

Hans Paulsen, Karin Steinert und Gerd Steinert

Hydrazin-Reaktionen, XII¹⁾

Umwandlung von 4-Ulose-hydrazonen in 4-Hydroxy-pyridazine und 3-Ulose-hydrazonen in 4-Hydroxy-pyrazole

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg

(Eingegangen am 21. Januar 1970)

2,3;5,6-Di-*O*-isopropyliden-*D*-xylo-hexos-4-ulose-hydrazon-dimethylacetal (**2**) cyclisiert bei Säureeinwirkung zu Derivaten des 4-Hydroxy-pyridazins (**11**) und 5-Hydroxy-pyridazins (**12**). Die entsprechende Methylhydrazon-Verbindung **3** liefert nur ein 5-Hydroxy-pyridazin **13**, das als Zwitterion **17** isolierbar ist. 3,5-Didesoxy-3-hydrazino-1,2-*O*-isopropyliden-*D*-ribofuranose (**19**) ergibt mit Säuren das Pyrazol-Derivat **21**. 1,2;5,6-Di-*O*-isopropyliden- α -*D*-ribohexofuranos-3-ulose-hydrazon (**24**) cyclisiert bei Hydrolyse mit Salzsäure zum 4-Hydroxy-pyrazol-Derivat **28**.

Hydrazine Reactions, XII¹⁾

Reaction of 4-Ulose hydrazones to 4-Hydroxypyridazines and of 3-Ulose hydrazones to 4-Hydroxypyrazoles

2,3;5,6-Di-*O*-isopropylidene-*D*-xylo-hexos-4-ulose hydrazone dimethylacetal (**2**) on acid hydrolysis undergoes cyclization to derivatives of 4-hydroxypyridazine (**11**) and 5-hydroxypyridazine (**12**). Hydrolysis of the methylhydrazono compound **3** results only in the formation of 5-hydroxypyridazine **13**, which can be isolated as the zwitterion **17**. Acid hydrolysis of 3,5-dideoxy-3-hydrazino-1,2-*O*-isopropylidene-*D*-ribofuranose gives the pyrazole derivative **21**. 1,2;5,6-Di-*O*-isopropylidene- α -*D*-ribohexofuranos-3-ulose hydrazone (**24**) on hydrochloric acid hydrolysis undergoes cyclization to the 4-hydroxypyrazole derivative **28**.

4-Hydrazino-aldosen lassen sich in saurer Lösung zu Pyridazinen¹⁾, 3-Hydrazino-aldosen unter entsprechenden Bedingungen zu Pyrazolen²⁾ cyclisieren. Wir haben jetzt untersucht, ob mit 4-Ulose-hydrazonen und 3-Ulose-hydrazonen ebenfalls ein Ringschluß möglich ist, der zu cyclischen Azinen führen müßte.

Cyclisierung von 4-Ulose-hydrazonen

2,3;5,6-Di-*O*-isopropyliden-*D*-xylo-hexos-4-ulose-dimethylacetal (**1**), das durch Dimethylsulfoxid-Oxydation von 2,3;5,6-Di-*O*-isopropyliden-*D*-glucose-dimethylacetal gut zugänglich ist³⁾, reagiert mit einem Überschuß an Hydrazin quantitativ

¹⁾ XI. Mittel.: H. Paulsen und G. Steinert, Chem. Ber. 103, 1834 (1970), vorstehend.

²⁾ K. Freudenberg und A. Doser, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 1243 (1923).

³⁾ H. Paulsen, K. Steinert und K. Heyns, Chem. Ber. 103, 1599 (1970).

spektroskopisch verfolgen. Bei tiefstem Feld erscheinen mit ansteigender Intensität je zwei aromatische Protonen von **11** und **12** (**11**: 5-H $\tau = 2.65$ und 6-H 0.96 ppm, $J_{5,6} = 7.0$ Hz; **12**: 4-H $\tau = 2.56$ und 6-H 1.22 ppm, $J_{4,6} = 3.0$ Hz). Die Zuordnung und Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit dem hinsichtlich der aromatischen Protonen weitgehend übereinstimmenden NMR-Spektrum des unsubstituierten 4-Hydroxy-pyridazin-hydrochlorids⁴⁾ (3-H $\tau = 1.10$, 5-H 2.45, 6-H 0.80 ppm; $J_{3,5} 3.0$, $J_{5,6} 7.0$ Hz). Charakteristisch ist für **11** die große *ortho*-Kopplung $J_{5,6}$ und für **12** die kleinere *meta*-Kopplung $J_{4,6}$.

