

1.3-Dimethyl-6,7-diphenyl-pteridin-dion-(2,4) (IV, R' = CH<sub>3</sub>, R'' = R''' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>): 2.1 g Benzil in 30 ccm Alkohol versetzt man mit einer heißen Lösung von 1.7 g 1.3-Dimethyl-4,5-diamino-uracil in 3 ccm Eisessig und 30 ccm Wasser und erhitzt auf dem siedenden Wasserbad. Nach 1 Stde. scheidet sich das Pteridinderivat ab. Ausb. 2.5 g (73% d. Th.). Aus *n*-Propanol farblose, derbe Nadeln vom Schmp. 225°.

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (344.4) Ber. C 69.75 H 4.68 N 16.27 Gef. C 69.60 H 4.65 N 16.64

1-Methyl-5,6(7,8)-benz-alloxazin (V, R' = H): Die Lösung von 1.6 g β-Naphthochinon in 50 ccm heißem Alkohol wird mit 2.2 g 3-Methyl-4,5-diamino-uracil-sulfat in 50 ccm Wasser versetzt. Sofort fällt ein tiefvioletter Niederschlag aus, der aber nach kurzer Zeit auf dem siedenden Wasserbad braun wird. Nach 30 Min. saugt man das Kondensationsprodukt heiß ab. Ausb. 1.3 g (47% d. Th.). Aus Pyridin gelbe Nadeln, die sich erst oberhalb von 350° langsam zersetzen.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (278.3) Ber. C 64.74 H 3.62 N 20.14 Gef. C 64.30 H 3.58 N 20.49

1.3-Dimethyl-5,6(7,8)-benz-alloxazin (V, R' = CH<sub>3</sub>): Wie vorstehend aus 2.3 g 1.3-Dimethyl-4,5-diamino-uracil-sulfat und 1.6 g β-Naphthochinon. Ausb. 2.0 g (68% d. Th.). Durch wiederholtes Umfällen aus warmem Chloroform mit Aceton derbe, gelbe Nadeln, die sich oberhalb von 300° zersetzen.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (292.3) Ber. C 65.74 H 4.14 N 19.17 Gef. C 65.78 H 4.25 N 19.28

1-Methyl-5,6;7,8-dibenz-alloxazin (VI, R' = H): 1.56 g 3-Methyl-4,5-diamino-uracil in 50 ccm Eisessig werden mit einer heißen Lösung von 2.1 g Phenanthrenchinon in Eisessig auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich sofort dunkel und scheidet rasch einen gelben Niederschlag ab. Man verdünnt mit 50 ccm Wasser und erhitzt weitere 30 Min. Das Alloxazinderivat wird heiß abgesaugt. Ausb. 2.3 g (70% d. Th.). Zur Reinigung löst man das Dibenz-alloxazin in heißem Pyridin und versetzt bis zur auftretenden Trübung mit Wasser. Helle Nadeln, die sich oberhalb von 350° zersetzen.

C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (328.3) Ber. C 69.50 H 3.68 N 17.07 Gef. C 69.45 H 3.57 N 17.20

1.3-Dimethyl-5,6;7,8-dibenz-alloxazin (VI, R' = CH<sub>3</sub>): Wie vorstehend aus 1.7 g 1.3-Dimethyl-4,5-diamino-uracil und 2.1 g Phenanthrenchinon. Ausb. 2.5 g (71% d. Th.). Gelbe Nadeln vom Schmp. 346–347° (Zers.).

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (342.3) Ber. C 70.16 H 4.12 N 16.37 Gef. C 70.21 H 4.16 N 16.57

## 428. Günter Henseke und Gerd Badicke: Über Osonhydrazone, IX. Mitteil.<sup>1)</sup>: Zur Struktur der Osonhydrazone

[Aus dem Institut für organische Chemie der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald]  
(Eingegangen am 15. Oktober 1956)

Über die Synthese des 3,6-Anhydro-*D*-psicoson-methylphenylhydrazons wird berichtet. Experimentelle Ergebnisse und UV-Spektren deuten auf eine acyclische Struktur der bisher untersuchten Osonhydrazone hin. Als neue Reaktion der Osonhydrazone wurde deren leicht durchführbare Bromierung aufgefunden.

Mit der Hydrierung des *D*-Fructoson-methylphenylhydrazons (I) zum *D*-Mannose-methylphenylhydrazon konnten G. Henseke und H. Hantschel<sup>2)</sup> nachweisen, daß sich der Hydrazinrest in jener Verbindung am C-Atom 1 befindet. Die Untersuchungen von F. Weygand und Mitarbb.<sup>3)</sup> und in jüngster Zeit von S. Akiya und Ch. Suzuki<sup>4)</sup> haben zu den gleichen Ergebnissen geführt.

<sup>1)</sup> VIII. Mitteil.: G. Henseke u. M. Winter, Chem. Ber. 89, 956 [1956]; vergl. G. Badicke, Diplomarb. Greifswald 1956. <sup>2)</sup> Chem. Ber. 87, 477 [1954].

<sup>3)</sup> F. Weygand, H. Grisebach, K. D. Kirchner u. M. Haselhorst, Chem. Ber. 88, 487 [1955]. <sup>4)</sup> J. pharmac. Soc. Japan 76, 2, 126 [1956].

Ungeklärt blieb bisher, ob dem Osonhydrazon eine lactolische oder offenkettige Struktur zuzuschreiben ist, und welche Größe der Lactolring gegebenfalls hat.

Wir haben zunächst versucht, diese Aufgabe mit Hilfe chemischer Methoden zu lösen. Da die für die Ermittlung der Ringlage üblichen Methylierungsreaktionen bei den Osonhydrazonen versagen, wurden deren Isopropyliden-derivate untersucht, die gut kristallisierende Acetylverbindungen bilden. Die Synthesen von Acetonverbindungen setzen bestimmte sterische Verhältnisse voraus. Außerdem sind die strukturellen Möglichkeiten wesentlich zahlreicher als bei Veresterungs- oder Methylierungsreaktionen. Durch Betrachtungen an Stuart-Briegleb-Modellen läßt sich die Zahl der theoretisch möglichen Isomeren jedoch begrenzen.

Formuliert man das leicht zugängliche Monoaceton-D-fructoson-methylphenylhydrazon mit einem 2,6-Lactolring, so muß sich der Ip-Rest in 4,5-Stellung befinden. Eine 2,3-Isopropylidenverbindung läßt sich im Modell nur mit Ringspannungen aufbauen.

Sowohl aus der Lactolform als auch aus der offenkettigen Struktur dieser Monoacetonverbindungen läßt sich die Bildung der Diacetate erklären. Man kann deshalb aus diesen Untersuchungen keinen Schluß auf die Struktur des D-Fructoson-methylphenylhydrazons ziehen.

