

## GÜNTER HENSEKE\*) und MARIA WINTER

Über Osonhydrazone, XII<sup>1)</sup>Über Osonhydrazone und ihre Umsetzung  
zu Osazonformazanen und Osazonformazanen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald

(Eingegangen am 17. Juli 1959)

Es werden Osonhydrazone beschrieben, die durch partielle Hydrolyse geeigneter Osazone oder aus den Osonlösungen der D-Fructose, D-Galaktose und L-Sorbose mit primären Arylhydrazinen erhalten wurden. Ihre Umsetzung mit den Diazoniumsalzen aromatischer Amine führt zu Osazonformazanen, die sich mit aromatischen und aliphatischen Hydrazinen in hoher Ausbeute zu Osazonformazanen kondensieren.

## OSONHYDRAZONE

Das bereits von E. FISCHER<sup>2)</sup> als Zwischenprodukt der Osazonbildung formulierte D-Fructoson-1-phenylhydrazon (I ae) wurde erstmalig von G. HENSEKE und M. WINTER<sup>3)</sup> bei der partiellen Hydrolyse des Phenylsazonen erhalten. Seitdem hat sich diese Verbindung für die Klärung theoretischer Fragen in der Zuckerchemie in verschiede-

Tab. 1. Osonhydrazone

Verbindung	Schmp. °C (Zers.)	$[\alpha]_D^{20}$ (c = 1.0, in Pyridin)	Ausb. in % d. Th.	Kristallform	Formel (Mol.-Gew.)	Analysen- werte Ber.	Gef.
D-Fructoson-1- [p-tolylhydrazon] (I be)	174	-348°	30	gelbe Nadeln	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (282.3)	C 55.31 H 6.42 N 9.93	55.52 6.34 10.33
D-Fructoson-1-[p-ami- nosulfonyl-phenyl- hydrazon] (I ce)	190	-240°	12	schwach gelbe Nadeln	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> S (347.3)	C 41.49 H 4.93 N 12.10	41.43 4.98 12.01
D-Fructoson-1- [p-biphenyl- hydrazon] (I de)	190	-350°	18	mikrokristalli- nes orangefar- benes Pulver	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (344.4)	C 62.78 H 5.85 N 8.14	62.85 5.55 8.07
D-Galaktoson-1- [p-tolylhydrazon] (I bf)	146	+58°	25	gelbe Nadeln	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (282.3)	C 55.31 H 6.42 N 9.93	55.39 6.29 10.13
L-Sorboson-1-[p-tolyl- hydrazon] (I bg)	117	-313°	17	gelbe Nadeln	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (282.3)	N 9.93	10.03

\*) Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie der Bergakademie Freiberg/Sachs., Leipziger Straße, Clemens-Winkler-Bau.

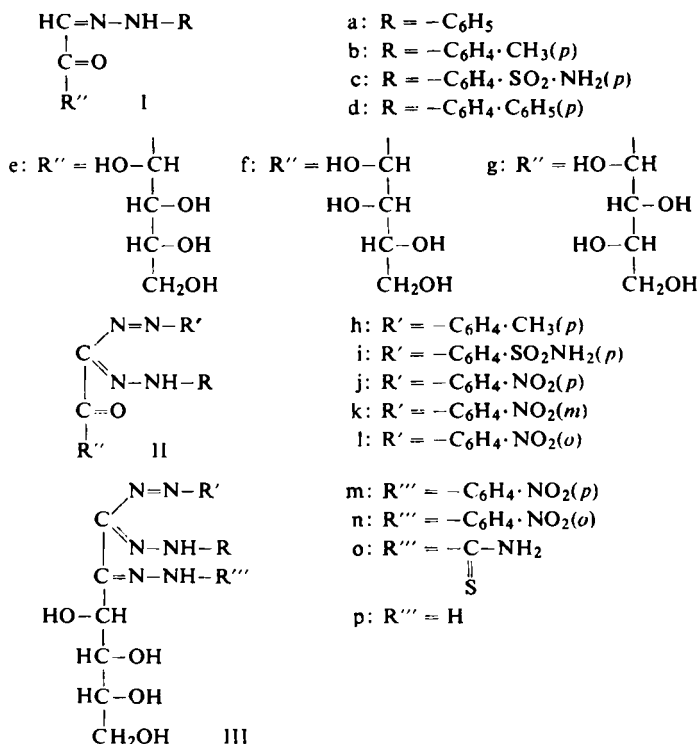
<sup>1)</sup> XI. Mitteil.: G. HENSEKE und E. BROSE, Chem. Ber. **91**, 2273 [1958].

