

teilweise öliges Semicarbazon, dessen fester Anteil nach 3-maligem Umluftkristallisieren aus Methanol bei 146—148° schmolz (Misch-Schmp. mit dem ursprünglichen Semicarbazon 146—149°).

3-Äthyl- α -jonon (XX): Die bei der Bisulfitkochung ätherlöslich gebliebenen Anteile des Äthyl- α -jonon-Gemisches wurden destilliert.

Das Semicarbazon bildete Nadeln aus Essigester; Schmp. u. Misch-Schmp. mit α -*iso*-Methyljonon-semicarbazon 202°. Es ist schwerer löslich als das des 1-Äthyl- α -jonons.

Die Spaltung des Semicarbazons mit Phthalsäureanhydrid ergab 3-Äthyl- α -jonon als farbloses Öl von den in der Tafel angegebenen physikalischen Eigenschaften. Die Hypojoditprobe war positiv.

$C_{16}H_{24}O$ (220.3) Ber. C 81.76 H 10.98
Gef. C 81.50, 81.84, 80.83 H 10.17, 10.25, 10.89.

1-Äthyl- β -jonon (XIX): Darstellung aus dem Äthylpseudojonon-Gemisch mit Schwefelsäure, wie beim Dimethyl- β -jonon beschrieben. Ausb. 91%; Sdp. 3.4 118—140°. Die Sulfit-Bisulfitkochung lieferte 14% Ätherlösliches. Aus den Sulfonsäuren wurden mit Lauge 81% erhalten; Verlust 5%. Der aus den Sulfonsäuren regenerierte Anteil bestand aus 1-Äthyl- β -jonon und wenig 1-Äthyl- α -jonon. Die Hypojoditprobe war negativ.

Das Semicarbazon bildete sechseckige Täfelchen aus Methanol; Schmp. 123—124°.

$C_{16}H_{27}ON_3$ (277.4) Ber. C 69.27 H 9.81 N 15.15
Gef. C 69.51 H 9.64 N 15.69.

4. Phenyl-semicarbazon: Langgestreckte Prismen aus Methanol; Schmp. 151—152°.

Die wie oben beschrieben durchgeführte Spaltung des Semicarbazons ergab farbloses 1-Äthyl- β -jonon von den in der Tafel angegebenen Eigenschaften.

3-Äthyl- β -jonon (XXI): Der bei der Bisulfitkochung ungelöst gebliebene Teil des Äthyl- β -jonons wurde fraktioniert und über das Semicarbazon gereinigt. Farbloses Öl; physikal. Eigenschaften s. in der Tafel. Die Hypojoditprobe war positiv.

Semicarbazon: Schmp. 182°; starke Schmp.-Erniedrigung mit β -Isomethyljonon-semicarbazon. Nadeln aus Essigester, Prismen aus Methanol; schwerer löslich als das 1-Isomere.

$C_{16}H_{27}ON_3$ (277.4) Ber. C 69.27 H 9.81 N 15.15
Gef. C 69.03 H 9.73 N 15.34.

43. Friedrich Weygand u. Annemarie Bergmann: Über N-Glykoside, V. Mitteil.): Über die Einwirkung von Hydrazin und Methylhydrazin auf Aryl-isoglykosamine, Aldosen und Ketosen.

(Eingegangen aus Heidelberg bei der Redaktion der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 24. Okt. 1944.)