Die Tetraacetylverbindung von I und die Diacetylverbindung des Monoaceton-D-fructoson-methylphenylhydrazons kondensieren beim Erwärmen in schwach essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin zum Tetraacetat des D-Fructose-1-methylphenyl-2-phenyl-osazons bzw. zu dem in gelben Nadeln kristallisierenden Diacetyl-monoaceton-D-fructose-1-methylphenyl-2-phenyl-osazon. Das ist ein bedeutsamer Hinweis auf eine acyclische Struktur von I. Im Gegensatz dazu steht das Versagen der Tritylchloridreaktion<sup>5)</sup> am D-Fructoson-methylphenylhydrazon. Dieses Ergebnis deutet auf die Abwesenheit einer intakten  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe hin. Die Tritylierungsreaktion ist jedoch in ihrer Anwendungsbreite umstritten<sup>6)</sup>. Ein Tosylester von I konnte nicht erhalten werden, so daß eine Entscheidung mit Hilfe der Tosylchloridreaktion<sup>7)</sup> entfiel.

Um die Ausbildung eines 2,6-Lactolringes mit Sicherheit auszuschalten, haben wir uns bemüht, die bisher noch nicht beschriebenen Osonhydrazone der L-Rhamnose darzustellen. Bei Einwirkung von  $\alpha$ -Methylphenyl-, Diphenyl-, Benzylphenyl- und Dibenzylhydrazin auf eine L-Rhamnosolösung erhielten wir nicht kristallisierbare Sirupe, die jedoch mit Phenylhydrazin zu den entsprechenden, im Versuchsteil näher beschriebenen Mischosazonen kondensierten. Durch partielle Hydrolyse des L-Rhamnose-1-benzylphenyl-2-phenyl-osazons und anschließende Umsetzung des nicht kristallisierenden Sirups mit

<sup>5)</sup> B. Helferich, Z. angew. Chem. **41**, 871 [1928]; K. Josephson, Liebigs Ann. Chem. **472**, 230 [1929].

<sup>6)</sup> J. Honeyman u. A. R. Tatchell, J. chem. Soc. [London] **1950**, 967; E. L. Jackson, R. C. Hockett u. C. S. Hudson, J. Amer. chem. Soc. **56**, 947 [1934].

<sup>7)</sup> J. W. H. Oldham u. J. K. Rutherford, J. Amer. chem. Soc. **54**, 366 [1932]; K. Hess u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. **507**, 48 [1933]; Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 465, 1908 [1934]; K. Freudenberg u. K. Raschig, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1633 [1927]; D. J. Bell, J. chem. Soc. [London] **1934**, 1177; H. R. Bolliger u. D. A. Prins, Helv. chim. Acta **28**, 465 [1945]; E. Hardegger u. E. Schreier, Helv. chim. Acta **35**, 243, 628 [1952].

*p*-Sulfonamido-phenylhydrazin wurde das L-Rhamnose-1-benzylphenyl-2-[*p*-sulfonamido-phenyl]-osazon erhalten. Offenbar bilden sich intermediär die L-Rhamnoson-hydrazone.

Als geeignetes Ausgangsmaterial haben wir weiterhin die 3.6-Anhydro-osazone<sup>8)</sup> in den Kreis der Betrachtungen gezogen. Das Ziel dieser Untersuchungen war es, ein 3.6-Anhydro-sonohydrazon darzustellen, um dessen Eigenschaften mit denen der Osonhydrazone zu vergleichen. Bei der partiellen Hydrolyse des 3.6-Anhydro-D-psicose-1-methylphenyl-2-phenyl-osazons (IV)<sup>2)</sup> mit Nitrit und Salzsäure wurde das 3.6-Anhydro-D-psicoson-1-methylphenylhydrazon (V) in mehr als 40-proz. Ausbeute erhalten. Die Verbindung kristallisiert in farblosen Nadeln vom Schmp. 139° und bildet eine gut kristallisierte Mono-aceton- und Diacetylverbindung. Mit Hydroxylamin erhält man ein Oxim, das sich zu einem kristallinen Triacetat umsetzen läßt.

Im Stuart-Modell dieses Anhydro-sonohydrazons lassen sich keine Lactolringe konstruieren, die vom C-Atom 2 der Zuckerkette ausgehen. Der 3.6-Anhydroring läßt solche Lactolringe aus sterischen Gründen nicht zu. Im Modell läßt sich zwar ein 1.4-Lactolring mit geringen Spannungen schließen, aber ein solcher steht mit den experimentellen Ergebnissen in Widerspruch, weil es nicht gelingt, den Methylphenylhydrazinrest am C-1 durch Transhydrazinierung mit *p*-Nitrobenzaldehyd oder durch saure Hydrolyse zu entfernen. Nach F. Weygand<sup>3)</sup> sollte ein glykosidisch gebundener Hydrazinrest leichter abspaltbar sein. V bildet in essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin rasch und in nahezu quantitativer Ausbeute das Ausgangsmaterial IV zurück, während in neutralem Medium nur zögernd und in geringerer Ausbeute Kondensation eintritt.

Dieser Befund stimmt überein mit der *p*H-Abhängigkeit der Kondensation von Aldehyden und Ketonen mit Semicarbaziden, Thiosemicarbazid oder Hydrazinderivaten. Bei diesen Reaktionen beobachtet man ein Bildungsoptimum in schwach saurem Gebiet. Ist die Reaktionslösung stärker sauer, so überwiegt die Gegenreaktion (Hydrolyse). In neutralem und schwach alkalischem Medium ist die Tendenz zur Kondensation gering<sup>9)</sup>.

Das gleichartige chemische Verhalten von I und V bei der Kondensation mit Phenylhydrazin deutet auf eine enge strukturelle Verwandtschaft hin<sup>10)</sup>. Nach diesen experimentellen Befunden können die offenkettigen Strukturen IV und V für das 3.6-Anhydro-D-psicose-1-methylphenyl-2-phenyl-osazon und das 3.6-Anhydro-D-psicoson-1-methylphenylhydrazon als gesichert angesehen werden.

<sup>8)</sup> E. Hardegger u. E. Schreier, Helv. chim. Acta **35**, 232, 623 [1952]; H. El Khadem, E. Schreier, G. Stöhr u. E. Hardegger, Helv. chim. Acta **35**, 993 [1952].

<sup>9)</sup> Vergl. hierzu: E. R. Alexander, Ionic Organic Reactions, S. 154–174; J. B. Conant u. P. D. Bartlett, J. Amer. chem. Soc. **54**, 2881 [1932]; G. H. Stempel jr. u. G. S. Schaffel, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1158 [1944].

