D-Xylose	260	11000	1630	1620
L-Rhamnose	260	11000	1635	1625
D-Galaktose	260	10000	1635	1635
D-Mannose	260	11400	1635	1630
D-Glucose	265	11500	1635	1630
D-Fructose	260	11000	1640	
L-Sorbose	260	10800	1630	} nicht ermittelt
Maltose	260	10500	1640	
Lactose	260	10500	1630	

*) 10⁻³m methanol. Lösungen.

**) KBr-Preßlinge.

5) R. H. WILEY und G. IRICK, J. org. Chemistry **24**, 1925 [1959].

von 1590–1650/cm⁶) (bei Vorliegen der Strukturen IIIa und IVa) können weitgehend ausgeschlossen werden, da die Azine bei $\lambda = 260\text{--}265\text{ nm}$ stark absorbieren (vgl. Abbild. 1). Letzterer Befund spricht sehr dafür, daß zumindest die Azine und sehr wahrscheinlich auch die Hydrazone vorwiegend in der acyclischen Form (Ia, IIa) vorliegen.



Abbild. 1. UV-Absorptionsspektren von D-Xylose-azin (1), D-Galaktose-azin (2) und Lactose-azin (3)

Gewisse Aussagen über die Struktur der Zucker-azine erlaubt die Acetylgruppenbestimmung der vollständig acylierten Kondensationsprodukte. Letztere konnten durch viertägige Einwirkung von Acetanhydrid bei Raumtemperatur auf die Zucker-azine in Pyridin in Ausbeuten von 55–80% gewonnen werden (vgl. Tab. 4, S. 1410).

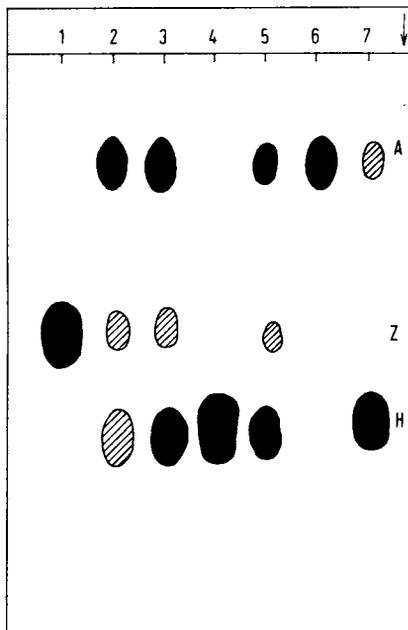
Bei Acetylierung der Azine unter milden Bedingungen sind von den Formen Ia und IIIa Acetate zu erwarten, die in der Gesamtzahl der *O*-Acetylgruppen (vgl. Ib und IIIb) um 2 differieren. Da bei einem Azin mit ringförmigen Zuckerresten eine *N*-Acylierung – wenn auch wenig wahrscheinlich – nicht völlig ausgeschlossen ist, bestand die Möglichkeit der Bildung isomerer Acetate (Ic: *n* *O*-Acyle, IIIc: *n*–2 *O*-Acyle, 2 *N*-Acyle), die sich nur in der Verknüpfungsweise der Acylgruppen unterscheiden. Der *O*-Acetylgehalt acylierter Azine von Pentosen, Hexosen, Methylpentosen und Disacchariden beträgt in dieser Reihenfolge

für die Struktur Ib: 54.4%, 55.4%, 52.1% und 50.9%,
 für IIIb: 47.1%, 49.7%, 44.8% und 47.4%,
 für IIIc: 40.8%, 44.3%, 39.1% und 44.5%.

⁶) P. A. GIGUÈRE und I. D. LIU, J. chem. Physics 20, 136 [1952]; D. W. E. AXFORD, G. J. JANZ und K. E. RUSSELL, ebenda 19, 704 [1951].