<sup>2)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 881 [1887]; **23**, 2118 [1890].

<sup>3)</sup> Chem. Ber. **89**, 956 [1956].

nen Arbeitskreisen<sup>4)</sup> als nützlich erwiesen und in jüngster Zeit auch für die Synthese bisher nicht beschriebener Pyrazolonabkömmlinge Bedeutung erlangt<sup>5)</sup>. Es erschien uns deshalb lohnend, weitere Osazonhydrazone von Monosacchariden mit verschiedenen primären Arylhydrazinen darzustellen. Die Synthese erfolgte nach den bereits früher beschriebenen Methoden<sup>3)</sup>. Über die Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen unterrichtet Tab. 1.

Bei allen bisher bekannten Osazonhydrazonen haftet der Hydrazinrest mit Sicherheit am C-Atom 1 der Zuckerkette<sup>3,4,6)</sup>. Für die  $\alpha$ -N-substituierten Osazonhydrazone ist überdies eine offenkettige Struktur wahrscheinlich gemacht worden<sup>7)</sup>. Um einen Ein-



blick in die Struktur der Osazonhydrazone mit primären Hydrazinresten zu erhalten, haben wir die UV-Spektren dieser Verbindungen (Abbild. 1 und Tab. 4a) aufgenommen und sie mit denjenigen der Monohydrazone einfacher aliphatischer Dicarbonylverbindungen (Abbild. 2 und Tab. 4b) verglichen.

Die nahezu übereinstimmende Lage der Maxima beider Verbindungstypen weist darauf hin, daß sie das gleiche chromophore System der Doppelbindungen enthalten.

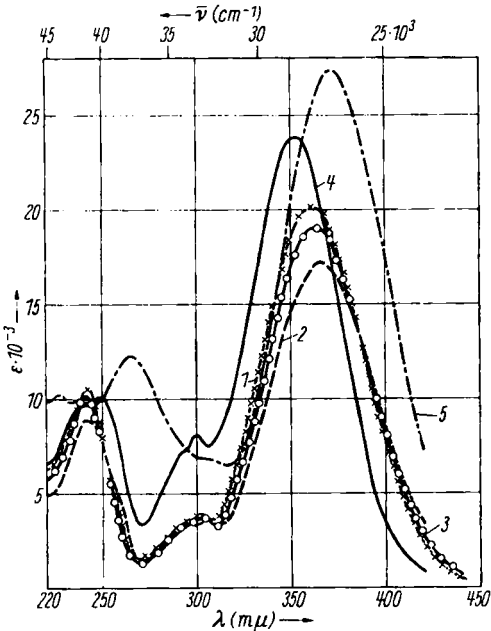
<sup>4)</sup> F. WEYGAND, H. GRISEBACH, K.-D. KIRCHNER und M. HASELHORST, Chem. Ber. **88**, 487 [1955]; vgl. F. WEYGAND, H. SIMON und J. F. KLEBE, Chem. Ber. **91**, 1572 [1958]; L. MEISTER und A. MAJOR, J. chem. Soc. [London] **1956**, 3227.

<sup>5)</sup> G. HENSEKE, U. MÜLLER, H. ENGELMANN und I. DEMUTH, Angew. Chem. **71**, 70 [1959].