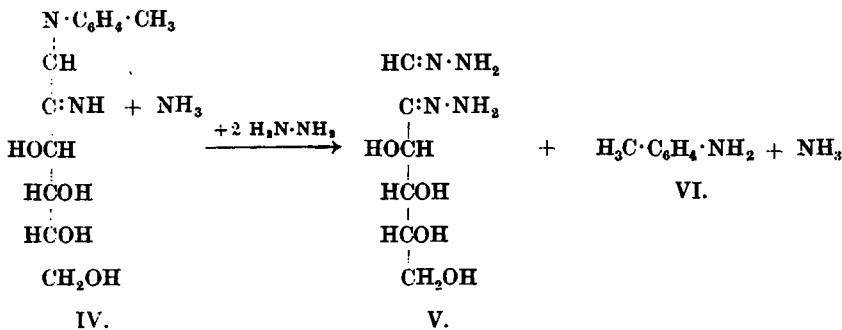
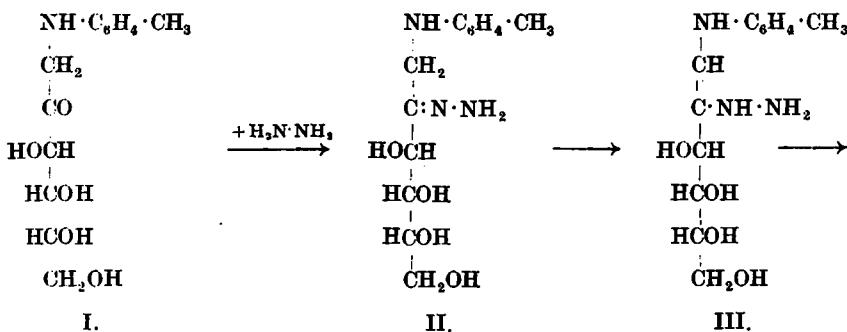
Aryl-isoglykosamine werden durch Hydrazin in schwach saurer und schwach alkalischer Lösung unter Abspaltung des Arylamino-Restes bis zur Oson-Stufe dehydriert. Unter denselben Versuchbedingungen reagiert Fructose mit Hydrazin im gleichen Sinne, während Glucose nicht dehydriert wird.

Die besonders leicht erfolgende und in manchen Fällen nahezu quantitative Bildung von Osazonen aus Aryl-isoglykosaminen*), z. B. aus *p*-Tolyl-*d*-isoglucozamin und Phenylhydrazin, veranlaßte uns, die Einwirkung von Hydrazin und Methylhydrazin auf Aryl-isoglykosamine zu untersuchen.

*) IV. Mitteil.: F. Weygand, B. 78, 1284 [1940].

Falls die Reaktion mit diesen beiden einfachsten Hydrazinen in ähnlicher Weise vonstatten geht wie mit Phenylhydrazin, müssen aliphatische „Osazone“ entstehen. Dabei muß das dem Aryl-isoglykosamin zugrunde liegende aromatische Amin abgespalten werden.

Die mit *p*-Tolyl-*d*-isoglycosamin (I) und Hydrazin angestellten Versuche ergaben die Abspaltung von *p*-Toluidin (Ausb. 60% d. Th.). Den Reaktionsverlauf formulieren wir in ähnlicher Weise (I bis VI) wie den der Osazonbildung*) (offenkettig geschrieben und ohne zu berücksichtigen, daß das Hydrazin und die Zwischenprodukte z. Tl. als Ionen vorliegen).



Da für das Endprodukt der Reaktion nicht nur die einfache Formulierung als Bishydrazone des Glucosons (V) in Frage kommt, sondern vor allem cyclische Formen und u. U. auch Aldazin- bzw. Ketazin-Formulierungen möglich erscheinen, konnte es erwartungsgemäß in krystallisierter Form nicht gefaßt werden. Die Bildung eines Glucoson-Derivates wurde nach Entfernen des überschüssigen und des gebündeten Hydrazins mit Benzaldehyd auf doppelte Weise bewiesen: 1. Beim Versetzen mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung entstand in der Kälte sehr rasch Glucosephenylosazon. 2. Durch wenige Minuten dauerndes Erhitzen mit *o*-Phenyldiamin in essigsaurer Lösung bildete sich *d*-*arabo*-Tetraoxybutyl-chinoxalin; jedoch wurde wesentlich weniger erhalten (Ausb. 24% d. Th. nach dem Umkristallisieren) als nach der Menge des abgespaltenen *p*-Toluidins zu erwarten war. Offenbar wird das bei der Reaktion zunächst gebildete Derivat des Osons leicht weiter verändert.