Die Bildung der Pyridazine **11** + **12** muß über eine Cyclisierung des 4-Ulose-hydrasons **4** erfolgen. In stark saurer Lösung wird offenbar ohne Spaltung der Hydrasongruppe der freie Zucker **4** erhalten, der in das cyclische Zwischenprodukt **8** übergeht. Dieses spaltet in saurer Lösung leicht Wasser zum protonierten cyclischen Azin **6** oder **7** ab. Die Abspaltung eines weiteren Mols Wasser kann dann auf zwei Wegen erfolgen. Aus **6** wird unter Abspaltung von 5-OH **11** gebildet, während andererseits Abspaltung von 4-OH aus **7** zum Pyridazin **12** führt. Beide Reaktionsschritte laufen in etwa gleichem Ausmaße ab. Im Chromatogramm verhalten sich **11** und **12** so ähnlich, daß eine Auftrennung nicht gelungen ist. Die Hydrochloride wurden in die freien Basen **15** + **16** übergeführt, die bevorzugt in der tautomeren Pyridazinon-(4)- bzw. -(5)-Form vorliegen.

Mit Methylhydrazin reagiert die 4-Ulose **1** ohne Schwierigkeiten zum Hydrason **3**. Bei dessen Erhitzen mit *2n* HCl erhält man jetzt als einzigstes Aromatisierungsprodukt nur das 5-Hydroxy-pyridazin **13**. Der bei der Spaltung von **3** freigesetzte Methylhydrazono-Zucker **5** bildet über das Zwischenprodukt **9** unter Wasserabspaltung das Azin **10**. Die weitere Wasserabspaltung aus **10** erfolgt offenbar nur unter Abspaltung der 4-OH-Gruppe. Das zweite mögliche Reaktionsprodukt **14** ist nicht nachweisbar. **13** wird als kristallisiertes Zwitterion **17** isoliert.

Tab. 1. Vergleich der UV-Spektren von 5-Hydroxy-pyridazinen und 3-Hydroxy-pyridinen bei verschiedenen pH-Werten

Substanz	λ_{\max} nm	ϵ_{\max}	λ_{\max} nm	ϵ_{\max}	Lösungs- mittel	Δ nm
5-Hydroxy-1-methyl- pyridazin ⁴⁾	302	4400	254	7800	H ₂ O	} 31
	303	4500	253	7900	0.1 <i>n</i> NaOH	
	271	4400	234	4000	2 <i>n</i> HCl	
17	305	4420	257	6240	H ₂ O	} 33
	306	4330	255	5760	0.1 <i>n</i> NaOH	
	272	3940	240	2850	2 <i>n</i> HCl	
3-Hydroxy- 1-methyl-pyridin ⁴⁾	313	3000			H ₂ O	} 35
	288	5800			0.1 <i>n</i> HCl	

Das Hydroxy-pyridazin **17** zeigt charakteristische pH-abhängige UV-Spektren (Tab. 1), die denen des 3-Hydroxy-1-methyl-pyridins sehr ähnlich sind. In neutraler und alkalischer Lösung liegen die betreffenden Verbindungen als Zwitterion wie **17** vor und weisen Absorptionen bei 305 und 257 nm auf. Die in saurer Lösung gebildete

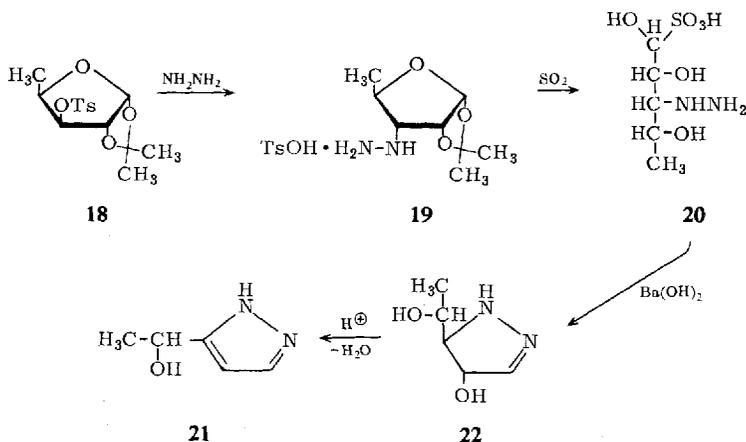
⁴⁾ K. Eichenberger, R. Rametsch und J. Druet, Helv. chim. Acta **39**, 1755 (1956).

