

## Arylcarbonylhydrazone von Aldosen

Von HELMUT ZINNER, JOSEF BROCK, BRUNO PETER  
und HELGA SCHAUKELLIS

### Inhaltsübersicht

Durch Erwärmen von Aldosen mit Benzoyl-, p-Chlorbenzoyl-, p-Brombenzoyl-, p-Jodbenzoyl-, p-Nitrobenzoyl-, p-Methylbenzoyl- oder p-Methoxybenzoylhydrazin in einem Gemisch von Wasser und Methanol erhält man kristallisierte Arylcarbonylhydrazone. Aus den L-Arabinose- und D-Galaktose-arylcarbonylhydrazonen entstehen beim Acetylieren mit Acetanhydrid in Pyridin/Dimethylformamid 2,3,4,5-Tetraacetyl-al-L-arabinose- bzw. 2,3,4,5,6-Pentaacetyl-al-D-galaktose-arylcarbonylhydrazone. Die Struktur dieser Verbindungen wird durch Synthesen aus 2,3,4,5-Tetraacetyl-al-L-arabinose bzw. 2,3,4,5,6-Pentaacetyl-al-D-galaktose mit Arylcarbonylhydrazinen bewiesen.

Während die Arylsulfonylhydrazone von Aldosen eingehend untersucht wurden<sup>1)</sup>, sind die Kenntnisse über die Aldose-arylcarbonylhydrazone (II) noch recht lückenhaft. Von ihnen kennt man bisher lediglich die Benzoylhydrazone<sup>2-6)</sup> und p-Brombenzoylhydrazone<sup>6-8)</sup> der gebräuchlichen Zucker sowie die p-Chlorbenzoylhydrazone der D-Glucose und L-Arabinose<sup>8)</sup> und ein Arabinose-nitrobenzoylhydrazon<sup>9)</sup>. Sie wurden meist durch mehrstündiges Kochen einer Aldose mit dem betreffenden Arylcarbonylhydrazin (I) in Äthanol<sup>2)8)</sup>, Wasser<sup>4)</sup> oder Äthanol/Wasser<sup>3)4)</sup> dargestellt.

Wir untersuchten die Darstellung der Benzoyl-, p-Chlorbenzoyl-, p-Brombenzoyl-, p-Jodbenzoyl-, p-Nitrobenzoyl-, p-Methylbenzoyl- und der

<sup>1)</sup> H. ZINNER, H. BRENNEN, W. BRAUN, I. FALK, E. FECHTNER u. R. HÄHNER, Liebigs Ann. Chem. **622**, 133 (1959).

<sup>2)</sup> H. WOLFF, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 160 (1895).

<sup>3)</sup> E. L. HIRST, J. K. N. JONES u. E. A. WOODS, J. chem. Soc. (London) **1947**, 1048.

<sup>4)</sup> B. HOLMBERG, Ark. Kemi **7**, 501 (1954).

<sup>5)</sup> E. SUBASCHOW, Chem. Zbl. **1896 II**, 134.

<sup>6)</sup> A. W. VAN DER HAAR, Anleitung zum Nachweis, zur Trennung und Bestimmung der Monosaccharide und Aldehydsäuren, Berlin 1920.

<sup>7)</sup> R. FISCHER u. W. PAULUS, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **273**, 83 (1935).

<sup>8)</sup> R. KAHL, Chem. Zbl. **1904 II**, 1493.

<sup>9)</sup> R. RADENHAUSEN, Chem. Zbl. **1894 II**, 776.

p-Methoxybenzoylhydrazone. Dabei zeigte es sich, daß man die besten Ergebnisse erhält, wenn man die Aldose in Wasser, das Arylcarbonylhydrazin (I) in Methanol löst und die vereinigten Lösungen eine Stunde auf 60–70° erwärmt. Eine längere Reaktionszeit oder eine höhere Reaktionstemperatur (durch Erhitzen in höher siedenden Lösungsmitteln) sind unzweckmäßig, weil dabei die entstehenden Arylcarbonylhydrazone (II) teilweise zersetzt werden. Die Hydrazone kristallisieren oft schon während der Reaktion aus, manche jedoch erst nach dem Abkühlen der Reaktionslösung. Nur in einigen Fällen muß die Lösung eingeengt werden, um das Kristallisieren zu erreichen. Die Ausbeuten an Rohprodukt sind sehr gut, sie liegen durchschnittlich um 90% der Theorie.

Die auskristallisierten Hydrazone sind nach dem Auswaschen mit Methanol schon ziemlich rein; in manchen Fällen ist daher ein Umkristallisieren nicht erforderlich. Beim mehrfachen Umkristallisieren der Verbindungen treten erhebliche Verluste auf. Das von B. HOLMBERG<sup>4)</sup> mit 2 Mol Kristallwasser angegebene D-Lyxose-benzoylhydrazon erhielten wir wasserfrei. Das p-Chlorbenzoylhydrazon der D-Ribose zeigt nach dem Umkristallisieren aus Methanol/Wasser einen Schmelzpunkt von 110–120°, wobei jedoch ein kleiner Teil ungeschmolzen bleibt. Beim weiteren Erhitzen werden die geschmolzenen Anteile wieder fest. Zwischen 153 und 160° tritt dann ein erneutes Schmelzen ein.

In der Kälte sind die Arylcarbonylhydrazone in den üblichen Lösungsmitteln schwer löslich; mit Ausnahme einiger L-Arabinose-, D-Galaktose- und D-Mannose-hydrazone lösen sie sich jedoch in Dimethylformamid und in Pyridin. Alle Arylcarbonylhydrazone lösen sich auf Grund der zur Carboxylgruppe benachbarten, sauren Iminogruppe in verdünnter Natronlauge; aus den Natriumsalzen lassen sie sich mit Säuren wieder ausfällen.