Durch gleichzeitigen Zusatz von *o*-Phenyldiamin bei der Einwirkung von Hydrazin auf *p*-Tolyl-*d*-isoglukosamin konnte die Ausbeute an Tetraoxybutyl-chinoxalin wesentlich erhöht werden. Schon im ersten Versuch dieser Art wurde eine Ausbeute von 43% d. Th. erhalten. Durch Abänderung der Menge der Komponenten, des Lösungsmittels und der Erhitzungsdauer wurde untersucht, wie hoch sich die Ausbeute an *d*-arabo-Tetraoxybutyl-chinoxalin treiben ließ. Es gelang durch Anwendung von ~2 Mol. Hydrazin auf 1 Mol. *p*-Tolyl-*d*-isoglukosamin und Zugabe von ~2 Mol. Phenylendiamin die Ausbeute auf 90% zu steigern.

Ging man nicht von krystallisiertem *p*-Tolyl-*d*-isoglukosamin aus, sondern führte man zunächst mit Glucose und *p*-Toluidin die Amadori-Umlagerung durch und ließ ohne Isolierung des gebildeten *p*-Tolyl-*d*-isoglukosamins Hydrazin und *o*-Phenyldiamin einwirken, so wurden 57% d. Th. an *d*-arabo-Tetraoxybutyl-chinoxalin erhalten.

Auch die Einwirkung von Hydrazin auf *p*-Tolyl-*d*-isogalaktosamin und *p*-Tolyl-*d*-isoxylosamin führte zu einer Dehydrierung dieser Verbindungen unter Bildung von Oson-Derivaten. Da die entsprechenden Chinoxaline, nämlich das *d*-*lyxo*-Tetraoxybutyl-chinoxalin bzw. das *d*-*threo*-Trioxy-propyl-chinoxalin bei der Durchführung der Arbeit noch nicht in krystallisierter Form bekannt waren¹⁾, wurden sie sogleich in die entsprechenden krystallisierten Flavazole nach Ohle²⁾ übergeführt. Dabei wurde darauf geachtet, daß vor der Zugabe von Phenylhydrazin zwecks Flavazolbildung kein freies *o*-Phenyldiamin mehr in den Reaktionsansätzen vorhanden war. Sonst wäre nämlich die Flavazolbildung als Beweis der Chinoxalinbildung nicht stichhaltig, da aus Zuckern, *o*-Phenyldiamin und Phenylhydrazin bereits Flavazole entstehen²⁾.

In gleicher Weise wie Hydrazin reagiert auch Methylhydrazin mit Aryl-isoglykosaminen, wie sich bei der Umsetzung mit *p*-Tolyl-*d*-isoglukosamin ergab. Es wurde *p*-Toluidin abgespalten. Ein krystallisiertes Reaktionsprodukt entstand auch bei diesem Versuch nicht. Durch anschließende Chinoxalin- und Osazonbildung konnte die Dehydrierung des Zuckerrestes bis zur Osonstufe sichergestellt werden.

Von besonderem Interesse war die Frage, ob auch Aldosen und Ketosen selbst mit Hydrazin derart reagieren, daß dabei eine Dehydrierung der Zucker stattfindet. Diese Frage ist unseres Wissens noch nicht untersucht worden. Es ist lediglich bekannt, daß Aldosen und Ketosen mit Hydrazin in alkoholischer Lösung unter Bildung von Aldazinen bzw. Ketazinen reagieren³⁾.

Es ergab sich, daß Glucose und Hydrazin weder in schwach alkalischem noch in schwach saurem Medium unter Dehydrierung der Glucose miteinander reagieren.

Im Gegensatz zur Glucose wird Fructose von Hydrazin unter den angegebenen Bedingungen sowohl in schwach alkalischem, als auch in schwach saurem Medium dehydriert. Die nach dem Entfernen des Hydrazins erhaltenen Lösungen reduzieren in der Kälte alkalische *o*-Dinitro-benzol-Lösungen und

¹⁾ H. Ohle u. M. Hielscher B. 74, 13 [1941]; vergl. jedoch die später erschienene Arbeit von H. Ohle u. J. J. Kruyff, B. 77, 507 [1944]. Wir haben daraufhin noch einen Versuch zur Isolierung von *d*-*lyxo*-Tetraoxybutyl-chinoxalin durchgeführt und das Tetraacetat vom Schmp. 101° in einer Ausbeute von 28% d. Th. erhalten.