<sup>6)</sup> G. HENSEKE und H. HANTSCH, Chem. Ber. **87**, 477 [1954].

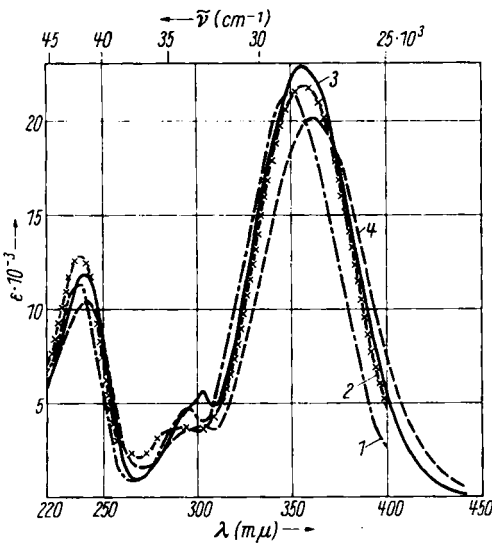
<sup>7)</sup> G. HENSEKE und G. BADICKE, Chem. Ber. **89**, 2910 [1956].

Man kann deshalb auch bei den hier genannten Osonhydrazonen cyclische Formen ausschließen. Zweifellos ist aber die Formel I noch nicht der richtige Ausdruck für die



Abbild. 1. UV-Spektren\*) von  
 D-Fructoson-1-[p-tolyhydrazon] (1)  
 D-Galaktoson-1-[p-tolyhydrazon] (2)  
 L-Sorbose-1-[p-tolyhydrazon] (3)  
 D-Fructoson-1-[p-aminosulfonyl-  
 phenylhydrazon] (4)  
 D-Fructoson-1-[p-biphenyl-  
 hydrazon] (5)

\*) Alle in dieser Arbeit aufgeführten UV-Spektren wurden in 96-proz. Äthanol gemessen.



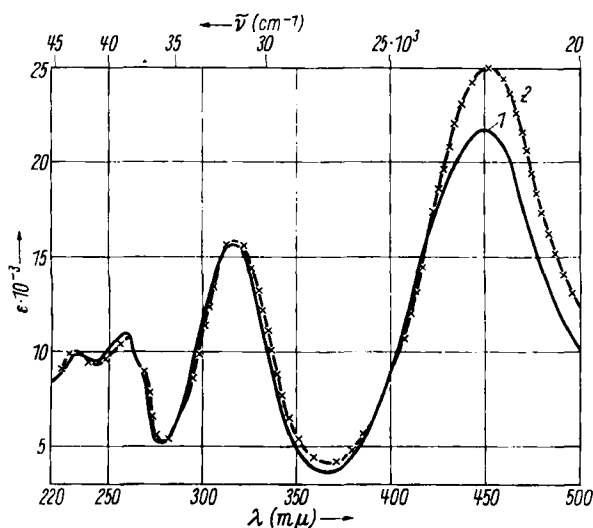
Abbild. 2. UV-Spektren von  
 Methylglyoxal-1-  
 phenylhydrazon (1)  
 D-Fructoson-1-  
 phenylhydrazon (2)  
 Methylglyoxal-1-  
 [p-tolyhydrazon] (3)  
 D-Fructoson-1-  
 [p-tolyhydrazon] (4)

Feinstruktur der Osonhydrazone, denn im IR-Spektrum tritt die Carbonylbande nicht charakteristisch in Erscheinung. Darüber wird in anderem Zusammenhang ausführlich berichtet werden.

## OSONFORMAZANE

Osonhydrazone primärer Hydrazine lassen sich wie einfache Zuckerhydrazone<sup>8)</sup> mit diazotierten aromatischen Aminen zu Formazanen umsetzen<sup>3)</sup>. Da nur echte *al*-Derivate der Zucker dieser Reaktion zugänglich sind<sup>9)</sup>, erlaubt diese Reaktion zugleich Aussagen über die Konstitution der verwendeten Hydrazone.