Daher bestimmten wir den Acetylgehalt der Azin-acetate mit der üblichen Methode nach Hydrolyse mit 50-proz. Schwefelsäure⁷⁾ und außerdem mit einem von uns entwickelten Verfahren, das eine Unterscheidung zwischen *O*- und *N*-Acetylgruppen gestattet⁸⁾. Letzteres beruht darauf, daß bei Verseifung mit 0.02*n* wäßrig-äthanolischer NaOH innerhalb von 7 Min. *O*-Acylverbindungen vollständig und *N*-Acetylverbindungen nur zu maximal 6% hydrolysiert werden. Nach beiden Verfahren (vgl. Tab. 4) wurden für alle untersuchten Zucker-azin-acetate Acetylwerte in gleicher maximaler Höhe erhalten, welche die Kettenform dieser Verbindungen belegen. Die Übereinstimmung der Strukturen der Zucker-azin-acetate und der freien Zucker-azine schließt eine Isomerisierung der letzteren während der Acetylierung aus und ist ein zusätzliches Beispiel für die bereits an *D*-Xylose-[2.4-dinitro-phenylhydrazon]⁹⁾ sowie an dem acyclischen *D*-Glucose-phenylhydrazon (Form β)¹⁰⁾ und deren Tetra- bzw. Penta-acetaten getroffenen Beobachtungen. Damit können die an den Acetaten erhaltenen Resultate als eine weitere Bestätigung der auf spektrophotometrischem Wege ermittelten Konstitution der Zucker-azine angesehen werden.

Abbild. 2
Kondensation von *D*-Glucose mit überschüssigem Hydrazinhydrat in Methanol (*D*-Glucose (1, Z), *D*-Glucose-hydrazon (4, H), *D*-Glucose-azin (6, A), Reaktionsansatz nach 5 Min. (2), 4 Stdn. (3), 8 Stdn. (5) und 24 Stdn. (7))



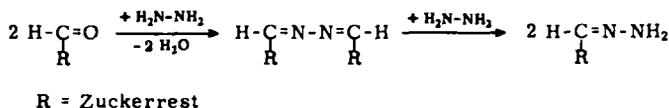
Berücksichtigt man, daß bei der Reaktion von Zuckern mit Hydrazin im Molverhältnis 2:1 Azine, bei Anwendung eines 10fachen Hydrazinüberschusses aber Hydrazone gebildet werden, so ist ein Reaktionsablauf nach folgender Gleichung naheliegend:

⁷⁾ R. KUHN und H. ROTH, Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 1274 [1933].

⁸⁾ H.-H. STROH und H. LIEHR, J. prakt. Chem., im Druck.

⁹⁾ A. GERECS, Tetrahedron [London] 19, 1458 [1963].

¹⁰⁾ R. BEHREND und W. REINSBERG, Liebigs Ann. Chem. 377, 189 [1910]; L. MESTER und A. MAJOR, J. Amer. chem. Soc. 77, 4297 [1955].



Die Richtigkeit dieser Annahme könnte auf zwei Wegen bestätigt werden. Einerseits gelang es, durch 24stdg. Einwirkung eines 20fachen Überschusses an 96-proz. Hydrazinhydrat auf die Azine der L-Arabinose, D-Galaktose, D-Mannose und D-Glucose in absol. Methanol bei Raumtemperatur die entsprechenden Zucker-hydrazone in 35–40-proz. Ausbeute präparativ zu gewinnen. Andererseits belegen die in der früher beschriebenen Weise¹¹⁾ von den Reaktionen der D-Glucose (vgl. Abbild. 2), D-Galaktose und L-Arabinose mit überschüssigem Hydrazinhydrat in Methanol im Vergleich mit authentischen Präparaten angefertigten Papierchromatogramme (Schleicher & Schüll-Papier 2043 b, Aceton/Wasser = 4:1) die Bildung der Zucker-hydrazone über die Zucker-azine.

Den Damen I. WENDEL und R. HABISCH, II. Chemisches Institut der Humboldt-Universität in Berlin, danken wir für die Anfertigung der IR-Absorptionsspektren.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(unter experimenteller Mitarbeit von R. BOLZE)

Gewinnung der Zucker-azine: 0.02 Mol Zucker ließ man mit 0.54 g 96-proz. Hydrazinhydrat (0.01 Mol) in möglichst wenig absol. Methanol – Ketosen (8 ccm), Pentosen (10 ccm) außer L-Arabinose (20 ccm), Hexosen (20 ccm) außer D-Glucose (15 ccm), Disaccharide (50 ccm) – 2 Stdn. bei 70° reagieren. Nach 6–8stdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur wurde die überstehende klare Flüssigkeit vom Ungelösten abgessenen und in das 5fache Vol. Äther, dem 5 ccm absol. Aceton zugefügt waren, eingetropf. Das Fällungsprodukt digerierte man nach etwa 4stdg. Stehenlassen 5–10 Min. mit 10–15 ccm kaltem absol. Methanol und fügte die vom ungelösten Rückstand abgetrennte methanol. Lösung tropfenweise zu dem 3–4fachen Vol. Äther. Das Lösen der Niederschläge in allmählich verringerten Volumina Methanol und Fällen der Kondensationsprodukte mit Äther wurde so oft wiederholt, bis die letzten Reste unumgesetzten Zuckers entfernt waren. Die ätherfeuchten Azine trocknete man 72 Stdn. im Vakuumexsikkator über Calciumchlorid. Die wichtigsten Daten und Analysenergebnisse bietet Tab. 2.