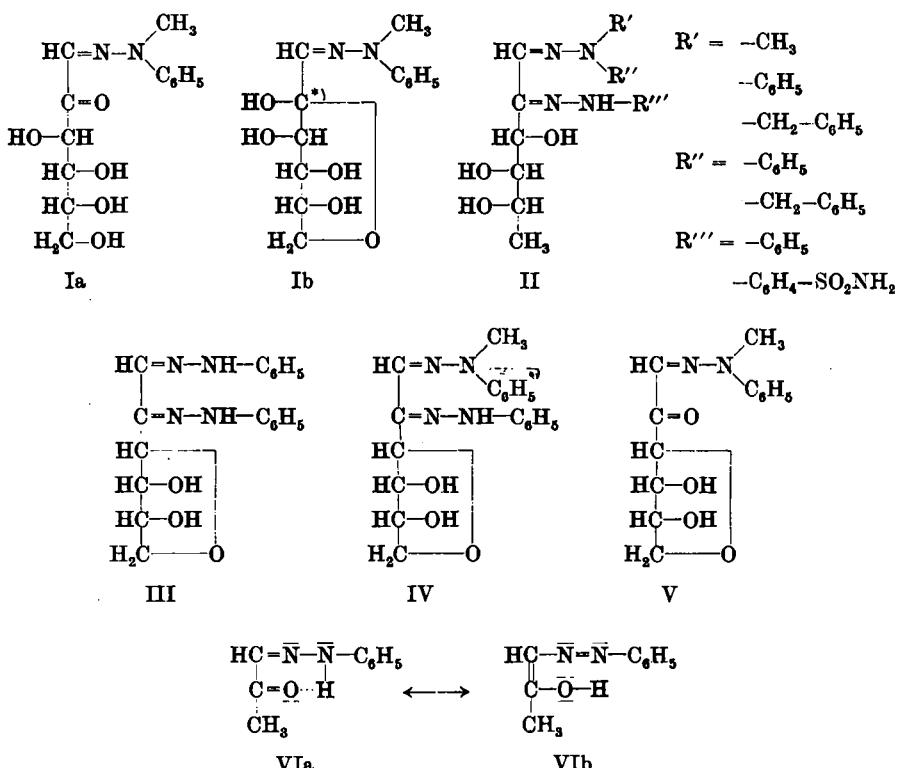
<sup>10)</sup> Entgegen einer früheren Angabe (III. Mitteil., Chem. Ber. **87**, 1068 [1954]), daß das D-Fructoson-methylphenylhydrazon nur in essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin kondensiert, erfolgt auch in neutralem und schwach alkalischem Medium eine Umsetzung, wenn auch in schlechterer Ausbeute.

O. Diels und Mitarbb.<sup>11)</sup> gelang es nicht, durch Transhydrazonierung mittels Benzaldehyds bzw. *o*-Nitrobenzaldehyds oder durch Einwirkung konz. Salzsäure, die Anhydro-osazone zu den entsprechenden Osonen aufzuspalten. Sie erblickten hierin einen Hinweis für die von ihnen vorgeschlagene Pyrazolstruktur dieser Verbindungen. Führt man jedoch die Hydrolyse des 3.6-Anhydro-D-psicose-phenylosazons (III) mit verd. Salzsäure und Nitrit durch, so gewinnt man eine Lösung, die beträchtliche Mengen eines 3.6-Anhydro-D-psicosons enthält. Das ist ein weiterer Beweis, daß in den Monoanhydro-osazonen die Hydrazinreste nicht an der Anhydridbildung beteiligt sind. Durch erneute Kondensation dieser Osonlösungen mit *p*-Sulfonamido-phenylhydrazin entsteht das 3.6-Anhydro-D-psicose-[*p*-sulfonamido-phenyl]-osazon. Versetzt man eine solche Osonlösung mit Benzylphenylhydrazin, so erhält man einen Sirup, der mit Phenylhydrazin zum gemischten 3.6-Anhydro-D-psicose-benzyl-phenyl-phenylosazon kondensiert. Versuche, durch partielle Hydrolyse von III zum kristallisierten 3.6-Anhydro-D-psicoson-1-phenylhydrazone zu gelangen, sind nicht gegückt. Der resultierende Sirup wurde mit *p*-Sulfonamido-phenylhydrazin zu einem gemischten 3.6-Anhydro-D-psicose-phenyl-[*p*-sulfonamido-phenyl]-osazon umgesetzt.

Eine bemerkenswerte Reaktion findet bei der Einwirkung von elementarem Brom auf das 3.6-Anhydro-D-psicoson-methylphenylhydrazone statt. Gibt man zu einer wäßrig-alkoholischen Lösung von V Bromdämpfe oder eine alkoholische Bromlösung, so bildet sich spontan eine rote Gallerte, die nach Anreiben kristallin wird. Die erhaltene Verbindung ist nicht beständig. In gleicher Weise reagiert I unter Aufnahme von 1 Mol. Brom zu einer in rosa Nadeln kristallisierenden Substanz. Diese ist noch instabiler als die Bromverbindung des Anhydroderivates und läßt sich nicht umkristallisieren. Man erhält jedoch die Substanz durch gründliches Auswaschen und vorsichtiges Trocknen praktisch analysenrein. Bei dem Versuch, die Dibromverbindung von I aus verd. Pyridin umzukristallisieren, erhielten wir eine in roten Nadeln kristallisierende Substanz, die keinen Sauerstoff, wohl aber noch Brom enthielt. Diese Beobachtung deutet auf eine Spaltung der Zuckerkette hin. Sowohl die Bromverbindungen der Osonhydrazone als auch die Spaltprodukte sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Bei Gegenüberstellung der experimentellen Befunde ergeben sich Widersprüche: Das Versagen solcher Reaktionen, die für den Nachweis primärer alkoholischer Gruppen spezifisch sind, deutet bei Verbindung I auf die Blockierung der primären Hydroxylgruppe am C-6 hin. Dagegen ist die Kondensation von I mit Phenylhydrazin in neutralem Milieu und die Kondensation der Tetraacetyl- und der Diacetylmonoaceton-Verbindung von I mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung als ein Beweis für die acyclische Struktur anzusehen. Das chemisch übereinstimmende Verhalten zwischen dem D-Fructoson-methylphenylhydrazone und dem zweifellos acyclischen 3.6-Anhydro-D-psicoson-methylphenylhydrazone weist in dieselbe Richtung. Hieraus ergibt sich, daß mit chemischen Methoden nicht immer zwischen cyclischen und

<sup>11)</sup> O. Diels, R. Meyer u. O. Onnen, Liebigs Ann. Chem. 525, 94 [1936].



\* ohne Konfigurationsangabe.

acyclischen Strukturen entschieden werden kann. Aus diesem Grunde wurden die UV-Absorptionsspektren des *D*-Fructoson-methylphenylhydrazons und einer Reihe ähnlicher Substanzen miteinander verglichen.

Die Absorptionskurven des *D*-Fructoson-methylphenylhydrazons und des 3,6-Anhydro-*D*-psicoson-methylphenylhydrazons sind erwartungsgemäß identisch. Wie schon von L. Mester festgestellt wurde<sup>12)</sup>, hat der 3,6-Anhydroring bei Osazonen keinen wahrnehmbaren Einfluß auf die Absorption. Da für V die acyclische Struktur mit chemischen Methoden und durch Modellstudien mit Sicherheit bewiesen werden konnte, darf man folgern, daß I in neutraler alkoholischer Lösung ebenfalls offenkettig vorliegt.