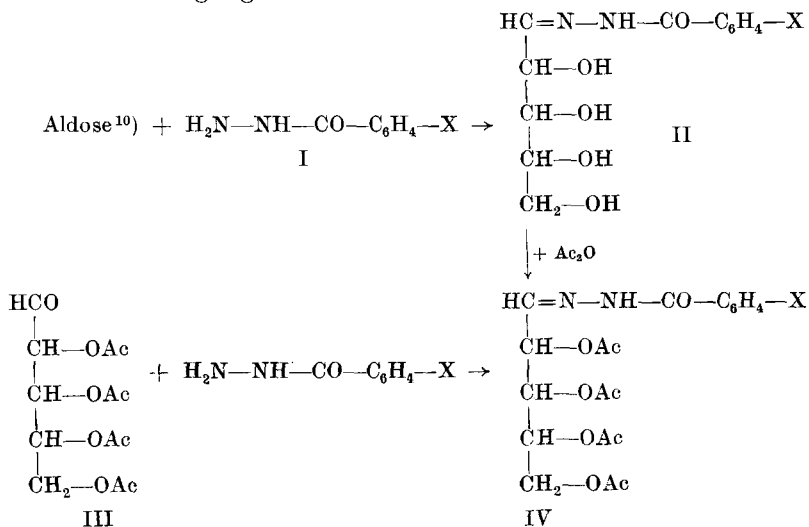
Die Arylcarbonylhydrazone schmelzen fast alle unter Zersetzung. Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte sind wenig scharf und außerordentlich stark von der Art des Erhitzens abhängig. Reproduzierbare Werte erhält man nur dann, wenn die Verbindungen unter konstanten Bedingungen erhitzt werden. Wir führten die Schmelzpunktsbestimmungen einerseits auf dem Mikroheiztisch nach BOËTIUS und andererseits durch Erhitzen der Substanz in einer Glaskapillare im Schwefelsäurebad durch, wobei die Temperatur zunächst bis etwa 15° unterhalb des Zersetzungspunktes um 10° pro Minute und dann bis zur Zersetzung der Verbindung um 3–4° pro Minute gesteigert wurde. Die Abweichungen der Schmelzpunkte gleicher Hydrazone sind bei beiden Verfahren oft recht erheblich.

Die spezifischen Drehungen wurden in Dimethylformamid bestimmt. Da aber einige Hydrazone in diesem Lösungsmittel sowie in allen anderen üblichen Lösungsmitteln zu wenig gelöst werden, war hier eine exakte Bestim-

mung der spezifischen Drehung nicht möglich. Die meisten Arylcarbonylhydrazone zeigen Mutarotation.

In den ersten 24 Stunden verändert sich die Drehung relativ stark, dann nur noch sehr wenig. Wir nehmen an, daß die eigentliche Mutarotation nach 24 Stunden beendet ist und daß dann eine teilweise Zersetzung des gelösten Hydrazons unter Verändern des Drehwertes stattfindet. Im Versuchsteil wird daher neben dem Anfangswert die nach 24 Stunden gemessene Drehung angegeben.

Aus den beschriebenen Eigenschaften geht hervor, daß die Arylcarbonylhydrazone zur Bestimmung von Aldosen nur wenig geeignet sind. Die Zersetzungspunkte der Verbindungen sind nicht nur unscharf, sie liegen für manche Aldose-arylcarbonylhydrazone auch so dicht beieinander (siehe Versuchsteil), daß eine Unterscheidung an Hand des Zersetzungspunktes nicht möglich ist. Die spezifischen Drehungen stehen zur Identifizierung nur zum Teil zur Verfügung.



X = H, Cl, Br, J, NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> oder OCH<sub>3</sub>; Ac = CH<sub>3</sub>CO-

Aus der Mutarotation der Arylcarbonylhydrazone ist zu schließen, daß nach dem Auflösen der kristallisierten Verbindungen Umlagerungen von verschiedenen Formen ineinander stattfinden, wie es auch bei anderen Aldosehydrazonen meist der Fall ist. In Lösung können die Arylcarbonylhydrazone als SCHIFFSche Basen (II),  $\alpha$ - oder  $\beta$ -N-Glykoside vorliegen. Dementsprechend wäre beim Acetylieren der Arylcarbonylhydrazone die Bildung von Acetaten dieser Formen möglich. Da die Arylcarbonylhydrazone

<sup>10)</sup> Im Formelschema sind nur die Pentose-Verbindungen formuliert; die Hexose-Verbindungen haben entsprechenden Aufbau.

in Dimethylformamid besser löslich sind als in Pyridin, führten wir die Acetylierung in einem Lösungsmittelgemisch von Dimethylformamid und Pyridin mit Acetanhydrid durch. Weil bei hohen Temperaturen Zersetzung auftritt, acetylierten wir bei 25°. Hier wäre eine Auflösung der Hydrazone mit nur einer größeren Menge an Lösungsmittel zu erreichen, das würde aber die Aufarbeitung erschweren. Die Hydrazone wurden daher aufgeschlämmt und bis zur Auflösung gerührt. Man läßt dann noch etwa 16 Stunden stehen und arbeitet auf.

Auf diese Weise führten wir die Acetylierung der L-Arabinose- und der D-Galaktose-arylcarbonylhydrazone durch. Überraschenderweise wurden nicht Acetate der N-Glykosid-Formen erhalten, wie es bei der Acetylierung der Aldose-arylsulfonylhydrazone der Fall ist<sup>1)</sup>, sondern 2,3,4,5-Tetraacetyl-al-L-arabinose-(IV) bzw. 2,3,4,5,6-Pentaacetyl-al-D-galaktose-aryl-carbonylhydrazone<sup>10)</sup>, also Acetate der SCHIFFSchen Basen. In diesen ist die NH-Gruppe des Hydrazinrestes frei, sie wird unter den angegebenen Bedingungen nicht acetyliert. Die Acetate IV werden als Rohprodukte mit Ausbeuten von 53—81% der Theorie gewonnen, die Ausbeuten an reinen Verbindungen betragen 24—54% der Theorie.

Die 2,3,4,5-Tetraacetyl-al-L-arabinose-(IV) und die 2,3,4,5,6-Pentaacetyl-al-D-galaktose-arylcarbonylhydrazone<sup>10)</sup> werden auch aus 2,3,4,5-Tetraacetyl-al-L-arabinose (III) bzw. aus 2,3,4,5,6-Pentaacetyl-al-D-galaktose<sup>10)</sup> durch Erwärmen mit einem Arylcarbonylhydrazin in Methanol erhalten. Durch diese Synthese ist ihre Struktur eindeutig festgelegt.