Darstellung der Zucker-hydrazone

a) **Mit absol. Hydrazin:** Zu der Lösung von 2.8 g Hydrazin (0.1 Mol) in 2.8 ccm absol. Methanol fügte man 0.01 Mol feingepulverten Zucker. Darauf ließ man das Reaktionsgemisch unter gelegentlichem Schütteln 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehen und verdampfte anschließend das Lösungsmittel im Vakuumexsikkator über Phosphor(V)-oxid. Danach fügte man zu dem in 1–1.5 ccm Methanol aufgenommenen Rückstand 5–10 ccm absol. Äthanol, wobei sich in allen Versuchen ein Sirup abschied. Dieser wurde wiederholt mit absol. Methanol, Äthanol und Äther verrieben, bis eine feste Masse vorlag, die man 5–8 Tage im Vakuumexsikkator über Phosphor(V)-oxid bei ständig angelegtem Vak. trocknete. Ergebnisse s. Tab. 3.

b) **Mit Hydrazinhydrat:** Ansätze – unter Einsatz von 5 g 93-proz. Hydrazinhydrat anstatt absol. Hydrazin – und Aufarbeitung der Reaktionsprodukte wie zuvor. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Hydrazoneausbeuten sind in Tab. 3 in Klammern angeführt.

¹¹⁾ H.-H. STROH, E. DOMANN und E. HASCHKE, Z. Chem. 2, 338 [1962].

Tab. 2. Physikalische Daten und Analysenergebnisse der Zucker-azine

Azin aus	Kristallform	Schmp.	% Ausb.	R _F ^{*)}	Summenformel (Mol.-Gew.)	Elementaranalyse C H N
D-Ribose	Prismen	34–41°	30	0.19	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ O ₈ (296.3)	Ber. 40.51 6.79 9.46 Gef. 40.80 6.98 9.65
L-Arabinose	Prismen	147–149°	32	0.23	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ O ₈ (296.3)	Ber. 40.51 6.79 9.46 Gef. 40.32 6.83 9.25
D-Xylose	Prismen	53–56°	30	0.18	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ O ₈ (296.3)	Ber. 40.51 6.79 9.46 Gef. 40.54 6.89 9.70
D-Galaktose	Prismen	131–133°	34	0.11	C ₁₂ H ₂₄ N ₂ O ₁₀ (356.3)	Ber. 40.44 6.74 7.86 Gef. 40.50 6.95 8.00
D-Mannose	Prismen	68–71°	38	0.08	C ₁₂ H ₂₄ N ₂ O ₁₀ (356.3)	Ber. 40.44 6.74 7.86 Gef. 40.61 6.93 7.52
D-Glucose	Prismen	73–76° (80°)**)	39	0.06	C ₁₂ H ₂₄ N ₂ O ₁₀ (356.3)	Ber. 40.44 6.74 7.86 Gef. 40.31 6.88 7.58
L-Rhamnose	Prismen	139–143° ^c	31	0.25	C ₁₂ H ₂₄ N ₂ O ₈ (324.3)	Ber. 44.44 7.41 8.64 Gef. 44.24 7.48 8.53
D-Fructose	blaßgelbe Prismen	44–48°	28	0.27	C ₁₂ H ₂₄ N ₂ O ₁₀ (356.3)	Ber. 40.44 6.74 7.86 Gef. 40.33 7.06 7.61
L-Sorbose	blaßgelbe Prismen	32–35°	29	0.16	C ₁₂ H ₂₄ N ₂ O ₁₀ (356.3)	Ber. 40.44 6.74 7.86 Gef. 40.38 7.00 7.65
Maltose	Prismen	94–98°	41	0.14	C ₂₄ H ₄₄ N ₂ O ₂₀ (680.0)	Ber. 42.35 6.47 4.11 Gef. 42.14 6.30 4.09
Lactose	Prismen	115–117° ^c	39	0.12	C ₂₄ H ₄₄ N ₂ O ₂₀ (680.0)	Ber. 42.35 6.47 4.11 Gef. 42.20 6.25 4.39

*) Aceton/Wasser (4:1), Schleicher & Schüll-Papier 2043 b.