Im Gegensatz zu der kürzlich veröffentlichten Arbeit von V. C. Barry und Mitarbb.<sup>13)</sup>, in der das verschiedene Absorptionsvermögen der Bis-hydrazone von  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen und der Zuckerosazone beschrieben wird, zeigen die bisher untersuchten Osonhydrazone weitgehend übereinstimmende Absorption mit dem Methylglyoxal- $\omega$ -phenylhydrazone. Für das Methylglyoxal- $\omega$ -phenylhydrazone kann zwar die Grenzformel VIb in Betracht gezogen

<sup>12)</sup> L. Mester u. A. Major, J. Amer. chem. Soc. 77, 4305 [1955].

<sup>13)</sup> V. C. Barry, J. E. McCormick u. P. W. D. Mitchell, J. chem. Soc. [London] 1955, 222.

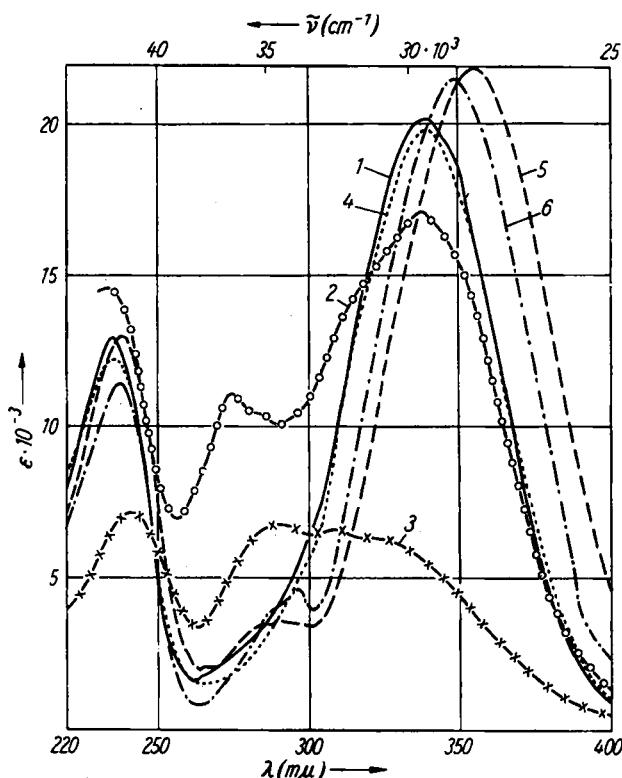


Abbildung. 1. D-Fructoson-methylphenylhydrazone in neutralem Medium ((1) ——), D-Fructoson-methylphenylhydrazone in saurem Medium ((2) o—o—o), D-Fructoson-methylphenylhydrazone in alkalischen Medium ((3) x—x—x), 3,6-Anhydro-D-psicoson-methylphenylhydrazone ((4) ·····), D-Fructoson-phenylhydrazone ((5) - - -), Methylglyoxal- $\omega$ -phenylhydrazone ((6) - - - -) (Sämtliche Messungen wurden in Äthanol durchgeführt\*) \*\*))

werden<sup>14)</sup>, jedoch ist dies für die Entscheidung zwischen offenkettiger und lactolischer Struktur des D-Fructoson-phenylhydrazons unwesentlich.

Bei den Absorptionsmaxima, die bei 290  $m\mu$  (296  $m\mu$ , J. Hires) und 297  $m\mu$  (Kurven 5 und 6) in Erscheinung treten, könnte es sich um die Carbonyl-vorbande handeln, sofern es sich als richtig erweisen sollte, daß die kürzerwellig liegende Hauptbande der Carbonylfunktion des Chromophors  $O=C-C=N-$  zuzuordnen ist. Eine Entscheidung hierüber kann erst bei Vorliegen weiteren experimentellen Materials getroffen werden.

\*) Weitere Angaben s. Versuchsteil dieser Arbeit.

\*\*) Herrn Doz. Dr. A. Wacker (Institut für organische Chemie der Technischen Universität Berlin) und Herrn Doz. Dr. J. Hires (Institut für physikalische Chemie der Univ. Szeged, Ungarn) möchten wir an dieser Stelle für die Anfertigung der hier angeführten UV-Spektren danken.

<sup>14)</sup> E. C. C. Baly, W. B. Tuck, E. G. Marsden u. M. Gazdar, J. chem. Soc. [London] 91, 1575 [1907].

Die hypsochrome Verschiebung der Maxima in den Kurven 1, 2 und 4 gegenüber denen in den Kurven 5 und 6 kann mit dem Einfluß der Methylgruppe am  $\alpha$ -Stickstoff erklärt werden. Hierfür sind Beispiele aus der Literatur bekannt<sup>15)</sup>. Mit dieser Verschiebung nach kürzeren Wellen findet auch das Verschwinden des von uns als Carbonylvorbande angesprochenen Maximums bei 290 m $\mu$  (5) seine Deutung, da dieses von der ersten Hauptbande der N-methylierten Osonhydrazone überlagert sein kann.

Die Absorption des D-Fructoson-methylphenylhydrazons in saurer alkoholischer Lösung (2) ist der Absorption in neutraler Lösung grundsätzlich ähnlich (1). Von beiden Kurven weicht aber die Kurve 3 stark ab, die das Absorptionsvermögen des Osonhydrazons in alkalischem Medium wiedergibt. Im allgemeinen zeigen polare Chromophore in Lösungsmitteln steigender Polarität eine hypsochrome Verschiebung ihrer Nebenbande unter gleichzeitiger Verstärkung der Extinktion derselben. Das bei 275 m $\mu$  auftretende Maximum (2) kann demnach – unter der Voraussetzung, daß es sich in diesem Gebiet um die Carbonylvorbande handelt – mit dem Einfluß des Lösungsmittels gedeutet werden.

Eine Diskussion des Absorptionsspektrums des D-Fructoson-methylphenylhydrazons in alkalisch-alkoholischem Milieu erscheint ohne weiteres experimentelles Material wenig sinnvoll, so daß wir uns mit dem Hinweis begnügen, daß das Osonhydrazon in alkalischem Medium in anderen Strukturen vorliegt als in neutralem bzw. saurem Milieu.

#### Beschreibung der Versuche

**Monoaceton-D-fructoson-1-methylphenylhydrazone:** 2.8 g I (0.01 Mol) und 4 g wasserfr. Kupfersulfat wurden in 75 ccm trockenem Aceton 18 Stdn. bei Raumtemperatur geschüttelt. Das Kupfersulfat und Spuren des Osonhydrazons wurden abfiltriert und das Aceton i. Vak. entfernt. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äther/Petroläther über Tierkohle lange, farblose Nadeln vom Schmp. 109°. Ausb. 2.5 g (75% d. Th.).  $[\alpha]_D^{25} = -135^\circ$  (Pyridin;  $c = 1.0$ ).

$C_{16}H_{22}O_5N_2$  (322.4) Ber. C 59.58 H 6.88 N 8.70 Gef. C 59.65 H 6.74 N 8.65

**Diacetyl-monoaceton-D-fructoson-1-methylphenylhydrazone:** 3.2 g der Acetonverbindung von I (0.01 Mol) wurden bei Zimmertemp. in 20 ccm Pyridin und 10 ccm Acetanhydrid gelöst und nach 12 Stdn. in Eiswasser getropft. Die entstandene Acetylverbindung schied sich in derben, fast farblosen Prismen ab. Aus Methanol umkristallisiert, Schmp. 159°. Ausb. 3 g (75% d. Th.).  $[\alpha]_D^{25} = +120^\circ$  (Chloroform;  $c = 0.5$ ).