Die Tetraacetyl-al-L-arabinose und die Pentaacetyl-al-D-galaktose stellten wir aus Tetraacetyl-L-arabinose- bzw. Pentaacetyl-D-galaktose-diäthylmercaptopal durch Abspalten von Mercaptan mit Brom nach einem von F. WEYGAND und Mitarbeitern<sup>11)</sup> angegebenen Verfahren dar. Als Lösungsmittel benutzten wir jedoch an Stelle von Essigsäure ein Gemisch von Aceton und Wasser.

### Beschreibung der Versuche

#### Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Arylcarbonylhydrazone (II)<sup>10)</sup>

Man stellt eine Lösung von 0,01 Mol einer Aldose (1,80 g Hexose oder 1,50 g Pentose) in 4,0 cm<sup>3</sup> Wasser und eine Lösung von 0,01 Mol eines Arylcarbonylhydrazins in Methanol her. Im einzelnen löst man 1,36 g Benzoyl-<sup>12)</sup>, 1,71 g p-Chlorbenzoyl-<sup>8)</sup>, 2,15 g p-Brombenzoyl-<sup>8)</sup> oder 1,50 g p-Methylbenzoylhydrazin<sup>13)</sup> in 20 cm<sup>3</sup> Methanol, 2,62 g p-Jodbenzoylhydrazin<sup>14)</sup> in 25 cm<sup>3</sup> Methanol, 1,81 g p-Nitrobenzoylhydrazin<sup>15)</sup> in 40 cm<sup>3</sup>

<sup>11)</sup> F. WEYGAND, H. J. BESTMANN, H. ZIEMANN u. E. KLIEGER, Chem. Ber. **91**, 1043 (1958).

<sup>12)</sup> T. CURTIUS u. G. STRUVE, J. prakt. Chem. **50**, 295 (1894).

<sup>13)</sup> R. STOLLÉ u. H. P. STEVENS, J. prakt. Chem. **69**, 366 (1904).

<sup>14)</sup> G. DE GAUDEMARIS u. J. E. DUBOIS, Chem. Zbl. **1950 II**, 402.

<sup>15)</sup> T. CURTIUS u. O. TRACHMANN, J. prakt. Chem. **51**, 165 (1895).

Methanol oder 1,66 g p-Methoxybenzoylhydrazin<sup>16</sup>) in 50 cm<sup>3</sup> Methanol. Nun wird die Lösung einer Aldose mit der eines Arylcarbonylhydrazins versetzt und 60 Minuten in einem Wasserbad von 70° unter Rückfluß erwärmt, wobei manche Hydrazone schon ausfallen. Dann läßt man im Eisschrank stehen, saugt das Rohprodukt ab, wäscht mit Methanol und kristallisiert um. Wenn das Rohprodukt nicht auskristallisiert, wird die Lösung auf die Hälfte des Volumens eingedampft. Aus den Mutterlaugen wird durch Einengen eine zweite Fraktion gewonnen.

D-Glucose-benzoylhydrazon: Ausbeute 73% d. Th., Nadeln aus Methanol/Wasser, Schmp. 183° (Zers.)<sup>20</sup>), 187–192° (Zers.)<sup>21</sup>) [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>23</sup>: -47,5° → -34,3° (c = 1,44)<sup>17</sup>). Lit. 4): Schmp. 186–188° (Zers.) beim schnellen, 177–179° (Zers.) beim langsamen Erhitzen.

D-Galaktose-benzoylhydrazon: Ausbeute 90% d. Th., Nadeln<sup>18</sup>), Schmp. 184° (Zers.)<sup>20</sup>), 187–191° (Zers.)<sup>21</sup>) Drehung<sup>19</sup>). Lit. 4): Schmp. 184–186° (Zers.) beim schnellen, 174–176° (Zers.) beim langsamen Erhitzen.

D-Mannose-benzoylhydrazon: Ausbeute 69% d. Th., Kristallpulver aus Methanol/Wasser, Schmp. 181° (Zers.)<sup>20</sup>), 187–192° (Zers.)<sup>21</sup>), [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>23</sup>: +17,8° → +10,2° (c = 1,22)<sup>17</sup>). Lit. 4): Schmp. 183–184° (Zers.) beim schnellen, 177–179° (Zers.) beim langsamen Erhitzen.

L-Arabinose-benzoylhydrazon: Ausbeute 95% d. Th., Blättchen<sup>18</sup>), Schmp. 196–198° (Zers.)<sup>20</sup>), 204–209° (Zers.)<sup>21</sup>), Drehung<sup>19</sup>). Lit. 4): 196–198° (Zers.) beim schnellen, 184–186° (Zers.) beim langsamen Erhitzen.

D-Xylose-benzoylhydrazon: Ausbeute 68% d. Th., Blättchen aus Methanol, Schmp. 167–168° (Zers.)<sup>20</sup>), 172–176° (Zers.)<sup>21</sup>), [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>23</sup>: -71,1° → -43,9° (c = 1,29)<sup>17</sup>). Lit. 4): Schmp. 166–168° (Zers.) beim schnellen, 164–166° (Zers.) beim langsamen Erhitzen.

D-Lyxose-benzoylhydrazon: Ausbeute 61% d. Th., Kristallpulver aus Methanol, Schmp. 146–150°<sup>20</sup>), 144–158° (Zers.)<sup>21</sup>), [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>23</sup>: -53,3° → +7,4° (c = 1,78)<sup>17</sup>). In der Lit. 4) wird ein Lyxose-benzoylhydrazon-dihydrat angegeben, Schmp. 150–154° (Zers.) beim schnellen, 147–150° (Zers.) beim langsamen Erhitzen.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (268,3) ber.: C 53,72; H 6,01; N 10,44;  
gef.: C 53,81; H 6,01; N 10,36.

D-Glucose-p-chlorbenzoylhydrazon: Ausbeute 63% d. Th., Kristallpulver aus Methanol/Wasser, Schmp. 191° (Zers.)<sup>20</sup>), 203–204° (Zers.)<sup>21</sup>), [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup>: -44,5° → -26,2° (c = 1,19)<sup>17</sup>). Lit. 8): Schmp. 211° (Zers.).

<sup>16</sup>) T. CURTIUS u. H. MELSBACH, J. prakt. Chem. 81, 501 (1910).

<sup>17</sup>) Der erste Drehwert wurde 20 Minuten, der zweite 24 Stunden nach Zugabe der Verbindung in Dimethylformamid gemessen.