Alle in Tab. 1 beschriebenen Osonhydrazone mit Ausnahme des D-Fructoson-1-[biphenyl]hydrazons] (I de) bilden gut kristallisierte Osonformazane, deren Eigenschaften in Tab. 2 beschrieben sind. Dieses experimentelle Ergebnis ist eine weitere Stütze für die aus den UV-Spektren der Osonhydrazone abgeleitete offenkettige Struktur. Vergleicht man die UV-Absorption der Osonformazane mit der einfacher Phenyl-osazone (Tab. 5a), so zeigt sich, daß beide Verbindungsklassen in den ersten beiden Maxima überraschend gut übereinstimmen, während das Hauptmaximum bei den Osonformazanen stark zum langwelligen Teil hin verschoben ist (Abbild. 3 und 4; Tab. 5c).



Abbild. 3. UV-Spektren von  
D-Fructoson-*N,N'*-di-  
[*p*-tolyl]-formazan (1)  
D-Galaktoson-*N,N'*-di-  
[*p*-tolyl]-formazan (2)

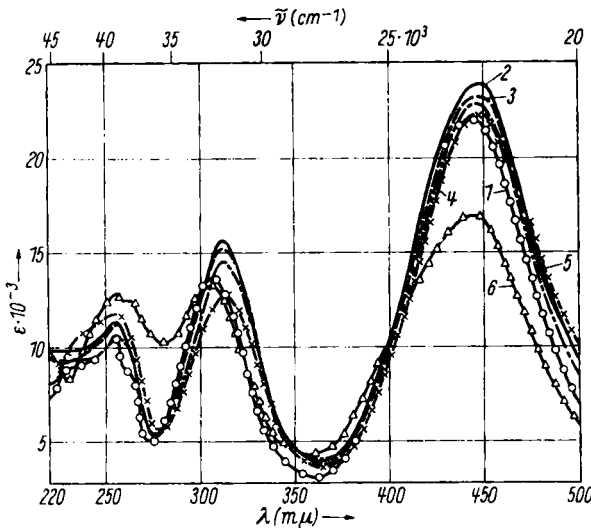
Sie gleichen formal den Farbsalzen der Ketazin-bis-hydrazone<sup>10)</sup> (Tab. 5b), deren fargebendes Proton ebenfalls keinem bestimmten Stickstoffatom zugeordnet werden kann. Allerdings handelt es sich bei den Osonformazanen um neutrale Stoffe, bei den Farbsalzen der Ketazin-bis-hydrazone dagegen um ionische Verbindungen mit Ladungsresonanz. Die verschiedenartige Konfiguration der Zuckerreste hat bei den Osonformazanen wie bei den Osazonen (Tab. 5a) und deren *O*-Derivaten keinen merklichen Einfluß auf die UV-Absorption (Abbild. 3 und 4). Wesentlich stärker macht sich der Einfluß *o*-, *m*- oder *p*-ständiger Nitrogruppen bemerkbar (Abbild. 5). Die Ausbeuten bei der Synthese der Osonformazane wechseln stark. Sie sind am höchsten, wenn so-

<sup>8)</sup> L. MESTER und A. MAJOR, J. Amer. chem. Soc. **77**, 4297 [1955].