protonierte Form **13** zeigt dagegen Absorptionsmaxima bei 272 und 240 nm. Die Verschiebung der längstwelligsten Bande bei der Salzbildung um etwa 32 nm ist für diese Verbindungsklasse charakteristisch.

Cyclisierung von 3-Ulose-hydrazonen

Freudenberg²⁾ hat erstmalig durch Reaktion von 1.2;5.6-Di-*O*-isopropyliden-3-*O*-tosyl-*D*-glucofuranose mit Hydrazin einen 3-Desoxy-3-hydrazino-Zucker dargestellt, dessen Konfiguration später⁵⁾ als *allo*-Konfiguration erkannt wurde. Bei Säurebehandlung geht dieser Zucker in 5-[*D*-*erythro*-1.2.3-Trihydroxy-propyl]-pyrazol über²⁾. Eine ähnliche Reaktionsfolge läßt sich, wie wir fanden, auch in der *D*-xylose-Reihe durchführen.

5-Desoxy-1.2-*O*-isopropyliden-3-*O*-tosyl-*D*-xylofuranose⁶⁾ (**18**) reagiert mit Hydrazin zur 3.5-Didesoxy-3-hydrazino-1.2-*O*-isopropyliden-*D*-ribofuranose (**19**). Durch Hydrolyse mit schwefliger Säure entsteht daraus das Addukt **20**, das sofort alkalisch gespalten wurde, wobei Cyclisierung zum Pyrazolin **22** eintritt. Im NMR-Spektrum von **22** ist eindeutig das Proton an der C=N-Doppelbindung ($\tau = 3.0$ ppm) nachzuweisen. Es sind noch keine Pyrazol-Protonen beobachtbar. Beim Behandeln von **22** oder **19** mit $2n$ HCl bei 80° wird ein weiteres Mol Wasser abgespalten, und es kann kristallines 5-[*D*-*glycero*-1-Hydroxy-äthyl]-pyrazol (**21**) isoliert werden. Dessen Struktur ergibt sich aus UV- und NMR-Spektren. Es treten die für Pyrazol-Protonen charakteristischen Signale bei $\tau = 2.39$ (3-H) und 3.66 ppm (4-H) ($J_{3,4} = 2.0$ Hz) auf.



Zur Untersuchung des Verhaltens eines 3-Ulose-hydravons bietet sich die leicht zugängliche 1.2;5.6-Di-*O*-isopropyliden- α -*D*-ribo-hexofuranos-3-ulose⁷⁾ (**23**) an. Das Hydrat von **23** reagiert leicht mit Hydrazin in Äthanol zu einem Gemisch der *syn*- und *anti*-Hydrazone **24**, die im Chromatogramm als dicht nebeneinanderliegende

⁵⁾ R. U. Lemieux und P. Chu, J. Amer. chem. Soc. **80**, 4745 (1958); M. L. Wolfrom, F. Shafizadeh und R. K. Armstrong, ebenda **80**, 4885 (1958); B. Coxon und L. Hough, J. chem. Soc. [London] **1961**, 1643.

⁶⁾ P. A. Levene und J. Compton, J. biol. Chemistry **111**, 325 (1935).

⁷⁾ K. Onodera, S. Hirano und N. Kashimura, J. Amer. chem. Soc. **87**, 4651 (1965).

Flecken zu erkennen sind. Beim längeren Stehenlassen (-15°) kristallisiert eine Form mit 53% Ausb. aus. Die NMR-Spektren beider Hydrazone unterscheiden sich nur wenig und lassen keine eindeutige Zuordnung der *syn*- und *anti*-Form auf Grund der magnetischen Anisotropie der Hydrazongruppe⁸⁾ zu.