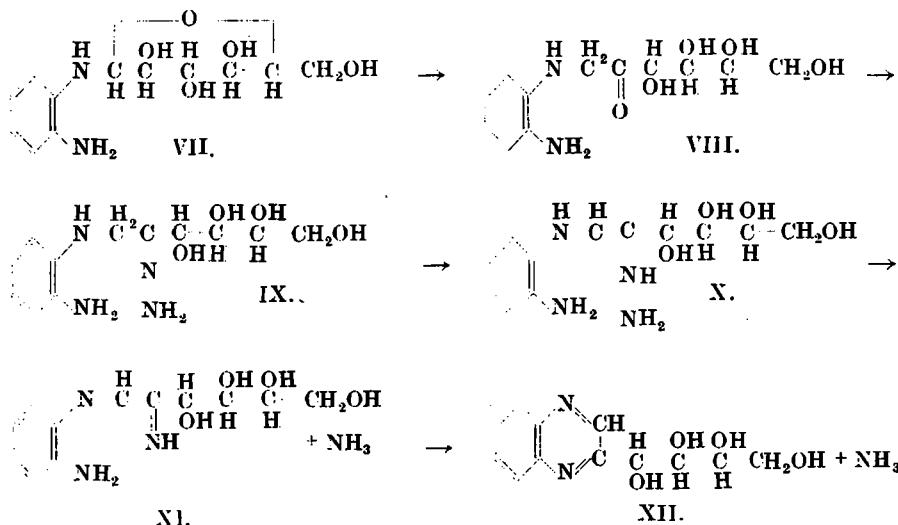
²⁾ H. Ohle u. G. A. Melkonian, B. 74, 279, 398 [1941]; H. Ohle u. R. Liebig, B. 75, 1536 [1942]. ³⁾ E. Davidis, B. 29, 2308 [1896].

ergeben mit *o*-Phenyldiamin kurz erhitzt *d*-arabo-Tetraoxybutyl-chinoxalin.

Der Unterschied in der Reaktionsfähigkeit von Aryl-isoglykosaminen und Ketosen gegenüber Hydrazin ist, ähnlich wie bei der Reaktion mit Phenylhydrazin, nur ein gradueller. Gegen Aldosen verhalten sich jedoch Hydrazin und Phenylhydrazin verschieden. Das erstgenannte dehydriert Aldosen nicht.

Die vorliegenden Versuche werfen auch neues Licht auf die Vorgänge bei der Chinoxalinbildung aus *o*-Phenyldiamin und Aldosen bzw. Ketosen bei Gegenwart von Hydrazin. Diese Kombination ist von H. Ohle¹) angegeben worden. Es war früher angenommen worden²), daß bei der Bildung von *d*-arabo-Tetraoxybutyl-chinoxalin aus *o*-Phenyldiamin und Glucose eine Amadori-Umlagerung des zuerst gebildeten Glucosids (VII) stattfindet. Daraufhin soll die in 2'-Stellung befindliche CO-Gruppe (in VIII) mit der *o*-ständigen Aminogruppe unter Wasserabspaltung reagieren. Die nach diesem Schema gebildete Dihydroverbindung des Tetraoxybutyl-chinoxalins soll durch eine Disproportionierung oder Dehydrierung in das Tetraoxybutyl-chinoxalin übergehen. Führt man nach Ohle die Chinoxalinbildung aus Glucose und *o*-Phenyldiamin in Gegenwart von Hydrazin durch, so erhält man eine 35-proz. Ausbeute, während nach P. Griess und O. Harrow³) mit Glucose und *o*-Phenyldiamin allein die Ausbeute viel geringer ist. Da nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit Hydrazin Glucose nicht, wohl aber Aryl-isoglycosamine dehydrieren kann, wird die Dehydrierung an einem Zwischenprodukt der Synthese, nämlich dem *o*-Aminophenyl-*d*-isoglukosamin (VIII) stattfinden. Der Reaktionsverlauf wird dann durch die Formelbilder VII bis XII charakterisiert.