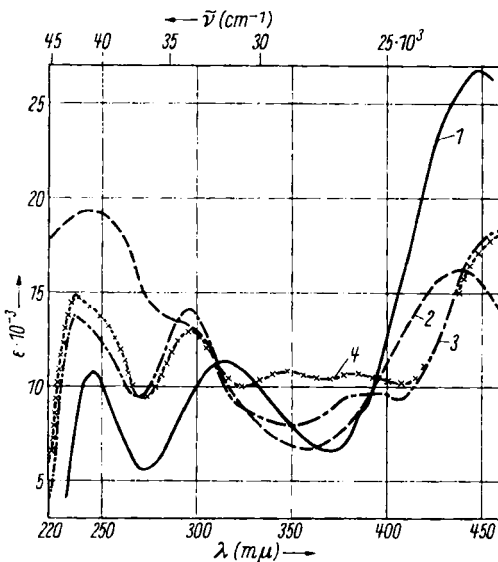
<sup>9)</sup> G. ZEMPLÉN und L. MESTER, Acta chim. Acad. Sci. hung. **2**, 9 [1952].

<sup>10)</sup> G. HENSEKE und H.-J. BINTE, Liebigs Ann. Chem. **612**, 205 [1958]; Chem. Ber. **88**, 1167 [1955].

wohl die Hydrazonekomponenten als auch das verwendete Diazoniumsalz in *p*-Stellung des Arylkerns einen Substituenten mit  $-E$ -Effekt enthalten<sup>11)</sup>.



Abbild. 4. UV-Spektren von  
 D-Fructoson-*N,N'*-diphenylformazan (1)  
 D-Fructoson-*N*-phenyl-*N'*-[*p*-tolyl]-formazan (2)  
 D-Fructoson-*N*-[*p*-tolyl]-*N'*-phenyl-formazan, identisch mit (2) (3)  
 D-Galaktoson-*N*-phenyl-*N'*-[*p*-tolyl]-formazan (4)  
 L-Sorbose-*N*-phenyl-*N'*-[*p*-tolyl]-formazan (5)  
 D-Fructoson-*N*-phenyl-*N'*-[*p*-aminosulfonyl-phenyl]-formazan (6)



Abbild. 5. UV-Spektren von  
 D-Fructoson-*N*-[*p*-nitro-phenyl]-*N'*-phenyl-formazan (1)  
 D-Fructoson-*N*-[*m*-nitro-phenyl]-*N'*-phenyl-formazan (2)  
 D-Fructoson-*N*-[*o*-nitro-phenyl]-*N'*-phenyl-formazan (3)  
 D-Fructoson-*N*-[*o*-nitro-phenyl]-*N'*-[*p*-tolyl]-formazan (4)

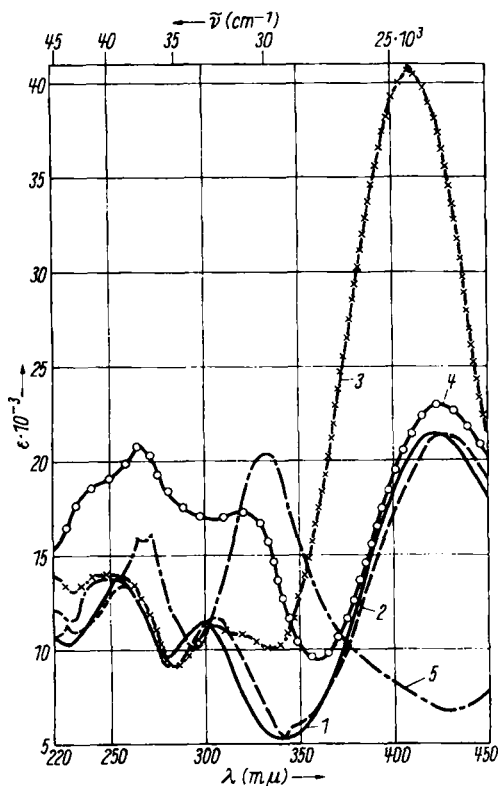
#### OSAZONFORMAZANE

Die Osazonformazane kondensieren mit aliphatischen und aromatischen Hydrazinen zu Osazonformazanen. Gegenüber dem bereits bekannten Verfahren<sup>12)</sup> bietet diese

<sup>11)</sup> Vgl. hierzu A. W. NINEHAM, Chem. Reviews **55**, 355 [1955]; H. HAUPTMANN und A. C. DE M. PÉRISSE, Chem. Ber. **89**, 1081 [1956]; Experientia [Basel] **10**, 60 [1954].