Beim Erwärmen des Hydrazongemisches **24** mit 1 *n* HCl (50°) geht die Substanz in Lösung. Als Nebenprodukt scheidet sich ein kristalliner Bodenkörper ab (s. u.). Nach Neutralisation und Chromatographie wird aus der Lösung 4-Hydroxy-5-[*D*-erythro-1.2.3-trihydroxy-propyl]-pyrazol (**28**) als Sirup (50%) isoliert. Das NMR-Spektrum stimmt mit der angegebenen Struktur überein und zeigt das Pyrazol-Proton 3-H als Singulett bei $\tau = 2.67$ ppm. Das 2-H der Trihydroxypropyl-Seitenkette erscheint als Sextett ($\tau = 5.87$ ppm) durch Kopplung mit der benachbarten CH- und CH₂-Gruppe. Im UV-Spektrum von **28** wird in neutraler Lösung eine Bande bei 235 nm gefunden, die sich in saurer Lösung um 8 nm und in alkalischer Lösung um 28 nm zu höheren Wellenlängen verschiebt (Tab. 2). Das zum Vergleich synthetisierte 4-Hydroxy-

Tab. 2. Vergleich der UV-Spektren von 4-Hydroxy-pyrazolen bei verschiedenen pH-Werten

Substanz	λ_{\max}	ϵ_{\max}	Lösungsmittel	Δ nm
4-Hydroxy-3.5-dimethyl-pyrazol ²⁾	233	4740	H ₂ O	
	261	5500	0.1 <i>n</i> NaOH	28
	243	6750	0.1 <i>n</i> HCl	10
28	235	4120	H ₂ O	
	263	3810	0.1 <i>n</i> NaOH	28
	243	4890	0.1 <i>n</i> HCl	8
27	243	5140	H ₂ O	
	259	5099	0.1 <i>n</i> NaOH	16
	255	6360	2 <i>n</i> HCl	12

3.5-dimethyl-pyrazol⁹⁾ zeigt im UV-Spektrum eine völlig gleichartige pH-abhängige Verschiebung der Absorptionsbande (s. Tab. 2). Nach Abspaltung der Isopropylgruppen von **24** tritt somit sofort Cyclisierung des freien Zuckers zum Pyrazol-Derivat ein.

Das bei der Hydrolyse von **24** gebildete schwerlösliche Produkt besitzt auf Grund der Analyse, des Molekulargewichts und des NMR-Spektrums die Struktur eines Azins **26**. Bei der Darstellung des Hydrazons **24** wird dieses Azin nicht gebildet, da Hydrazin im großen Überschuß bei der Reaktion eingesetzt wird. Das Azin **26** entsteht demnach erst bei der Hydrolyse von **24**. Offenbar erfolgt parallel zur Hydrolyse der Isopropylgruppen eine hydrolytische Spaltung des Hydrazons zur Keto-Verbindung **23**, die dann mit noch nicht umgesetztem Hydrazon **24** zum Azin reagiert. Dieses fällt aus der Lösung aus und ist wegen seiner extremen Schwerlöslichkeit hydrolytisch nur schwierig angreifbar.

Mit Methylhydrazin reagiert die 3-Ulase **23** leicht zum Methylhydrazon **25**, das sich bereits unter sehr viel mildereren Bedingungen als **24** hydrolytisch zum freien Zucker spalten läßt. Nach chromatographischer Reinigung wird hierbei kristallines 2-Methyl-5-[*D*-erythro-1.2.3-trihydroxy-propyl]-pyrazolium-olat-(4) (**27**) isoliert, das

⁸⁾ H. Paulsen und D. Stoye, Chem. Ber. **102**, 834 (1969).

⁹⁾ F. Sacks und A. Röhmer, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 3307 (1902).

3-[*D*-glycero-1,2-Dihydroxy-äthyl]-1*H*-pyridazinon-(4) (**15**) und 3-[*D*-glycero-1,2-Dihydroxy-äthyl]-2*H*-pyridazinon-(5) (**16**): 455 mg *Hydrazon 2* werden in 5 ccm 3*n* *HCl* suspendiert und 1,25 Std. auf 80° erhitzt. Die braune Lösung wird mit Aktivkohle behandelt, zum braunen Sirup eingengt und dieser durch Säulenchromatographie an Kieselgel (neutral, nach *Hermann*) mit Äthanol/Wasser (4:1) gereinigt. Man erhält 250 mg (91%) Rohausb. der *Hydrochloride 11* und **12**. Das Dünnschichtchromatogramm (C) auf Kieselgel PF₂₅₄ (Merck) zeigt im UV zwei dicht benachbarte Flecke der Isomeren. Durch präparative Dünnschichtchromatographie kann das Isomeregemisch **15** + **16** chloridfrei rein isoliert werden. UV (H₂O): λ_{max} 267 nm (ε 9700).