Verwendet man jedoch zur Tetraoxybutyl-chinoxalin-Synthese Fructose an Stelle von Glucose bei Gegenwart von Hydrazin, so kann die Dehydrierung an der Fructose selbst einsetzen, wie sich aus unseren Versuchen ergibt.



Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Hydrazin auf *p*-Tolyl-*d*-isoglukosamin.

a) Bei pH 7.5—8: 9 g (0.0333 Mol) *p*-Tolyl-*d*-isoglukosamin, 7 g (0.14 Mol) Hydrazinhydrat, 42 ccm Wasser und 4.2 ccm Eisessig wurden zusammen auf dem

¹) F. Weygand, B. 78, 1259 [1940]. ²) B. 20, 2205 [1887].

siedenden Wasserbad erhitzt. Nach 10 Min. war alles gelöst; p_{H} der Lösung 7.5 (Universal-Indicatorpapier Merck), zu Beginn des Versuches 8. 15 Min. nach Beginn des Versuches trübe sich die Lösung und nach weiteren 5 Min. hatte sich *p*-Toluidin als Öl ausgeschieden. Nach insgesamt 30 Min. Erhitzungsdauer wurde abgekühlt und zweimal ausgeäthert. Nach dem Verdampfen der mit Natriumsulfat getrockneten äther. Lösung wurde das zunächst ölige *p*-Toluidin destilliert. Sdp. 197°, Schmp. 42—43°; Ausb. 2.1 g = 58% d. Theorie.

Die wäsr. Lösung wurde unter Schütteln mit 14 g Benzaldehyd versetzt. Dabei bildete sich unter leichter Erwärmung Benzalazin. Nach seiner Abtrennung und erneuter Zugabe von Benzaldehyd bildete sich kein Benzalazin mehr. Der überschüss. Benzaldehyd wurde durch Ausäthern entfernt.

Unter der Annahme, daß in der Lösung maximal 0.0333 Mol Glucoson vorhanden sein können, wurden die folgenden Versuche ausgeführt:

Bildung von *d*-arabo-Tetraoxybutyl-chinoxalin: Die eine Hälfte der Lösung wurde mit 2.5 g *o*-Phenyldiamin 5 Min. gekocht und dann abgekühlt. Das schnell auskristallisierte Produkt wurde 2 mal aus Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen verd. Essigsäure umkristallisiert. Ausb. an *d*-arabo-Tetraoxybutyl-chinoxalin ($+1\text{H}_2\text{O}$) 1.0 g = 22% d. Th.; Schmp. 187°.

Bildung von *d*-Glucose-phenylosazon: Die andere Hälfte der Lösung wurde mit 2.5 g Phenylhydrazin versetzt. Nach kurzem Stehenlassen unter schwachem Erwärmen schied sich das Osazon aus. Es wurde aus Alkohol + Wasser umgelöst. Ausb. 1.7 g = 28% d. Th.; Schmp. 197°.

b) Bei p_{H} 6: Die Menge der Komponenten war die gleiche wie bei a), jedoch wurden 8.6 ccm Eisessig zugesetzt; p_{H} zu Beginn des Versuches 6. 9 Min. nach Beginn des Erhitzens hatte sich bereits *p*-Toluidin ausgeschieden. Nach 30 Min. Erhitzungsdauer und gleicher Aufarbeitung wie unter a) wurden erhalten: 0.1 g *p*-Toluidin, 0.3 g Tetraoxybutyl-chinoxalin und 0.5 g Glucose-phenylosazon.

Darstellung von *d*-arabo-Tetraoxybutyl-chinoxalin.

a) Aus *p*-Tolyl-*d*-isoglucoosamin: 9 g (0.0333 Mol) dieser Verbindung, 3 g (0.06 Mol) Hydrazinhydrat, 50 ccm 2 n Essigsäure und 7 g (0.06 Mol) *o*-Phenyldiamin wurden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Bereits nach 10 Min. begann das Tetraoxybutyl-chinoxalin auszukristallisieren. Nach 30 Min. wurde abgekühlt, das Reaktionsprodukt abgesaugt und mit Wasser und Äther gewaschen. Ausb. 8.1 g = 90% d. Th.; Schmp. 182—183° (nicht umkristallisiert).

b) Aus Glucose ohne Isolierung von *p*-Tolyl-*d*-isoglucoosamin:

1) Amadori-Umlagerung: 6 g Glucose, 4.8 g *p*-Toluidin, 1.5 ccm Wasser und 0.3 ccm 2 n Essigsäure wurden 30 Min. im siedenden Wasserbad erhitzt.