$C_{20}H_{26}O_7N_2$  (406.4) Ber. N 6.89  $CH_3CO$  21.18 Gef. N 7.03  $CH_3CO$  21.38

**Monoaceton-D-fructoson-1-phenylhydrazone:** 2.7 g D-Fructoson-phenylhydrazone (0.01 Mol) und 4 g wasserfr. Kupfersulfat wurden bei Raumtemp. in 80 ccm trockenem Aceton 12 Stdn. geschüttelt, bis das Osonhydrazon in Lösung gegangen war. Es wurde vom Kupfersulfat abfiltriert und das Aceton i. Vak. verdampft. Die Kristallisation begann, sobald genügend Aceton entfernt war. Aus verd. Aceton feine, farblose Nadeln vom Schmp. 187–188° (ab 175° Sinterung). Ausb. 2.4 g (75% d. Th.).  $[\alpha]_D^{25} = -184^\circ$  (Pyridin;  $c = 0.5$ ).

$C_{15}H_{20}O_5N_2$  (308.3) Ber. N 9.09 Gef. N 9.35

**Diacetyl-monoaceton-D-fructoson-1-phenylhydrazone:** 1.5 g der Monoacetonverbindung des D-Fructoson-phenylhydrazons (0.005 Mol) wurden in

<sup>15)</sup> Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), IV Aufl. (Verlag Thieme, Stuttgart), Bd. 3/2, S. 593–794.

10 ccm Pyridin und 7.5 ccm Acetanhydrid gelöst und einen Tag stehengelassen. Das Acetyldeprav schied sich beim Eintropfen in Wasser sofort kristallin ab. Aus Methanol derbe, gelbe Prismen vom Schmp. 215–216° (ab 208° Zers.). Ausb. 1.5 g (75% d. Th.).  $[\alpha]_D^{20} : +178^\circ$  (Chloroform;  $c = 0.5$ ).

$C_{19}H_{24}O_7N_2$  (392.4) Ber. C 58.15 H 6.17 N 7.14  $CH_3CO$  21.93  
Gef. C 58.19 H 6.18 N 7.21  $CH_3CO$  22.33

Diacetyl-monooaceton-D-fructose-1-methylphenyl-2-phenyl-osazon: 2 g Diacetyl-monooaceton-D-fructoson-methylphenylhydrazone (0.005 Mol) wurden in 50 ccm Methanol mit 1 ccm Eisessig und 1 g Phenylhydrazin 3 Min. erhitzt. Beim langsamem Abkühlen schied sich das Osazonderivat in gelben, etwas grünstichigen Nadeln ab, die, aus Alkohol umkristallisiert, bei 172° schmelzen. Gesamtausb. (mit den aus der Mutterlauge mit Wasser gefällten Anteilen) 2.2 g (90% d. Th.).  $[\alpha]_D^{20} : -45^\circ \rightarrow +16^\circ$  (70 Stdn.; Pyridin;  $c = 1.0$ );  $[\alpha]_D^{20} : -49^\circ$  (Chloroform;  $c = 1.05$ ).

$C_{26}H_{32}O_8N_4$  (496.6) Ber. C 62.88 H 6.50 N 11.28 | Gef. C 62.74 H 6.70 N 11.56

Tetraacetyl-D-fructose-1-methylphenyl-2-phenyl-osazon aus Tetraacetyl-D-fructoson-methylphenylhydrazone: 4.5 g Tetraacetyl-D-fructoson-methylphenylhydrazone (0.01 Mol) und 1.1 g Phenylhydrazin (0.01 Mol) wurden in 20 ccm Methanol, 10 ccm Wasser und 1 ccm Eisessig 20 Min. gekocht. Anschließend ließ man in Wasser eintropfen und knetete den sich abscheidenden Sirup mehrfach mit frischem Wasser durch. Das sich hierbei bildende gelbe, amorphe Produkt wurde abgesaugt und über NaOH getrocknet. Ausb. 4.2 g (78% d. Th.). Nach Digerieren mit wenig Alkohol und Umkristallisieren aus Alkohol schmolzen die gelben Stäbchen bei 133°, und der Misch-Schmp. mit authent. Material ergab keine Depression.

Darstellung einer L-Rhamnosonlösung: Zu einer turbinierten Mischung von 30 ccm Wasser, 60 ccm Alkohol, 4.7 ccm konz. Salzsäure (0.06 Mol) und 6.8 g L-Rhamnose-phenylosazon (0.02 Mol) ließ man bei 35–40° innerhalb von 30 Min. 7.7 ccm 5.2 m NaNO<sub>2</sub> (0.04 Mol) tropfen und rührte noch 15 Min. weiter. Die klare, rote Lösung wurde mit 2.7 g kristallisiertem Natriumacetat (0.02 Mol) abgestumpft und der Alkohol i. Vak. entfernt. Nach mehrmaligem Ausschütteln mit Chloroform engte man die wäßrige Lösung i. Vak. zum Sirup ein. Der Sirup wurde in absol. Alkohol gelöst und vom ausgeschiedenen Kochsalz abfiltriert. Nach erneutem Einengen bis zum Sirup wurde dieser in 20 ccm absol. Alkohol gelöst und filtriert. Eine auf diese Weise bereitete L-Rhamnosonlösung wurde zu folgenden Versuchen benutzt:

Zu der aus 0.02 Mol Osazon erhaltenen Osonlösung wurden jeweils 0.02 Mol Methylphenylhydrazin (2.4 g), Diphenylhydrazin (3.7 g), Benzylphenylhydrazin (4 g) und Dibenzylhydrazin (4.2 g) hinzugesetzt. Die Lösungen blieben 24 Stdn. bei Raumtemp. stehen und wurden dann i. Vak. zum Sirup eingedampft. Die zähen Rückstände hatten in der Reihenfolge der Hydrazine dunkelbraune, dunkelrote, gelborange bzw. orangefarbene Farbe. Kristallisationsversuche blieben bisher ohne Erfolg.

Mischosazone der L-Rhamnose: Zu den in je 10 ccm Alkohol aufgenommenen sirupösen Osazonderivaten (s. o.) gab man die berechnete Menge Phenylhydrazin und einen Tropfen Eisessig. Bereits bei Zimmertemp. schieden sich die gemischten Osazone nach einigen Min. kristallin ab. Die Ausbeute betrug bei allen Verbindungen etwa 25% d. Th. (berechnet auf die eingesetzte Menge von L-Rhamnose-phenylosazon). Durch Umkristallisieren aus verd. Methanol erhielt man die reinen Verbindungen:

L-Rhamnose-1-methylphenyl-2-phenyl-osazon: Gelbe, grünstichige Nadeln vom Schmp. 176–177° (Zers.).  $[\alpha]_D^{20} : +26^\circ$  (Pyridin;  $c = 1.0$ ).