**) Schmp. nach l. c.²⁾.

Tab. 3. Physikalische Daten und Analysenergebnisse der Zucker-hydrazone

Hydrazon der	Kristallform	Schmp.	% Ausb.	R _F ^{*)}	[α] _D ²⁰ **)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Elementaranalyse C H N
D-Ribose	mikrokristallin	126–127° (127–129°) ^{†)}	58 (5)	0.33	nicht best.	C ₅ H ₁₂ N ₂ O ₄ (164.2)	Ber. 36.58 7.37 17.07 Gef. 36.71 7.49 16.80
L-Arabinose	Blättchen	122–124°	62 (51)	0.21	+ 6.4°	C ₅ H ₁₂ N ₂ O ₄ (164.2)	Ber. 36.58 7.37 17.07 Gef. 36.35 7.42 17.21
D-Xylose	mikrokristallin	108–110°	3 (3)	0.22	nicht best.	C ₅ H ₁₂ N ₂ O ₄ (164.2)	Ber. 36.58 7.37 17.07 Gef. nicht best. 16.82
D-Galaktose	mikrokristallin	140–142°	62 (70)	0.10	+ 7°	C ₆ H ₁₄ N ₂ O ₅ (194.2)	Ber. 37.10 7.27 14.42 Gef. 37.29 7.51 14.50
D-Mannose	mikrokristallin	144°	68 (77)	0.12	+ 15.6° ^c	C ₆ H ₁₄ N ₂ O ₅ (194.2)	Ber. 37.10 7.27 14.42 Gef. 37.39 7.44 14.31
D-Glucose	Nadeln	101–103°	5 (4)	0.09	nicht best.	C ₆ H ₁₄ N ₂ O ₅ (194.2)	Ber. 37.10 7.27 14.42 Gef. 36.91 7.38 14.67
L-Rhamnose	mikrokristallin	113–114°	3 (9)	0.18	– 40°	C ₆ H ₁₄ N ₂ O ₄ (178.2)	Ber. 40.44 7.92 15.72 Gef. 40.68 8.18 16.06

*) Aceton/Wasser (4:1), Schleicher & Schüll-Papier 2043 b.

**) Dimethylsulfoxid, c = 2.

†) Schmp. nach l. c.⁴⁾.

Acetylierung der Zucker-azine: Die Lösung von 0.5–1 g Azin in 5–15 ccm Pyridin versetzt man mit 5–15 ccm *Acetanhydrid* und goß das Reaktionsgemisch nach 4 tägigem Belassen bei Raumtemperatur auf das 10fache Volumen Eis. Die größtenteils schmierigen Niederschläge wurden mit schwefelsäurehaltigem Wasser intensiv gewaschen und danach so lange mit Äther verrieben, bis sie als farblose, kristalline Produkte vorlagen, die man im Vakuumexsikkator über Calciumchlorid trocknete. Die Ergebnisse zeigt Tab. 4.

Acetylbestimmung: In einen mehrfach mit äthanol. Natronlauge ausgekochten 250-ccm-Rundkolben wog man so viel Substanz (35–45 mg) ein, daß bei vollständiger Hydrolyse des

Acetats 3—6 ccm der vorgelegten 0.1 *n* NaOH von der freigesetzten Essigsäure neutralisiert wurden. Nach Zugabe von 40 ccm 95-proz. Äthanol (über KOH destilliert) und 10 ccm wäbr. 0.1 *n* NaOH (Faktor 0.963 unter Einbeziehung der Glas- und Carbonatfehler) erhitzte man den Kolbeninhalt (bei aufgesetztem Rückflußkühler) rasch und hielt ihn 7 Min. im Sieden. Anschließend wurde die im Kühler haftende Flüssigkeit mit wenig dest. Wasser in das Hydrolysegemisch gespült, der Kolben unter fließendem Wasser schnell abgekühlt und die unverbrauchte Lauge mit 0.1 *n* H₂SO₄ gegen Phenolphthalein zurücktitriert.