<sup>18</sup>) Die Verbindung ist nach Auswaschen des Rohproduktes mit Methanol bereits rein.

<sup>19</sup>) Wegen der geringen Löslichkeit in allen Lösungsmitteln ist eine zuverlässige Bestimmung der spezifischen Drehung nicht möglich.

<sup>20</sup>) Der Schmelzpunkt wurde durch Erhitzen der Verbindung in einer Glaskapillare im Schwefelsäurebad bestimmt. Zunächst wurde die Temperatur bis etwa 15° unterhalb des Schmelzpunktes um 10° pro Minute gesteigert, dann um 3–4° pro Minute bis zum Schmelzen bzw. Zersetzen der Substanz.

<sup>21</sup>) Die Schmelzpunktsbestimmung wurde auf dem Mikroheiztisch nach BOËTIUS durchgeführt.

D-Galaktose-p-chlorbenzoylhydrazon: Ausbeute 60% d. Th., Nadeln aus Methanol/Wasser, Schmp. 200° (Zers.)<sup>20</sup>, 208—209° (Zers.)<sup>21</sup>, Drehung<sup>19</sup>).

$C_{13}H_{17}ClN_2O_6$  (332,8) ber.: C 46,92; H 5,15; N 8,42;  
gef.: C 47,10; H 5,20; N 8,44.

D-Mannose-p-chlorbenzoylhydrazon: Ausbeute 36% d. Th., Nadeln aus Äthanol, Schmp. 183—184° (Zers.)<sup>20</sup>, 189—193° (Zers.)<sup>21</sup>,  $[\alpha]_D^{20}$ : +1,7° → +5,8° (c = 1,52)<sup>17</sup>).

$C_{13}H_{17}ClN_2O_6$  (332,8) ber.: C 46,92; H 5,15; N 8,42;  
gef.: C 46,78; H 5,20; N 8,44.

L-Arabinose-p-chlorbenzoylhydrazon: Ausbeute 95% d. Th., Nadelchen<sup>18</sup>), Schmp. 199° (Zers.)<sup>20</sup>, 211—212° (Zers.)<sup>21</sup>, Drehung<sup>19</sup>). Lit.<sup>8</sup>): Schmp. 203° (Zers.).

D-Ribose-p-chlorbenzoylhydrazon: Ausbeute 25% d. Th., Kristallpulver aus Methanol, Schmp. 110—122°<sup>21</sup>)<sup>22</sup>),  $[\alpha]_D^{20}$ : -44,2° → -23,2° (c = 2,06)<sup>17</sup>).

$C_{12}H_{15}ClN_2O_5$  (302,7) ber.: C 47,61; H 4,99; N 9,25;  
gef.: C 47,54; H 4,87; N 9,05.

D-Xylose-p-chlorbenzoylhydrazon: Ausbeute 53% d. Th., Nadelchen aus Methanol, Schmp. 173—174° (Zers.)<sup>20</sup>, 180° (Zers.)<sup>21</sup>,  $[\alpha]_D^{20}$ : -57,5° → -44,4° (c = 2,17)<sup>17</sup>).

$C_{12}H_{15}ClN_2O_5$  (302,7) ber.: C 47,61; H 4,99; N 9,25;  
gef.: C 47,61; H 4,86; N 9,49.

D-Lyxose-p-chlorbenzoylhydrazon: Ausbeute 36% d. Th., Kristallpulver aus n-Butanol, Schmp. 156°<sup>20</sup>), 159—163°<sup>21</sup>),  $[\alpha]_D^{20}$ : -12,1° → +15,0° (c = 1,76)<sup>17</sup>).

$C_{12}H_{15}ClN_2O_5$  (302,7) ber.: C 47,61; H 4,99; N 9,25;  
gef.: C 47,49; H 5,02; N 9,36.

D-Glucose-p-brombenzoylhydrazon: Ausbeute 45% d. Th., Nadeln aus Methanol/Wasser, Schmp. 191° (Zers.)<sup>20</sup>), 201—203° (Zers.)<sup>21</sup>),  $[\alpha]_D^{20}$ : -43,0° → -33,3° (c = 1,26)<sup>17</sup>). Lit.<sup>8</sup>): Schmp. 206—207° (Zers.) nach schnellem Erhitzen, 200—202° (Zers.) nach langsamem Erhitzen.

D-Galaktose-p-brombenzoylhydrazon: Ausbeute 42% d. Th., derbe Kristalle aus Dimethylformamid, Schmp. 201—202° (Zers.)<sup>20</sup>), 214—215° (Zers.)<sup>21</sup>), Drehung<sup>19</sup>). Lit.<sup>8</sup>): Schmp. 216° (Zers.).

D-Mannose-p-brombenzoylhydrazon: Ausbeute 61% d. Th., Nadeln aus Methanol/Wasser, Schmp. 188° (Zers.)<sup>20</sup>), 197—199° (Zers.)<sup>21</sup>), Drehung<sup>19</sup>), Lit.<sup>8</sup>): Keine Angabe des Schmelzpunktes.

L-Arabinose-p-brombenzoylhydrazon: Ausbeute 91% d. Th., Nadelchen<sup>18</sup>), Schmp. 201° (Zers.)<sup>20</sup>), 215—216° (Zers.)<sup>21</sup>), Drehung<sup>19</sup>). Lit.<sup>8</sup>): Schmp. 215—216° (Zers.).

D-Ribose-p-brombenzoylhydrazon: Ausbeute 58% d. Th., Kristallpulver aus Methanol, Schmp. 167° (Zers.)<sup>20</sup>), 169—171° (Zers.)<sup>21</sup>),  $[\alpha]_D^{20}$ : -15,6° (c = 2,06, in Dimethylformamid).

$C_{12}H_{15}BrN_2O_5$  (347,2) ber.: C 41,51; H 4,36; N 8,07;  
gef.: C 41,78; H 4,40; N 7,99.

<sup>22</sup>) Kristallisiert man aus Methanol/Wasser um, so schmilzt die Verbindung auf dem Schmelztisch teilweise zwischen 110—120°, beim weiteren Erhitzen tritt wieder Kristallisation ein. Die Kristalle schmelzen dann wieder bei 153—160°.