C₆H₈N₂O₃ (156.2) Ber. C 46.20 H 5.12 N 17.90 Gef. C 45.88 H 5.02 N 17.08

Durch wiederholte Trennung auf präparativen Dünnschichtplatten PF₂₅₄ (C) ließen sich beide Isomere anreichern. Mit Hilfe der NMR-Spektren kann der Fleck mit dem größeren *R_F*-Wert dem Isomeren **16** und mit kleinerem *R_F*-Wert dem Isomeren **15** zugeordnet werden.

2,3;5,6-Di-*O*-isopropyliden-*D*-xylo-hexos-4-ulose-methylhydrazon-dimethylacetal (**3**): 1.0 g **1**³⁾ werden unter Zugabe von 152 mg *Methylhydrazin* in 5 ccm Äthanol gelöst und ca. 1.5 Std. auf 50–60° erwärmt. Der Ketozucker hat sich vollständig umgesetzt und das Dünnschichtchromatogramm (D) zeigt zwei dicht benachbarte Flecke des *syn*- und *anti*-Hydrazons. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen und der farblose Sirup ohne Reinigung für die nächste Stufe eingesetzt. Ausb. 1.04 g.

1-Methyl-3-[*D*-glycero-1,2-dihydroxy-äthyl]-pyridazinium-olat-(5) (**17**): 1.04 g *Hydrazon 3* werden in 5 ccm 2*n* *HCl* 10 Min. auf 60° erhitzt. Die hellbraune Lösung wird mit *Amberlite IR 45* (OH[⊖]) neutralisiert und i. Vak. bei 40° zum braunen Sirup eingedampft. Das Dünnschichtchromatogramm (C) (Kieselgel PF₂₅₄, Merck) zeigt im UV nur einen Fleck. Der Sirup wird durch Säulenchromatographie (Kieselgel, neutral nach *Hermann*) gereinigt (Elutionsmittel B). Rohausb. 225 mg (41%) Sirup, der nach Abdampfen mit Äthanol kristallisiert. Aus Methanol/Äthanol Schmp. 172–173°, [α]_D²⁰: –12.3° (c = 0.6 in Methanol).

C₇H₁₀N₂O₃ (170.2) Ber. C 49.45 H 5.91 N 16.49 Gef. C 49.71 H 5.88 N 15.99

5-Desoxy-1,2-*O*-isopropyliden-*D*-xylofuranose: 5.0 g 1,2-*O*-Isopropyliden-5-*O*-methansulfonyl-*D*-xylofuranose⁶⁾ in 30 ccm Tetrahydrofuran werden zu einer siedenden Lösung von 1 g *LiAlH₄* in 50 ccm Tetrahydrofuran getropft. Man erhitzt 12 Std. unter Rückfluß und zersetzt das überschüssige *LiAlH₄* unter gleichzeitiger Kühlung mit Wasser. Nach Filtration wird i. Vak. bei 50° zur Trockne eingedampft, der Sirup mit Äther aufgenommen, die Lösung filtriert und eingengt. Der kristalline Rückstand kann aus Äther/Petroläther umkristallisiert werden. Kristallisation erfolgt wegen des niedrigen Schmelzpunktes (69–70°) erst im Kühlschrank. Ausb. 1.94 g (60%). Schmp. und spez. Drehung stimmen mit den Daten der von *Levene*⁶⁾ aus der 5-Jod-Verbindung dargestellten Substanz überein.