Tab. 4. Physikalische Daten und Analysenergebnisse der *O*-acetylierten Zucker-azine

Zucker- komponente	Schmp.	% Ausb.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen				
				C	H	N	Acetyl- gehalt *) **)	
<i>Zuckerazin-O-octaacetate</i>								
D-Ribose	53—57°	70	C ₂₆ H ₃₆ N ₂ O ₁₆ (632.6)	Ber. 49.46 Gef. 49.30	5.69 5.58	4.43 4.60	54.4 55.0	54.4 53.9
L-Arabinose	145—147°	73	C ₂₆ H ₃₆ N ₂ O ₁₆ (632.6)	Ber. 49.46 Gef. 49.35	5.69 5.56	4.43 4.61	54.4 56.3	54.4 54.7
D-Xylose	85—89°	68	C ₂₆ H ₃₆ N ₂ O ₁₆ (632.6)	Ber. 49.46 Gef. 49.36	5.69 5.72	4.43 4.50	54.4 55.8	54.4 55.2
L-Rhamnose	96—98°	65	C ₂₈ H ₄₀ N ₂ O ₁₆ (660.6)	Ber. 51.69 Gef. 51.42	4.64 4.73	4.30 4.10	52.1 52.4	52.1 51.8
<i>Zuckerazin-O-decaacetate</i>								
D-Galaktose	176—179°	75	C ₃₂ H ₄₄ N ₂ O ₂₀ (776.7)	Ber. 49.49 Gef. 49.37	5.67 5.63	3.61 3.90	55.4 57.1	55.4 56.1
D-Mannose	109—111°	71	C ₃₂ H ₄₄ N ₂ O ₂₀ (776.7)	Ber. 49.49 Gef. 49.70	5.67 5.75	3.61 3.48	55.4 55.9	55.4 55.9
D-Glucose	85—87°	79	C ₃₂ H ₄₄ N ₂ O ₂₀ (776.7)	Ber. 49.49 Gef. 49.20	5.67 5.80	3.61 3.43	55.4 56.8	55.4 56.5
D-Fructose	71—75°	63	C ₃₂ H ₄₄ N ₂ O ₂₀ (776.7)	Ber. 49.49 Gef. 49.17	5.67 5.92	3.61 3.79	55.4 55.2	55.4 56.0
L-Sorbose	67—72°	61	C ₃₂ H ₄₄ N ₂ O ₂₀ (776.7)	Ber. 49.49 Gef. 49.25	5.67 5.87	3.61 3.70	55.4 55.6	55.4 56.1
<i>Zuckerazin-O-hexadecaacetate</i>								
Maltose	90—93°	66	C ₅₆ H ₇₆ N ₂ O ₃₆ (1353.3)	Ber. 49.70 Gef. 49.43	5.66 5.39	2.07 1.80	50.9 51.5	50.9 51.0
Lactose	121—124°	55	C ₅₆ H ₇₆ N ₂ O ₃₆ (1353.3)	Ber. 49.70 Gef. 49.51	5.66 5.85	2.07 1.93	50.9 51.0	50.9 51.3

*) Mittelwerte aus 3 Bestimmungen nach Hydrolyse mit 0.02 *n* wäbrig-äthanol. NaOH.

**) Mittelwerte aus 3 Bestimmungen nach Hydrolyse mit 50-proz. Schwefelsäure.

Die sich aus der Differenz an ccm vorgelegter und unverbrauchter 0.1 *n* NaOH ergebenden sowie die nach 3stdg. Hydrolyse der Acetate mit 50-proz. Schwefelsäure⁷⁾ ermittelten Acetylwerte sind in Tab. 4 angeführt.

Bildung der Zucker-hydrzone aus Azinen: Die Lösung von 1 mMol Zucker-azin in 5 ccm absol. Methanol versetzte man mit 20 mMol 96-proz. *Hydrazinhydrat* und ließ das Reaktionsgemisch 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Während sich das D-Glucose-hydrzon bereits nach 2 Stdn. abzuscheiden begann, konnten die übrigen Hydrzone erst nach Zugabe von etwa 5 ccm absol. Äthanol aus dem Reaktionsgemisch als Sirup ausgefällt werden. Letztere wurden durch mehrmaliges Verreiben mit Methanol in feste, mikrokristalline Produkte übergeführt. Die Ausbeuten der 5 Stdn. über CaCl₂ bei 60°/10 Torr getrockneten *Hydrzone* betragen: *D-Glucose* (40%), *D-Mannose* (37%), *L-Arabinose* (36%) und *D-Galaktose* (35%). Misch-Schmp. mit authent. Präparaten ohne Depression.