2) Chinoxalin-Bildung: Zu dem nach 1) erhaltenen Sirup wurden 3 g Hydrazinhydrat, 7 g *o*-Phenyldiamin und 50 ccm 2 n Essigsäure gegeben. Nach 30 Min. Erhitzungsdauer im siedenden Wasserbad wurde abgekühlt, wobei das gebildete *d*-arabo-Tetraoxybutyl-chinoxalin breiartig auskristallisierte. Ausb. 4.8 g = 53% d. Th.; Schmp. 179° (Rohprodukt), nach dem Umkristallisieren aus Wasser 187°.

Einwirkung von Hydrazin auf *p*-Tolyl-*d*-isogalaktosamin.

1) Darstellung von *p*-Tolyl-*d*-isogalaktosamin: 6 g Galaktose, 5 g *p*-Toluidin, 2 ccm Wasser und 1 ccm 2 n Essigsäure wurden 15 Min. im siedenden Wasserbad erhitzt.

2) *d*-lyxo-Tetraoxybutyl-chinoxalin: Zu dem Sirup von rohem *p*-Tolyl-*d*-isogalaktosamin wurden 3 g Hydrazinhydrat, 7 g *o*-Phenyldiamin und 50 ccm 2 n Essigsäure gegeben. Beim Erhitzen im Wasserbad trübe sich die zunächst klare Lösung bereits nach 4 Min. und nach 8 Min. hatte sich *p*-Toluidin reichlich als Öl ausgeschieden.

Nach 15 Min. Erhitzungsdauer wurden 15 ccm 2 n Ammoniak zugesetzt und solange mit Wasserdampf destilliert, bis das Kondensat sich nicht mehr trübe. Um sicherzu-

stellen, daß das anschließend aus dem Chinoxalin hergestellte Flavazol tatsächlich aus diesem hervorgegangen war, wurde das *o*-Phenyldiamin vollständig aus der Lösung entfernt. Die Lösung wurde nach beendet Wasserdampfdestillation nochmals mit Ammoniak alkalisch gemacht und 20 mal mit Äther und 1 mal mit Chloroform ausgeschüttelt. Mit Hilfe der Diacetylreaktion konnte in den letzten Auszügen kein *o*-Phenyldiamin mehr nachgewiesen werden.

3) 3-[*d*-*threo*-Trioxypropyl]-1-phenyl-flavazol: Der nach 2) erhaltenen Lösung wurden nach dem Konzentrieren i. Vak. 11.4 g Phenylhydrazin, 90 ccm *n* HCl, 14.4 ccm 50-proz. Essigsäure und 50 ccm Wasser zugesetzt. Unter Durchleiten von Kohlendioxyd wurde 22 Stdn. im Ölbad (auf 110°) erhitzt. Dabei bildete sich ein brauner Niederschlag, der aus Propylalkohol unter Zusatz von Tierkohle umgelöst wurde. Ausb. 1.5 g = 15% d. Th., her. auf eingesetzte Galaktose; Schmp. 194°.

Darstellung von *d*-*lyxo*-Tetraoxybutyl-chinoxalin.