D-Xylose-p-brombenzoylhydrazon: Ausbeute 53% d. Th., Nadeln aus Methanol/Wasser, Schmp. 178° (Zers.)<sup>20</sup>, 182° (Zers.)<sup>21</sup>,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ : -56,2° → -40,8° (c = 1,55)<sup>17</sup>. Lit. 8): Schmp. 258–260°.

D-Lyxose-p-brombenzoylhydrazon: Ausbeute 40% d. Th., Nadeln aus Methanol, Schmp. 165° (Zers.)<sup>20</sup>, 167–170° (Zers.)<sup>21</sup>,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ : -12,8° → +12,5° (c = 1,99)<sup>17</sup>.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{BrN}_2\text{O}_5$  (347,2) ber.: C 41,51; H 4,36; N 8,07;  
gef.: C 41,42; H 4,60; N 7,65.

D-Glucose-p-jodbenzoylhydrazon: Ausbeute 38% d. Th., Kristallpulver aus Methanol, Schmp. 193–194° (Zers.)<sup>20</sup>, 205–206° (Zers.)<sup>21</sup>,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ : -36,7° → -30,9° (c = 1,05)<sup>17</sup>.

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{JN}_2\text{O}_6$  (424,2) ber.: C 36,81; H 4,04; N 6,60;  
gef.: C 36,61; H 4,18; N 6,45.

D-Galaktose-p-jodbenzoylhydrazon: Ausbeute 57% d. Th., Kristallpulver aus Dimethylformamid, Schmp. 205° (Zers.)<sup>20</sup>, 212–213° (Zers.)<sup>21</sup>, Drehung<sup>19</sup>.

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{JN}_2\text{O}_6$  (424,2) ber.: C 36,81; H 4,04; N 6,60;  
gef.: C 36,97; H 3,99; N 6,69.

D-Mannose-p-jodbenzoylhydrazon: Ausbeute 59% d. Th., Kristallpulver aus Dimethylformamid, Schmp. 200 (Zers.)<sup>20</sup>, 211–212° (Zers.)<sup>21</sup>, Drehung<sup>19</sup>.

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{JN}_2\text{O}_6$  (424,2) ber.: C 36,81; H 4,04; N 6,60;  
gef.: C 36,89; H 4,38; N 6,95.

L-Arabinose-p-jodbenzoylhydrazon: Ausbeute 80% d. Th., Nadelchen aus Dimethylformamid, Schmp. 207° (Zers.)<sup>20</sup>, 225–226° (Zers.)<sup>21</sup> Drehung<sup>19</sup>.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{JN}_2\text{O}_5$  (394,2) ber.: C 36,56; H 3,84; N 7,11;  
gef.: C 36,47; H 4,12; N 7,28.

D-Ribose-p-jodbenzoylhydrazon: Ausbeute 48% d. Th., Kristallpulver aus Äthanol, Schmp. 172° (Zers.)<sup>20</sup>, 178–180° (Zers.)<sup>21</sup>,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ : -10,7° (c = 2,68, in Dimethylformamid).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{JN}_2\text{O}_5$  (394,2) ber.: C 36,56; H 3,84; N 7,11;  
gef.: C 36,74; H 4,03; N 7,34.

D-Xylose-p-jodbenzoylhydrazon: Ausbeute 58% d. Th., Nadeln aus Methanol, Schmp. 171° (Zers.)<sup>20</sup>, 174° (Zers.)<sup>21</sup>,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ : -51,5° → -36,7° (c = 2,77)<sup>17</sup>.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{JN}_2\text{O}_5$  (394,2) ber.: C 36,56; H 3,84; N 7,11;  
gef.: C 36,64; H 4,04; N 7,22.

D-Lyxose-p-jodbenzoylhydrazon: Ausbeute 48% d. Th., Kristallpulver aus Methanol, Schmp. 170° (Zers.)<sup>20</sup>, 172–173° (Zers.)<sup>21</sup>,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ : -11,4° → +11,0° (c = 2,59)<sup>17</sup>.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{JN}_2\text{O}_5$  (394,2) ber.: C 36,56; H 3,84; N 7,11;  
gef.: C 36,30; H 3,83; N 6,97.

D-Glucose-p-nitrobenzoylhydrazon: Ausbeute 63% d. Th., gelbe Nadeln aus Methanol, Schmp. 192–194° (Zers.)<sup>20</sup>, 195–198° (Zers.)<sup>21</sup>,  $[\alpha]_{\text{D}}^{22}$ : -56,7° → -23,0° (c = 1,38)<sup>17</sup>.

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_8$  (343,3) ber.: C 45,48; H 4,99; N 12,24;  
gef.: C 45,75; H 4,95; N 12,40.

D-Galaktose-p-nitrobenzoylhydrazon: Ausbeute 70% d. Th., gelbes Kristallpulver<sup>18</sup>), Schmp. 185–186° (Zers.)<sup>20</sup>), 190–192° (Zers.)<sup>21</sup>),  $[\alpha]_{\text{D}}^{22}$ :  $\pm 0,0^\circ$  ( $c = 1,32$ , in Dimethylformamid).

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_8$  (343,3) ber.: C 45,48; H 4,99; N 12,24;  
gef.: C 45,25; H 5,00; N 12,34.

D-Mannose-p-nitrobenzoylhydrazon: Ausbeute 51% d. Th., gelbes Kristallpulver aus Methanol, Schmp. 189–191° (Zers.)<sup>20</sup> 21),  $[\alpha]_{\text{D}}^{22}$ :  $+58,7^\circ \rightarrow +17,6^\circ$  ( $c = 1,21$ )<sup>17</sup>).

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_8$  (343,3) ber.: C 45,48; H 4,99; N 12,24;  
gef.: C 45,67; H 5,28; N 12,47.

L-Arabinose-p-nitrobenzoylhydrazon: Ausbeute 87% d. Th., gelbe Prismen<sup>18</sup>), Schmp. 183–184° (Zers.)<sup>20</sup>), 190–191° (Zers.)<sup>21</sup>),  $[\alpha]_{\text{D}}^{22}$ :  $\pm 0,0^\circ$  ( $c = 0,93$ , in Dimethylformamid).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_7$  (313,3) ber.: C 46,00; H 4,82; N 13,42;  
gef.: C 45,94; H 4,64; N 13,24.