$C_{19}H_{24}O_7N_4$  (356.4) Ber. C 64.03 H 6.78 N 15.72 | Gef. C 64.54 H 6.54 N 15.94

L-Rhamnose-1-diphenyl-2-phenyl-osazon: Tiefgelbe Nadeln vom Schmp. 161° (Zers.).  $[\alpha]_D^{20} : +69^\circ$  (Pyridin;  $c = 1.0$ ).

$C_{24}H_{28}O_8N_4$  (418.5) Ber. C 68.88 H 6.26 N 13.39 | Gef. C 68.96 H 6.24 N 13.53

L-Rhamnose-1-benzylphenyl-2-phenyl-osazon: Lange, gelbe Nadeln vom Schmp. 187–188° (Zers.).  $[\alpha]_D^{20} : +79^\circ$  (Pyridin;  $c = 0.5$ ).

$C_{25}H_{30}O_8N_4$  (432.5) Ber. C 69.42 H 6.53 N 12.95 | Gef. C 69.68 H 6.79 N 12.90

*L*-Rhamnose-1-dibenzyl-2-phenyl-osazon: Schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 154° (Zers.).  $[\alpha]_D^{25} : +76^\circ$  (Pyridin;  $c = 0.5$ ).

$C_{28}H_{28}O_4N_4$  (446.5) Ber. C 69.90 H 6.77 N 12.55 Gef. C 69.57 H 6.76 N 12.85

Durch partielle Hydrolyse des *L*-Rhamnose-1-benzylphenyl-2-phenyl-osazons mit Nitrit und Salzsäure unter den üblichen Bedingungen wurde ein Sirup erhalten, der mit *p*-Sulfonamido-phenylhydrazin in etwa 15-proz. Ausbeute das *L*-Rhamnose-1-benzylphenyl-2-[*p*-sulfonamido-phenyl]-osazon [in gelben verfilzten Nadeln vom Schmp. 182° (Zers.) lieferte.  $[\alpha]_D^{25} : +98^\circ$  (Pyridin;  $c = 0.5$ ).

$C_{25}H_{28}O_6N_6S$  (511.6) Ber. C 58.69 H 5.71 N 13.69 Gef. C 58.51 H 5.95 N 13.56

3,6-Anhydro-*D*-psicoson-1-methylphenylhydrazon (V): Zu 7.1 g IV (0.02 Mol) in 70 ccm Alkohol, 35 ccm Wasser und 3.2 ccm konz. Salzsäure (0.04 Mol) ließ man unter Turbinieren bei einer Temperatur von 40–45° 3.9 ccm 5.2 m  $NaNO_2$  (0.02 Mol) im Laufe von 30 Min. zutropfen und rührte anschließend noch 15 Min. weiter. Alsdann waren 4.6 g Anhydroosazon in Lösung gegangen, 2.5 g wurden unverändert zurückgewonnen. Das mit Natriumacetat abgestumpfte Filtrat wurde i. Vak. vom Alkohol befreit, wobei 1.5 g des Osonderivates bereits kristallisierten. Man saugte ab, wusch mehrfach mit Äther und kristallisierte aus Methanol bis zum Schmp. von 139° um. Aus der Mutterlauge schied sich beim weiteren Einengen noch eine geringe Menge der Substanz aus. Gesamtausbeute 1.8 g (44% d. Th.) (berechnet auf das umgesetzte Anhydroosazon). V ist leicht löslich in warmem Alkohol, heißem Methanol und Benzol, mäßig löslich in Chloroform, Aceton und heißem Wasser, schwer löslich in Äther. Aus diesen Lösungsmitteln kristallisiert die Substanz in wattig verfilzten, langen, farblosen Nadeln.  $[\alpha]_D^{25} : +6^\circ$  (Pyridin;  $c = 1.0$ ).

$C_{13}H_{18}O_4N_2$  (264.3) Ber. C 59.08 H 6.10 N 10.65 Gef. C 58.99 H 5.93 N 10.67

Diacetat von V: Die Lösung von 1.9 g V in 12 ccm Pyridin und 8 ccm Acetanhydrid ließ man nach 48 Stdn. in kaltes Wasser eintropfen und knetete den sich abscheidenden braunen Sirup mit Wasser und Petroläther durch. Beim Anreiben mit Methanol kristallisierte die Substanz. Aus verd. Methanol farblose, rechteckige Blättchen vom Schmp. 72°. Ausb. 2.3 g (92% d. Th.).  $[\alpha]_D^{25} : +224^\circ$  (Chloroform;  $c = 0.5$ ).

$C_{17}H_{20}O_6N_2$  (348.4) Ber. N 8.04 Gef. N 8.21

Monoacetonverbindung von V: 1.3 g V (0.005 Mol) wurden mit 2 g wasserfr. Kupfersulfat in 40 ccm trockenem Aceton 12 Stdn. bei Raumtemp. geschüttelt. Vom Kupfersulfat wurde abfiltriert und das Aceton nach Zugabe von 10 ccm Wasser i. Vak. entfernt, wobei Kristallisation eintrat. Aus Methanol/Wasser (3:1) verfilzte, farblose Nadeln vom Schmp. 100–101°. Ausb. 0.9 g (75% d. Th.).  $[\alpha]_D^{25} : -91^\circ$  (Pyridin;  $c = 0.5$ ).

$C_{16}H_{20}O_4N_2$  (304.3) Ber. N 9.21 Gef. N 9.26

2-Oxim von V: 2.6 g V (0.01 Mol) wurden in 50 ccm Wasser mit 1 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 2 g Natriumacetat 15 Min. erhitzt. Nach 10 Min. begann bereits die Abscheidung des Oxims aus der heißen Lösung. Die scharf abgesaugte Verbindung erwies sich als leicht löslich in Aceton, Methanol und Alkohol, schwer löslich in Wasser, Äther und Chloroform und wurde deshalb mehrfach mit Chloroform gewaschen. Ausb. 2.2 g (79% d. Th.). Aus verd. Methanol farblose Stäbchen vom Schmp. 187° (Zers.).  $[\alpha]_D^{25} : -93^\circ$  (Pyridin;  $c = 1.0$ ).

$C_{13}H_{17}O_4N_3$  (279.3) Ber. N 15.05 Gef. N 15.11

2-Oxim-triacetat von V: 1.4 g des vorstehenden Oxims, gelöst in 10 ccm Pyridin und 7 ccm Acetanhydrid, wurden nach 24 stdg. Stehenlassen in Wasser gegossen, wobei sich die Acetylverbindung sofort kristallin abschied. Ausb. 1.6 g (80% d. Th.). Aus Methanol farblose Säulen, die bei 126° schmelzen.  $[\alpha]_D^{25} : -40^\circ$  (Chloroform;  $c = 0.95$ ).