6 g *d*-Galaktose, 5 g *p*-Toluidin, 2 ccm Wasser und 1 ccm 2*n* Essigsäure wurden unter Rühren 15 Min. im siedenden Wasserbad erhitzt. Sodann fügte man 3 g Hydrazinhydrat, 7 g *o*-Phenyldiamin und 50 ccm 2*n* Essigsäure hinzu und erhitzte noch 30 Minuten. Nach dem Erkalten wurde das *p*-Toluidin abgelassen. Die wäsr. Lösung wurde 4 mal mit Äther ausgeschüttelt und dann i. Vak. eingeengt, wobei ein brauner Sirup zurückblieb. Es wurde trocknes Pyridin nachdestilliert und dann mit 30 ccm Pyridin und 30 ccm Acetanhydrid acetyliert. Beim Stehenlassen über Nacht schied sich eine kleine Menge Diacetyl-*o*-phenyldiamin aus, von der abgetrennt wurde. Nach dem Einengen i. Vak. und Zusatz von Benzol krystallisierte *N,N'*-Diacetyl-hydrazin (Schmp. 137°) aus. Die benzolische Mutterlauge wurde nach dem Trocknen mit Natriumsulfat i. Vak. eingeengt und mit etwas Propylalkohol versetzt. Daraufhin krystallisierte das *d*-*lyxo*-Tetraoxybutyl-chinoxalin-tetraacetat aus. Ausb. 3.8 g; aus der Mutterlauge wurden noch 0.1 g erhalten. Ausb. zusammen 28% d. Th.; Schmp. 101°. Die Verbindung zeigte keine Schmelzpunktterniedrigung mit einem nach Ohle¹⁾ hergestellten Präparat.

Zur Verseifung wurde das Tetraacetat mit bei 0° gesättigter methanol. Ammoniaklösung 4 Stdn. bei 40° im Rohr aufbewahrt. Man erhielt das *d*-*lyxo*-Tetraoxybutyl-chinoxalin vom Schmp. 138°. Es zeigte keine Schmelzpunktterniedrigung mit einem nach Ohle¹⁾ dargestellten Präparat.

Es wurde ferner gefunden daß man das *d*-*lyxo*-Tetraoxybutyl-chinoxalin unter Umgebung der Acetylverbindung isolieren kann, wenn man nach der Chinoxalinkondensation die Lösung i. Vak. zur Trockne dampft und dann wiederholt oder kontinuierlich mit heißem Essigester extrahiert. Nach dem Einengen der Essigesterlösung und Animpfen krystallisiert das Chinoxalin aus.

Auch das *d*-*threo*-Trioxypropyl-chinoxalin¹⁾ (aus Xylose) ließ sich so isolieren, nachdem es aus *p*-Tolyl-*d*-isoxylosamin hergestellt worden war. Schmp. 155° (einmal aus Alkohol umkrystallisiert; Schmp. nach Ohle¹⁾ nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol 158—159°).

Einwirkung von Methylhydrazin auf *p*-Tolyl-*d*-isoglukosamin.

9 g *p*-Tolyl-*d*-isoglukosamin, 6 g Methylhydrazin, 42 ccm Wasser und 4.2 ccm Eisessig wurden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Das pH der Lösung war zunächst (Universal-Indicatorpapier Merck) 8, beim Fortschreiten der Reaktion 7.5 und schließlich 7. Nach 10 Min. war alles gelöst und nach 17 Min. begann sich *p*-Toluidin auszuscheiden. Nach 40 Min. wurde abgekühlt, das *p*-Toluidin durch Ausäthern entfernt und destilliert. Ausb. 1.9 g = 53% d. Theorie. Aus der ausgeätherten Lösung wurden gebundenes und freies Methylhydrazin mit Benzaldehyd entfernt.

Die eine Hälfte der von Methylhydrazin befreiten Lösung (20 ccm) wurde zur Chinoxalin-Bildung verwandt. Nach dem Ausäuern mit Essigsäure wurden 2.5 g *o*-Phenyldiamin zugesetzt und 5 Min. gekocht. Ausb. an *d*-*arabo*-Tetraoxybutyl-chinoxalin 1.4 g Rohprodukt, nach dem Umlösen aus Wasser 0.7 g = 15% d. Theorie.

Die andere Hälfte der Lösung wurde zur Osazon-Bildung verwendet. Nach Zusatz von 2,5 g Phenylhydrazin krystallisierte bald Glucosephenylosazon aus. Ausb. nach dem Umlösen aus absol. Alkohol 1,4 g = 23% d. Th.; Schmp. 200—202°.

Einwirkung von Hydrazin auf Glucose.