D-Ribose-p-nitrobenzoylhydrazon: Ausbeute 66% d. Th., gelbes Kristallpulver aus Methanol, Schmp. 123–125° (Zers.)<sup>20</sup> 21),  $[\alpha]_{\text{D}}^{22}$ :  $-52,4^\circ \rightarrow -14,9^\circ$  ( $c = 1,47$ )<sup>17</sup>).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_7$  (313,3) ber.: C 46,00; H 4,82; N 13,42;  
gef.: C 46,14; H 5,15; N 13,26.

D-Xylose-p-nitrobenzoylhydrazon: Ausbeute 47% d. Th., gelbes Kristallpulver aus Methanol, Schmp. 153–154° (Zers.)<sup>20</sup>), 155–156° (Zers.)<sup>21</sup>),  $[\alpha]_{\text{D}}^{22}$ :  $-56,1^\circ \rightarrow +14,8^\circ$  ( $c = 1,55$ )<sup>17</sup>).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_7$  (313,3) ber.: C 46,00; H 4,82; N 13,42;  
gef.: C 45,76; H 5,05; N 13,34.

D-Lyxose-p-nitrobenzoylhydrazon: Ausbeute 56% d. Th., gelbes Kristallpulver aus Methanol, Schmp. 159–160° (Zers.)<sup>20</sup>), 161–162° (Zers.)<sup>21</sup>),  $[\alpha]_{\text{D}}^{22}$ :  $-37,5^\circ \rightarrow +23,2^\circ$  ( $c = 1,25$ )<sup>17</sup>).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_7$  (313,3) ber.: C 46,00; H 4,82; N 13,42;  
gef.: C 46,18; H 4,98; N 13,58.

D-Glucose-p-methylbenzoylhydrazon: Ausbeute 57% d. Th., Nadeln aus Methanol, Schmp. 196–197° (Zers.)<sup>20</sup>), 204–205° (Zers.)<sup>21</sup>),  $[\alpha]_{\text{D}}^{22}$ :  $-44,1^\circ$  ( $c = 1,18$ , in Dimethylformamid).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$  (312,3) ber.: C 53,84; H 6,46; N 8,97;  
gef.: C 53,97; H 6,40; N 9,21.

D-Galaktose-p-methylbenzoylhydrazon: Ausbeute 86% d. Th., Nadeln<sup>18</sup>), Schmp. 190° (Zers.)<sup>20</sup>), 195–197° (Zers.)<sup>21</sup>), Drehung<sup>19</sup>).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$  (312,3) ber.: C 53,84; H 6,46; N 8,97;  
gef.: C 53,87; H 6,55; N 8,91.

D-Mannose-p-methylbenzoylhydrazon: Ausbeute 67% d. Th., Prismen aus Methanol, Schmp. 188–189° (Zers.)<sup>20</sup>), 192–197° (Zers.)<sup>21</sup>), Drehung<sup>19</sup>).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$  (312,3) ber.: C 53,84; H 6,46; N 8,97;  
gef.: C 53,83; H 6,62; N 9,09.



L-Arabinose-p-methylbenzoylhydrazon: Ausbeute 91% d. Th., Blättchen<sup>18</sup>), Schmp. 202° (Zers.)<sup>20</sup>), 215–217° (Zers.)<sup>21</sup>), Drehung<sup>19</sup>).

$C_{13}H_{18}N_2O_5$  (282,3) ber.: C 55,30; H 6,43; N 9,93;  
gef.: C 55,35; H 6,51; N 10,11.

D-Ribose-p-methylbenzoylhydrazon: Ausbeute 49% d. Th., Kristallpulver aus Aceton, Schmp. 164–165° (Zers.)<sup>20</sup>), 163–167° (Zers.)<sup>21</sup>),  $[\alpha]_D^{22}$ : –11,3° (c = 2,12, in Dimethylformamid).

$C_{13}H_{18}N_2O_5$  (282,3) ber.: C 55,30; H 6,43; N 9,93;  
gef.: C 55,33; H 6,45; N 10,10.

D-Xylose-p-methylbenzoylhydrazon: Ausbeute 41% d. Th., Kristallpulver aus Methanol, Schmp. 149–151°<sup>20</sup>),  $[\alpha]_D^{22}$ : –56,9° → –47,6° (c = 1,72)<sup>17</sup>).

$C_{13}H_{18}N_2O_5$  (282,3) ber.: C 55,30; H 6,43; N 9,93;  
gef.: C 54,73; H 6,78; N 9,92.

D-Lyxose-p-methylbenzoylhydrazon: Ausbeute 70% d. Th., Kristallpulver aus Methanol, Schmp. 162–164° (Zers.)<sup>20</sup>),  $[\alpha]_D^{22}$ : –49,4° → –11,0° (c = 1,09)<sup>17</sup>).

$C_{13}H_{18}N_2O_5$  (282,3) ber.: C 55,30; H 6,43; N 9,93;  
gef.: C 55,76; H 6,92; N 9,91.

D-Glucose-p-methoxybenzoylhydrazon: Ausbeute 69% d. Th., Nadeln aus Methanol, Schmp. 188° (Zers.)<sup>20</sup>), 194–196° (Zers.)<sup>21</sup>),  $[\alpha]_D^{22}$ : –39,9° → –33,1° (c = 1,10)<sup>17</sup>).

$C_{14}H_{20}N_2O_7$  (328,3) ber.: C 51,22; H 6,14; N 8,53;  
gef.: C 51,32; H 6,28; N 8,79.

D-Galaktose-p-methoxybenzoylhydrazon: Ausbeute 83% d. Th., Prismen<sup>18</sup>), Schmp. 182° (Zers.)<sup>20</sup>), 189–191° (Zers.)<sup>21</sup>), Drehung<sup>19</sup>).

$C_{14}H_{20}N_2O_7$  (328,3) ber.: C 51,22; H 6,14; N 8,53;  
gef.: C 51,29; H 6,19; N 8,66.

D-Mannose-p-methoxybenzoylhydrazon: Ausbeute 56% d. Th., Kristallpulver aus Methanol, Schmp. 187–188° (Zers.)<sup>20</sup>),  $[\alpha]_D^{22}$ : +21,8° → +15,6° (c = 0,96)<sup>17</sup>).

$C_{14}H_{20}N_2O_7$  (328,3) ber.: C 51,22; H 6,14; N 8,53;  
gef.: C 51,14; H 6,21; N 8,45.