3,5-Didesoxy-3-hydrazino-1,2-*O*-isopropyliden-*D*-ribofuranose-hydro-*p*-toluolsulfonat (**19**): 4.0 g 5-Desoxy-1,2-*O*-isopropyliden-3-*O*-*p*-toluolsulfonyl-*D*-xylofuranose (**18**)⁶⁾ werden in 8 ccm Butanol und 40 ccm wasserfreiem *Hydrazin* 24 Std. im Stickstoffstrom unter Rückfluß erhitzt (Ölbad 140–150°). Dann dampft man i. Vak. bei 40–50° zum Sirup ein. Dieser wird in Chloroform aufgenommen, wobei Hydrazinium-*p*-toluolsulfonat kristallin ausfällt. Das Filtrat wird eingengt und mit ätherischer *p*-Toluolsulfonsäure-Lösung neutralisiert. Das Salz des Hydrazinocuckers beginnt sofort zu kristallisieren und kann aus warmem Äthanol unter Zugabe von Petroläther umkristallisiert werden. Ausb. 2.6 g (60%), Schmp. 153–154°, [α]_D²⁰: +72° (c = 0.8 in CH₃OH).

C₈H₁₇N₂O₃[C₇H₇O₃S] (360.4) Ber. C 50.00 H 6.70 N 7.76 S 8.90
Gef. C 49.85 H 6.83 N 7.69 S 9.04

3,5-Didesoxy-3-hydrazino-D-ribose-Schwefligsäure-Addukt (**20**) und 4-Hydroxy-3-[D-glycero-1-hydroxy-äthyl]-3,4-dihydro-2H-pyrazol (**22**): 800 mg **19** werden mit Amberlite IR 45 (OH[⊖]) entionisiert. In die Lösung des erhaltenen Sirups in wenig Wasser leitet man 6 Tage Schwefeldioxid ein. Nach Zugabe von Äthanol fällt ein sirupöser Niederschlag aus, der nicht kristallisiert. Das Rohprodukt **20** wird sofort mit gesättigter Bariumhydroxid-Lösung verrührt. Nach Neutralisation der filtrierten Lösung mit Kohlendioxid wird eingedampft. Der erhaltene Sirup von **22** ist chromatographisch (A) nicht völlig einheitlich und kann infolge seiner Zersetzlichkeit nicht weiter gereinigt werden. Das NMR-Spektrum in D₂O zeigt bei τ = 3.0 ppm das HC=N-Proton.

5-[D-glycero-1-Hydroxy-äthyl]-pyrazol (**21**)

a) 900 mg Hydrazinium-p-toluolsulfonat **19** werden in 7 ccm 2*n* HCl 15 Min. auf 80° erwärmt. Die Lösung wird mit Amberlite IR 45 (OH[⊖]) entionisiert und mit Aktivkohle geklärt. Nach dem Eindampfen wird ein Sirup erhalten, der nach einiger Zeit kristallisiert. Rohausb. 200 mg (71.5%). Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie gereinigt (Elutionsmittel A, Kieselgel nach Hermann). Aus Äthanol/Petroläther Schmp. 93°, [α]_D²⁰: +17.1° (*c* = 0.5 in H₂O).

UV (H₂O): λ_{max} 213 nm (ε 4480).

NMR: 3-H τ = 2.39, 4-H 3.66 (J_{3,4} 2.0 Hz), -CHOH 5.06 ppm Quadruplett.

C₅H₈N₂O (112.1) Ber. C 53.50 H 7.18 N 25.00 Gef. C 53.15 H 7.17 N 24.53

b) Wird die NMR-Probe von **22** mit 2 Tropfen konz. DCl angesäuert und 10 Min. auf 80° erhitzt, so erhält man das Spektrum des Pyrazols **21**.

1,2;5,6-Di-O-isopropyliden-α-D-ribo-hexofuranos-3-ulose-hydrazon (**24**): 6.3 g 1,2;5,6-Di-O-isopropyliden-α-D-ribo-hexofuranos-3-ulose-hydrat (**23**-Hydrat)⁷⁾ werden in 18 ccm Äthanol mit 625 mg wasserfreiem Hydrazin 2 Stdn. auf 60° erwärmt. Nach Einengen i. Vak. werden 5.0 g *syn*- und *anti*-Hydrazon als farbloser Sirup erhalten. Nach mehrtägigem Stehenlassen bei -15° kristallisiert der Sirup durch. Aus Isopropylalkohol Ausb. 2.8 g (53%), Schmp. 78–80°. [α]_D²⁰: +422.2° (*c* = 1.0 in CHCl₃).