5,4 g Glucose, 7 g Hydrazinhydrat, 42 ccm Wasser und 4,2 ccm bzw. 7,7 ccm Eisessig wurden 30 Min. im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach Entfernung des Hydrazins mit Benzaldehyd wurde weder eine kalte alkalisch-alkoholische *o*-Dinitro-benzol-Lösung reduziert⁶⁾, noch fand bei kurzem Erhitzen mit *o*-Phenyldiamin in essigsaurer Lösung Chinoxalin-Bildung statt. Glucose ließ sich former als *p*-Nitro-phenyl-hydrazone wieder isolieren.

Einwirkung von Hydrazin auf Fructose.

a) In schwach saurom Medium: 5,4 g Fructose, 7 g Hydrazinhydrat, 42 ccm Wasser und 7,7 ccm Eisessig wurden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt; pH der Lösung zwischen 5 und 6. Nach 30 Min. wurde abgekühlt und das Hydrazin mit Benzaldehyd entfernt. Die Lösung reduzierte kalte alkalisch-alkohol. 1,2-Dinitro-benzol-Lösung, gab in der Kälte mit Phenylhydrazin Osazon und mit *o*-Phenyldiamin nach dem Ansäuern mit Essigsäure 5 Min. erhitzt *d*-arabo-Tetraoxybutyl-chinoxalin. (Ausb. 1 g Rohprodukt, Schmp. 186—188° nach dem Umkristallisieren aus Wasser. Die Ausbeute stieg auf 26%, als 120 Min. erhitzt wurde.)

b) In schwach alkalischem Medium: 5,4 g Fructose, 7 g Hydrazinhydrat, 42 ccm Wasser und 4,2 ccm Eisessig wurden 30 Min. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Entfernen des Hydrazins mit Benzaldehyd waren die 1,2-Dinitro-benzol-, die Osazon- und die Chinoxalin-Probe positiv. Es wurden 1 g = 11% d. Th. an *d*-arabo-Tetraoxybutyl-chinoxalin erhalten. Wurde 120 bzw. 240 Min. erhitzt, so stieg die Ausbeute auf 26% bzw. 38% d. Theoric.

44. Friedrich Weygand und Annemarie Bergmann: Über *N*-Glykoside, VI. Mitteil.*): Katalytische Oxydation von Aryl-isoglykosaminen.

(Eingegangen aus Heidelberg am 8. Januar 1947.)

p-Tolyl-*d*-isoglukosamin kann in ammoniakalischer Lösung mit Sauerstoff und Platinkohle zur *d*-Arabonsäure oxydiert werden, deren Ammoniumsalz sofort in reinem Zustand gewonnen wird. Auch andere Aryl-isoglykosamine können in gleicher Weise abgebaut werden.

Aryl-isoglykosamine sind in alkalischer Lösung Reduktionsmittel, die z. B. 1,2-Dinitro-benzol¹⁾, Methylenblau oder Dichlorphenol-indophenol²⁾ reduzieren können. Es interessierte uns die Frage, wozu sie selbst dabei oxydiert werden. Oxydationsversuche mit Permanganat führten zu keinen leicht faßbaren Produkten; wir versuchten daher die Behandlung mit Platinkohle + Sauerstoff in ammoniakalischer Lösung. Dadurch sollte die Isolierung der Reaktionsprodukte erleichtert werden. Bei der Oxydation (bei etwa 50°) wurden je Mol. *p*-Tolyl-*d*-isoglukosamin³⁾ (I), das in ammoniakalischer

⁶⁾ Osone führen bereits in der Kälte unter diesen Bedingungen die Bildung von tiefblauen Lösungen der Alkalosalze von *o*-Nitro-phenylhydroxylamin herbei (R. Kuhn u. F. Weygand, B. 69, 1969 [1936]).

¹⁾ V. Mitteil.: B. 80, 255 [1947]. ²⁾ R. Kuhn u. F. Weygand, B. 70, 769 [1937].

³⁾ R. Kuhn u. L. Birkofe, B. 71, 621 [1938]. ³⁾ F. Weygand, B. 78, 1259 [1940].