L-Arabinose-p-methoxybenzoylhydrazon: Ausbeute 94% d. Th., Blättchen<sup>18</sup>), Schmp. 198–200° (Zers.)<sup>20</sup>), 211–212° (Zers.)<sup>21</sup>), Drehung<sup>19</sup>).

$C_{13}H_{18}N_2O_6$  (298,3) ber.: C 52,34; H 6,08; N 9,39;  
gef.: C 52,55; H 6,28; N 9,33.

D-Ribose-p-methoxybenzoylhydrazon: Ausbeute 45% d. Th., Kristallpulver aus Methanol, Schmp. 156–158° (Zers.)<sup>20</sup>),  $[\alpha]_D^{22}$ : –11,4° (c = 1,32, in Dimethylformamid).

$C_{13}H_{18}N_2O_6$  (298,3) ber.: C 52,34; H 6,08; N 9,39;  
gef.: C 52,25; H 6,20; N 9,42.

a D-Xylose-p-methoxybenzoylhydrazon: Ausbeute 44% d. Th., Kristallpulver aus Methanol, Schmp. 165–168°<sup>20</sup>),  $[\alpha]_D^{22}$ : –14,0° → +14,0° (c = 1,86)<sup>17</sup>).

$C_{13}H_{18}N_2O_6$  (298,3) ber.: C 52,34; H 6,08; N 9,39;  
gef.: C 52,53; H 6,20; N 9,58.

D-Lyxose-p-methoxybenzoylhydrazon: Ausbeute 80% d. Th., Kristallpulver<sup>18</sup>) Schmp. 176–178° (Zers.)<sup>20</sup>), 179–181° (Zers.)<sup>21</sup>),  $[\alpha]_D^{22}$ : +18,1° (c = 1,72, in Dimethylformamid).

$C_{13}H_{18}N_2O_6$  (298,3) ber.: C 52,34; H 6,08; N 9,39;  
gef.: C 52,04; H 6,22; N 9,23.

### Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der 2,3,4,5-Tetraacetyl-al-L-arabinose- (IV) und der 2,3,4,5,6-Pentaacetyl-al-D-galaktose-arylcarbonylhydrazone (IV)<sup>10</sup>)

a) Durch Acetylieren der L-Arabinose- oder der D-Galaktose-arylcarbonylhydrazone: Zu einem Gemisch von 30 cm<sup>3</sup> Dimethylformamid und 5,0 cm<sup>3</sup> Pyridin gibt man 0,005 Mol eines Aldose-arylcarbonylhydrazons und 3,0 cm<sup>3</sup> (für ein Pentosederivat) bzw. 4,0 cm<sup>3</sup> (für ein Hexosederivat) Acetanhydrid und rührt, bis das Arylcarbonylhydrazon in Lösung gegangen ist (je nach Vertreter 3–24 Stunden). Dann läßt man noch etwa 16 Stunden bei 20° stehen, gießt anschließend unter Rühren in 200 cm<sup>3</sup> Eiswasser, filtriert den ausgefallenen Niederschlag ab, wäscht gründlich mit Wasser, trocknet und kristallisiert unter Verwendung von Aktivkohle um. Die reinen Verbindungen werden bei 65° im Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet.

b) Aus Acetyl-al-aldosen und Arylcarbonylhydrazinen: Eine Lösung von 0,80 g (0,0025 Mol) Tetraacetyl-al-L-arabinose bzw. 0,98 g (0,0025 Mol) Pentaacetyl-al-D-galaktose und 0,0025 Mol eines Arylcarbonylhydrazins in 5,0 cm<sup>3</sup> Methanol wird 30 Minuten unter Rückfluß im Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen kristallisiert das Rohprodukt aus; zur Vervollständigung der Kristallisation läßt man 24 Stunden im Eisschrank stehen, saugt ab und kristallisiert um. Wenn das Rohprodukt nach dem Abkühlen der Reaktionslösung nicht auskristallisiert, fügt man bis zur Trübung Wasser hinzu und läßt im Eisschrank stehen.

Tetraacetyl-al-L-arabinose-benzoylhydrazon: Ausbeute nach a) 61%, nach b) 82% d. Th., Nadeln aus Methanol/Wasser, Schmp. 153°,  $[\alpha]_D^{22}$ : -4,4° (c = 2,07, in Chloroform).

$C_{20}H_{24}N_2O_9$  (436,4) ber.: C 55,04; H 5,54; N 6,42;  
gef.: C 54,94; H 5,53; N 6,55.

Tetraacetyl-al-L-arabinose-p-chlorbenzoylhydrazon: Ausbeute nach a) 51%, nach b) 93% d. Th., Nadeln aus Aceton/Wasser, Schmp. 175–176° (Zers.),  $[\alpha]_D^{22}$ : -6,3° (c = 1,42, in Chloroform).

$C_{20}H_{23}ClN_2O_9$  (470,9) ber.: C 51,01; H 4,92; N 5,95;  
gef.: C 50,86; H 5,22; N 6,23.

Tetraacetyl-al-L-arabinose-p-brombenzoylhydrazon: Ausbeute nach a) 54%, nach b) 89% d. Th., Nadelchen aus Aceton/Wasser, Schmp. 174–175° (Zers.),  $[\alpha]_D^{22}$ : -4,3° (c = 1,48, in Chloroform).

$C_{20}H_{23}BrN_2O_9$  (515,3) ber.: C 46,61; H 4,51; N 5,44;  
gef.: C 46,71; H 4,50; N 5,56.

Tetraacetyl-al-L-arabinose-p-jodbenzoylhydrazon: Ausbeute nach a) 39%, nach b) 92% d. Th., Nadelchen aus Aceton/Wasser, Schmp. 170° (Zers.),  $[\alpha]_D^{22}$ : -3,6° (c = 1,51, in Chloroform).

$C_{20}H_{23}JN_2O_9$  (562,3) ber.: C 42,72; H 4,12; N 4,98;  
gef.: C 42,65; H 4,36; N 5,08.

Tetraacetyl-al-L-arabinose-p-nitrobenzoylhydrazon: Ausbeute nach a) 25%, nach b) 75% d. Th., Nadeln aus Aceton/Wasser, Schmp. 189–190° (Zers.),  $[\alpha]_D^{22}$ : –4,4° (c = 1,36, in Aceton).