C₁₂H₂₀N₂O₅ (272.3) Ber. C 52.93 H 7.40 N 10.29 Gef. C 52.68 H 7.57 N 10.30

Der Reaktionssirup zeigt im Chromatogramm (A) einen Doppelfleck (*R_F* ≈ 0.5); die Kristalle entsprechen dem unteren Fleck. Die NMR-Spektren beider Substanzen stimmen mit der Struktur des Hydrazons **24** überein. Es gelang nicht, den oberen Fleck durch präparative DC rein abzutrennen.

1,2;5,6-Di-O-isopropyliden-α-D-ribo-hexofuranos-3-ulose-azin (**26**): 5.0 g **24** werden in 20 ccm *n* HCl unter Rühren 2 Stdn. auf 50° erwärmt. Die Lösung des Hydrazons erfolgt langsam. Am Ende der Reaktionszeit liegt eine dunkelgelbe Lösung mit einem hellgelben, kristallinen Bodensatz vor. Es wird filtriert und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. 700 mg farblose Kristalle (15%), Schmp. 150–155°, [α]_D²⁰: +292.3° (*c* = 0.65 in CHCl₃).

C₂₄H₃₆N₂O₁₀ (512.6) Ber. C 56.23 H 7.08 N 5.46

Gef. C 56.35 H 7.50 N 5.55

Mol.-Gew. 500 (osmometr. in Methyläthylketon)

4-Hydroxy-5-[D-erythro-1,2,3-trihydroxy-propyl]-pyrazol (**28**): Die dunkelgelbe Lösung aus der Hydrolyse von **24** (vgl. **26**) wird mit Amberlite IR 45 (OH[⊖]) neutralisiert, i. Vak. zum Sirup eingengt und der Sirup auf einer Kieselgelsäule (nach Hermann) aufgetrennt. Mit Benzol/Äthanol (3 : 2) + 5% Wasser werden 1.6 g (50%) farbloser Sirup chromatographisch

rein erhalten. $[\alpha]_D^{20}$: $+14.0^\circ$ ($c = 1.1$ in CH_3OH). — NMR (CDCl_3): 3-H $\tau = 2.67$ (s), 2-H_{exocycl.} 5.87 ppm (Sextett).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$ (174.2) Ber. C 41.36 H 5.78 N 16.08 Gef. C 41.67 H 6.11 N 14.41

Der Sirup enthält nach dem NMR-Spektrum stets wenig Äthanol, das sich auch durch Trocknen i. Hochvak. nicht vollständig entfernen läßt.

1,2;5,6-Di-O-isopropyliden- α -D-ribo-hexofuranos-3-ulose-methylhydrazon (25): 3.1 g Hydrat von **23** werden in 10 ccm Äthanol mit 540 mg Methylhydrazin 2 Stdn. auf 60° erwärmt. Nach Einengen i. Vak. 3.0 g (91 %) chromatographisch nicht ganz einheitlicher dunkelgelber Sirup. Zur Gewinnung der analytischen Daten wurde ein Teil durch präparative DC (Kieselgel PF₂₅₄, System A) gereinigt. $[\alpha]_D^{20}$: $+238.5^\circ$ ($c = 0.41$ in CHCl_3).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_5$ (286.3) Ber. C 54.53 H 7.74 N 9.75 Gef. C 54.55 H 7.93 N 9.38

2-Methyl-5-[D-erythro-1,2,3-trihydroxy-propyl]-pyrazolium-olat-(4) (27): 1.0 g Rohsirup **25** werden in 4 ccm 2n HCl 3 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Auflösung erfolgt in 10 Min. Die Reaktionslösung wird mit Amberlite IR 45 (OH^- -Form) neutralisiert und i. Vak. zu einem dunkelgelben Sirup eingengt. Ausb. 600 mg; chromatographisch (Benzol/Äthanol 3 : 2 + 5% H_2O) sind drei Substanzen nachweisbar. Auftrennung auf einer Kieselgelsäule liefert drei Fraktionen: 1) 115 mg Sirup (schnell laufend); 2) 80 mg Sirup (mittlerer Fleck); 3) 220 mg gelber Sirup (34%) von **27**. Dieser kristallisiert aus wenig Äthanol mit Schmp. $161-163^\circ$, $[\alpha]_D^{20}$: $+7.6^\circ$ ($c = 0.55$ in CH_3OH).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ (188.2) Ber. C 44.67 H 6.42 N 14.88 Gef. C 44.87 H 6.41 N 14.45

[25/70]