$C_{19}H_{28}O_7N_3$  (405.4) Ber. N 10.37 Gef. N 10.50

Kondensation von V und I in neutraler Lösung mit Phenylhydrazin: Je 0.005 Mol der beiden Osonhydrazone wurden in je 30 ccm reinem Wasser, dem eine Spur Natriumhydrogencarbonat zugesetzt war, und 5 ccm Alkohol suspendiert und in einem Wasserbad auf 70° erwärmt. Zu den Lösungen wurden jeweils 0.6 g Phenyl-

hydrazin gegeben. Die Abscheidung der gemischten Osazone begann bei I nach etwa 8 Min., bei V nach etwa 10 Min. Nun wurde noch kurze Zeit gekocht. Beim Erkalten kristallisierten die beiden Mischosazonen aus. Von IV ließen sich 1.2 g vom Schmp. 161° isolieren (65% d. Th.). Die Ausbeute an Mischosazon A vom Schmp. 184° betrug 0.4 g (22% d. Th.). Aus der Mutterlauge des Mischosazons A schieden sich allmählich noch 0.7 g unumgesetztes Osonhydrazon aus. Nach dem Umkristallisieren aus 70-proz. Alkohol schmolz IV bei 174°, das Mischosazon A bei 188–189°. Die Misch-Schmelzpunkte mit authent. Material waren ohne wesentliche Depressionen.

**3.6-Anhydro-d-psicose-phenylosotriazol** (aus 3.6-Anhydro-d-psicose-1-methyl-phenyl-2-phenyl-osazon (IV) des vorhergehenden Versuches): Zu einer Suspension von 3 g IV in 45 ccm Methanol wurde eine Lösung von 4 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in 25 ccm Wasser gegeben und auf dem Wasserbad erhitzt. Das Anhydro-osazon ging schnell mit dunkelroter Farbe in Lösung. Nach etwa 5 Min. färbte sich das Reaktionsgemisch braun und später grünlichbraun. Der kupferhaltige Niederschlag wurde nach 15 Min. abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde mehrfach mit Äther extrahiert und die vereinigten Ätherauszüge nach dem Trocknen mit Natriumsulfat i. Vak. eingengt. Der rotbraune Sirup kristallisierte beim Anreiben mit Petroläther. Aus Benzol farblose Stäbchen vom Schmp. 89°.  $[\alpha]_D^{25} = -43^\circ$  (Chloroform;  $c = 0.5$ ).

**3.6-Anhydro-d-psicosonlösung:** 6.8 g III (0.02 Mol) wurden in 40 ccm Wasser, 80 ccm Alkohol und 4.7 ccm konz. Salzsäure (0.06 Mol) suspendiert und unter Turbinieren bei 40° innerhalb von 45 Min. mit 7.7 ccm 5.2 m  $\text{NaNO}_3$  (0.04 Mol) versetzt. Nach 15 Min. weiteren Röhrens wurde der Alkohol unter verminderter Druck abdestilliert, die saure, wäßrige Lösung mehrfach mit Chloroform ausgeschüttelt und dann filtriert. Beim Abstumpfen der überschüss. Säure mit Natriumacetat trat Isonitrilgeruch und eine Trübung der vorher klaren Lösung auf. Deshalb wurde auf eine Abpufferung verzichtet und die saure Lösung zu weiteren Versuchen direkt verwendet.

**3.6-Anhydro-d-psicose-[p-sulfonamido-phenyl]-osazon:** Die aus 0.01 Mol 3.6-Anhydro-d-psicose-phenylosazon (III) bereitete wäßr. Anhydroosonlösung wurde bei Zimmertemp. mit 0.01 Mol p-Sulfonamido-phenylhydrazin-hydrochlorid und 0.02 Mol krist. Natriumacetat 20 Min. geschüttelt. Danach wurde 10 Min. gekocht. Das beim Abkühlen amorph abgeschiedene Anhydroosazon wurde abgesaugt und getrocknet. Ausb. 2.2 g (22% d. Th.). Aus 75-proz. Alkohol schwach gelbe, feine Nadeln vom Schmp. 242° (Zers.).  $[\alpha]_D^{25} = -124^\circ$  (Pyridin;  $c = 0.5$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2$  (498.5) Ber. C 43.36 H 4.45 N 16.86 Gef. C 43.20 H 4.45 N 16.81

**3.6-Anhydro-d-psicose-benzylphenyl-phenyl-osazon:** Eine aus 0.02 Mol 3.6-Anhydro-d-psicose-phenylosazon (III) hergestellte, gereinigte Anhydroosonlösung wurde bei Zimmertemp. mit 0.02 Mol Benzylphenylhydrazin und 0.02 Mol Natriumacetat 15 Min. geschüttelt und kurz aufgekocht. Über Nacht wurde auf Eis gestellt und am nächsten Tage ohne Erfolg versucht, den entstandenen Sirup zur Kristallisation zu bringen. Der in Methanol gelöste Sirup schied auf Zusatz der berechneten Menge Phenylhydrazin und 2 Tropfen Eisessig nach kurzer Zeit eine gelbe Substanz ab, die aus Alkohol/Wasser und Essigester mehrfach umkristallisiert wurde. Ausb. 1.8 g (20% d. Th.). Schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 207° (Zers.).  $[\alpha]_D^{25} = -232^\circ$  (Pyridin;  $c = 0.25$ ).

$\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_3\text{N}_4$  (430.5) Ber. C 69.75 H 6.09 N 13.02 Gef. C 69.57 H 5.90 N 13.09

**3.6-Anhydro-d-psicose-phenyl-[p-sulfonamido-phenyl]-osazon:** 0.01 Mol III wurde in 40 ccm Alkohol und 25 ccm Wasser mit 0.02 Mol Salzsäure und dann unter Turbinieren innerhalb von 20 Min. bei 45° mit 0.01 Mol Natriumnitritlösung versetzt. Dann wurde filtriert und der Alkohol i. Vak. entfernt. Es gelang nicht, den zurückbleibenden wasserunlöslichen Sirup kristallin zu erhalten. Deshalb wurde knapp 0.01 Mol p-Sulfonamido-phenylhydrazin, gelöst in 5 ccm Alkohol, und 0.5 ccm Eisessig mit dem sirupösen Produkt bei Raumtemp. 30 Min. geschüttelt. Auf Zugabe von Wasser schieden sich braune Harze ab, die man mehrfach mit frischem Wasser und anschließend mit Petroläther und Chloroform verrieb. Sodann wurde die nunmehr bräunlichgelbe, zähe

Masse mit wenig Methanol übergossen und bei 0° aufbewahrt. Am nächsten Tag hatten sich etwa 0.5 g einer gelben, amorphen Substanz ausgeschieden (etwa 12% d. Th.). Aus Methanol über Tierkohle tiefgelbe Nadeln vom Schmp. 223° (Zers.).  $[\alpha]_D^{10} : -158^\circ$  (Pyridin;  $c = 1.0$ ).