$C_{20}H_{23}N_3O_{11}$  (481,4) ber.: C 49,90; H 4,82; N 8,73;  
gef.: C 50,02; H 5,09; N 8,85.

Tetraacetyl-al-L-arabinose-p-methylbenzoylhydrazon: Ausbeute nach a) 24%, nach b) 89% d. Th., Nadeln aus Aceton/Wasser, Schmp. 169–170° (Zers.),  $[\alpha]_D^{22}$ : –1,7° (c = 1,76, in Chloroform).

$C_{21}H_{26}N_2O_9$  (450,5) ber.: C 55,98; H 5,82; N 6,22;  
gef.: C 55,88; H 5,81; N 6,31.

Tetraacetyl-al-L-arabinose-p-methoxybenzoylhydrazon: Ausbeute nach a) 54%, nach b) 96% d. Th., Kristallpulver aus Aceton/Wasser, Schmp. 170° (Zers.),  $[\alpha]_D^{22}$ : –1,5° (c = 1,19), in Chloroform.

$C_{21}H_{26}N_2O_{10}$  (466,5) ber.: C 54,06; H 5,62; N 6,01;  
gef.: C 53,93; H 5,86; N 6,17.

Pentaacetyl-al-D-galaktose-benzoylhydrazon: Ausbeute nach a) 47%, nach b) 71% d. Th., Nadeln aus Methanol/Wasser, Schmp. 183–184°,  $[\alpha]_D^{22}$ : +29,7° (c = 1,95, in Chloroform).

$C_{23}H_{28}N_2O_{11}$  (508,4) ber.: C 54,33; H 5,55; N 5,51;  
gef.: C 54,43; H 5,71; N 5,56.

Pentaacetyl-al-D-galaktose-p-chlorbenzoylhydrazon: Ausbeute nach a) 44%, nach b) 73% d. Th., Nadelchen aus Aceton/Wasser, Schmp. 185–186° (Zers.),  $[\alpha]_D^{22}$ : +32,9° (c = 1,21, in Chloroform).

$C_{23}H_{27}ClN_2O_{11}$  (542,9) ber.: C 50,88; H 5,01; N 5,16;  
gef.: C 50,66; H 4,87; N 5,34.

Pentaacetyl-al-D-galaktose-p-brombenzoylhydrazon: Ausbeute nach a) 43%, nach b) 75% d. Th., Nadelchen aus Aceton/Wasser, Schmp. 188–189° (Zers.),  $[\alpha]_D^{22}$ : +25,3° (c = 1,97, in Chloroform).

$C_{23}H_{27}BrN_2O_{11}$  (587,4) ber.: C 47,02; H 4,63; N 4,77;  
gef.: C 47,32; H 4,89; N 4,70.

Pentaacetyl-al-D-galaktose-p-jodbenzoylhydrazon: Ausbeute nach a) 43%, nach b) 69% d. Th., Nadeln aus Methanol, Schmp. 192–193° (Zers.),  $[\alpha]_D^{22}$ : +22,9° (c = 2,24, in Chloroform).

$C_{23}H_{27}JN_2O_{11}$  (634,4) ber.: C 43,55; H 4,29; N 4,42;  
gef.: C 43,64; H 4,28; N 4,56.

Pentaacetyl-al-D-galaktose-p-methylbenzoylhydrazon: Ausbeute nach a) 51%, nach b) 57% d. Th., Kristallpulver aus Aceton/Wasser, Schmp. 195–196° (Zers.),  $[\alpha]_D^{22}$ : +32,8° (c = 2,41, in Chloroform).

$C_{24}H_{30}N_2O_{11}$  (522,5) ber.: C 55,17; H 5,79; N 5,36;  
gef.: C 55,47; H 5,90; N 5,35.

2,3,4,5-Tetraacetyl-al-L-arabinose: Man löst 2,12 g (0,005 Mol) Tetraacetyl-L-arabinose-diäthylmercaptal<sup>23</sup>) in 30 cm<sup>3</sup> Aceton, fügt 15 cm<sup>3</sup> Wasser hinzu, erwärmt auf 30–40°, gibt in mehreren Anteilen innerhalb von 5–7 Minuten eine Lösung von 2,40 g (0,03 Mol) Brom in 20 cm<sup>3</sup> Aceton und 10 cm<sup>3</sup> Wasser hinzu, rührt anschließend bis zur neutralen Reaktion mit etwa 30 g „Wofatit L“ (Anionenaustauscher) filtriert, wäscht mit Aceton nach, schüttelt das Filtrat zum Entfernen des Disulfides zweimal mit je 60 cm<sup>3</sup> Petroläther, destilliert aus der Lösung des Aceton ab und extrahiert die zurückbleibende wäßrige Lösung dreimal mit je 50 cm<sup>3</sup> Chloroform. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Einengen im Vakuum wird der kristalline Rückstand aus Aceton/Äther/Petroläther (2:1:3) umkristallisiert. Ausbeute 1,03 g (64% d. Th.), Schmp. 113–115°. Lit.<sup>23</sup>): 113 bis 115°.

2,3,4,5,6-Pentaacetyl-al-D-galaktose: Die Verbindung wird aus 2,48 g (0,005 Mol) Pentaacetyl-D-galaktose-diäthylmercaptal<sup>24</sup>) dargestellt, wie zuvor angegeben. Ausbeute 1,37 g (70% d. Th.), Schmp. 119–121°. Lit.<sup>24</sup>): Schmp. 120–121°.

<sup>23</sup>) M. L. WOLFROM u. M. R. NEWLIN, J. Amer. chem. Soc. **52**, 3619 (1930).

<sup>24</sup>) M. L. WOLFROM, J. Amer. chem. Soc. **52**, 2464 (1930).

Rostock, Institut für Organische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Juli 1964.

---

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. E. Leibnitz, 705 Leipzig, Permoserstraße 15; für den Anzeigenteil DEWAG-Werbung Leipzig, 701 Leipzig, Friedrich-Ebert-Str. 110, Ruf 7851. Z. Z. gilt Anzeigenpreislite 4; Verlag Johann Ambrosius Barth, 701 Leipzig, Salomonstraße 18B; Fernruf 27681 und 27682. Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 1395 des Presseamtes beim Vorsitzenden des Ministerrates der DDR

Printed in Germany



Druck: Paul Dünnhaupt, Köthen (IV/5/1) L 96/65