$C_{18}H_{21}O_5N_5S$  (419.5) Ber. C 51.54 H 5.05 N 16.70 Gef. C 51.39 H 5.04 N 16.60

Bromverbindung von V: 1.3 g V wurden in 20 ccm Wasser und 5 ccm Alkohol in der Wärme gelöst und schnell abgekühlt. In die übersättigte Lösung wurden Bromdämpfe eingeleitet, bis der Kolbeninhalt zu einer roten Gallerte erstarrte. Eine Probe, mit Alkohol verrieben, kristallisierte nach kurzer Zeit zu feinen, schwach gelben Nadeln, die der Hauptmenge zugesetzt werden. Nach 2stdg. Durchkneten der Substanz konnte sie abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert werden. Schmp. 172° (Zers.). Ausb. 0.2 g. Die Verbindung ist nur begrenzt haltbar und noch nicht völlig analysenrein erhalten worden. Mit Silbernitrat und verd. Salpetersäure erhält man erst oberhalb von 40° eine Fällung von Silberbromid.

Dibromverbindung von I: Diese Verbindung wurde analog der vorher beschriebenen Substanz dargestellt und in rosa schimmernden Nadeln erhalten. Sie wurde mehrfach mit Methanol und Äther digeriert und scharf abgesaugt. Ausb. 18% d. Th., Schmp. 104° (Zers.).

Die Verbindung ist in der Kälte schwer löslich in Methanol, Alkohol, Aceton, Chloroform und Wasser. In Lösung zersetzt sie sich oberhalb von 40°.

$C_{18}H_{18}O_5N_2Br_2$  (442.1), berechnet auf eine Brom-Addition

Ber. C 35.31 H 4.10 N 6.34 Br 36.15 Gef. C 35.18 H 3.63 N 6.48 Br 35.43

$C_{18}H_{16}O_5N_2Br_2$  (440.1), berechnet für eine Substitution

Ber. C 35.48 H 3.67 N 6.37 Br 36.32

Löste man dagegen die Dibromverbindung von I in Pyridin und versetzte tropfenweise mit Wasser, so resultierte eine orangefarbene Substanz, die abgesaugt und aus Benzol umkristallisiert wurde. Die gleiche Verbindung wurde erhalten, als die Lösung des Dibromproduktes in Pyridin mit Amylalkohol versetzt und eingedunstet wurde. Es schieden sich rotorange Stäbchen ab, die in Alkohol wenig löslich sind. Umkristallisiert aus Benzol Alkohol ergibt sich ein Schmp. von 182–183° (Zers.).

Die Analysenwerte dieses Stoffes ergänzen sich ohne Sauerstoff zu 100%. Das bedeutet, daß eine weitgehende Veränderung des Zuckermoleküls stattgefunden hat. Die Elementaranalyse ergab

C 46.18, 45.95 H 3.36, 3.10 N 13.46, 13.68 Br 36.26

#### Absorptionsmaxima in $\mu$ mit molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten

Verbindung	$\lambda_{\text{max}}$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\lambda'_{\text{max}}$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\lambda''_{\text{max}}$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$
D-Fructoson-methylphenylhydrazone (neutral) .....	340	20.16			235	12.93
D-Fructoson-methylphenylhydrazone (sauer) .....	338	17.08	275	11.06	234	14.59
D-Fructoson-methylphenylhydrazone (alkalisch) .....			291	6.75	241	7.16
3,6-Anhydro-D-psicoson-methylphenylhydrazone .....	340	19.81			236	12.25
D-Fructoson-phenylhydrazone .....	355	21.87	290	3.65	238	12.93
Methylglyoxal- $\omega$ -phenylhydrazone ...	349	21.49	297	4.63	238	11.42

\*) Messung von J. Hires, Szeged.

Die Ultraviolett-Absorptionsspektren wurden mit einem Beckman-Quarz-Spektrophotometer, Modell DU, aufgenommen. Die Ablesung erfolgte an der Extink-

tionsskala (Skalenteile  $\times 1000$ ). Es wurden 1-cm-Küvetten, Wasserstoff- und Wolfram-lampe verwendet. Alle Substanzen wurden in 96-proz. Alkohol gemessen. Die Konzentrationen betrugen

D-Fructoson-1-methylphenylhydrazon (I) ....	9.3 mg/l
(gemessen in neutralem Alkohol)	
D-Fructoson-1-methylphenylhydrazon (I) ....	12.0 mg/l (Alkohol + 1% 1 <i>n</i> HCl)
(gemessen in saurem Alkohol)	
D-Fructoson-1-methylphenylhydrazon (I) ....	11.0 mg/l (Alkohol + 1% 1 <i>n</i> NaOH)
(gemessen in alkalischem Alkohol)	
3,6-Anhydro-D-psicoson-1-methylphenylhydr- azon (V) .....	9.9 mg/l
D-Fructoson-1-phenylhydrazon .....	10.0 mg/l
Methylglyoxal- $\omega$ -phenylhydrazon (VI) .....	12.0 mg/l

#### 429. Dietrich Jerchel, Hans Fischer und Klaus Thomas\*: Synthesen mit Pyridyl-pyridinium-halogeniden: Einführung von Halogen, der Thiol- und Thioäthergruppe in die 4-Stellung des Pyridinkerns

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz und dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg]

(Eingegangen am 17. Oktober 1956)

Mit Phosphorpentahalogeniden gelingt es, aus *N*-Pyridyl-(4)-pyridiniumsalzen bequem 4-Chlor- und 4-Brom-pyridin zu gewinnen. Die Umsetzung der genannten Salze mit  $H_2S$  führt zu 4-Mercapto-pyridin, mit  $H_2Se$  zu Dipyridyl-(4,4')-selenid und -diselenid. Durch Umsetzung mit Thiophenolen erhält man in guter Ausbeute aromatische Thioäther. Führt man die Reaktion mit einem Gemisch von  $H_2S$  und Alkylhalogenid durch, so lassen sich auch aliphatische Thioäther gewinnen. Die Darstellung von Phenoläthern aus quartären Pyridiniumverbindungen wurde verbessert und zur Gewinnung noch unbekannter, durch Halogen, Nitro- und Aminogruppen substituierter Phenoläther benutzt.

Nitrierung, Sulfurierung und Halogenierung führen bekanntlich nicht zur Einführung elektrophiler Substituenten in die 4-Stellung des Pyridinkernes. Der Pyridinstickstoff ist einem positivierenden Substituenten im Benzolkern gleichzusetzen; er bewirkt neben allgemeiner Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit eine Desaktivierung der 2- und 4-Stellung im Ring. Es kommt daher bei den genannten Reaktionen zur Substitution in 3-Stellung. Eine Nitrierung in der 4-Stellung gelingt nur dann, wenn man durch *N*-Oxyd-Bildung den positivierenden Einfluß des Stickstoffs auf diese Stellung ausschaltet<sup>1)</sup>. Zu 4-substituiertem Pyridin kann man ferner über *N*-Pyridyl-(4)-pyridiniumsalze kommen, in denen je nach den Reaktionsbedingungen der quartäre Pyridinring entweder aufgespalten oder ersetzt wird. Auf dem ersten Weg wurden Derivate des Glutacon-dialdehyds und 4-Amino-pyridin dargestellt; die zweitgenannte Reaktion wird insbesondere zur Synthese von

\* ) Teil der Promotionsarbeit K. Thomas, Mainz D 77.

<sup>1)</sup> E. Ochiai, J. org. Chemistry 18, 534 [1953].