<sup>12)</sup> L. MESTER und A. MAJOR, J. Amer. chem. Soc. **77**, 4301 [1955].

Methode den Vorteil, daß man auch gemischte Osazonformazane darstellen kann. Die auf diesem Weg gewonnenen Verbindungen sind in Tab. 3 beschrieben (Abbild. 6).



Abbild. 6. UV-Spektren von  
 D-Fructoson-*N,N'*-diphenyl-  
 formazan-2-hydrazon (1)  
 D-Fructoson-*N*-phenyl-*N'*-  
 [*p*-tolyl]-formazan-2-hydrazon (2)  
 D-Fructoson-*N,N'*-diphenyl-  
 formazan-2-[*p*-nitro-phenyl-  
 hydrazon] (3)  
 D-Fructoson-*N,N'*-diphenyl-  
 formazan-2-[*o*-nitro-phenyl-  
 hydrazon] (4)  
 D-Fructoson-*N,N'*-diphenyl-  
 formazan-2-thiosemicarbazon (5)

Da es bisher nicht gelang, die Osonhydrazone primärer Hydrazine analog den *N*-substituierten Osonhydrazonen mit Hydrazinhydrat zu Oson-1-arylhydrazon-2-hydrazonen umzusetzen, verdienen das D-Fructoson-*N,N'*-diphenylformazan-2-hydrazon (III,  $R=R'=a$ ,  $R'''=p$ ) und das D-Fructoson-*N*-phenyl-*N'*-[*p*-tolyl]-formazan-2-hydrazon (III,  $R=a$ ,  $R'=h$ ,  $R'''=p$ ) besonderes Interesse<sup>10)</sup>. Ein Vergleich der UV-Spektren der Osonformazane (Tab. 5c) und der Osazonformazane (Tab. 5d) zeigt, daß letztere erheblich kürzerwellig absorbieren. Man kann daraus folgern, daß in den Osazonformazanen das chromophore Formazansystem nicht mehr ungestört zur Geltung kommt. Dafür tritt vielmehr die mesomeriefähige konjugierte Gruppierung des Osazons in Erscheinung<sup>13)</sup>.

Bemerkenswert ist schließlich die Synthese des D-Fructoson-*N,N'*-diphenylformazan-2-thiosemicarbazons (III,  $R=R'=a$ ,  $R'''=o$ ), das wir aus dem D-Fructoson-1-phenylhydrazon-2-thiosemicarbazon<sup>3)</sup> dargestellt haben. Während Osazone normalerweise nur unter Zusatz von Alkali zu Osazonformazanen reagieren<sup>12)</sup>, gelingt bei dem genannten aromatisch-aliphatischen Mischosazon die Umsetzung zum Formazan schon in Pyridin bei Gegenwart von Natriumacetat.

<sup>13)</sup> G. HENSEKE und H.-J. BINTE, *Chimia* [Zürich] **12**, 103 [1958].

Tab. 2. Osonformazane

Verbindung	Schmp. °C (Zers.)	Ausb. in % d. Th.	Kristall- form	Formel (Mol.-Gew.)	Analysen- werte Ber. Gef.
D-Fructoson- <i>N</i> -phenyl- <i>N'</i> - [ <i>p</i> -tolyl]-formazan (II ahe)	187	48	rote Nadeln	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> (386.4)	C 59.06 59.00 H 5.74 5.70 N 14.50 14.53
D-Galaktoson- <i>N</i> -phenyl- <i>N'</i> - [ <i>p</i> -tolyl]-formazan (II ahf)	174	45	hellrote Nadeln	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> (386.4)	C 59.06 59.15 H 5.74 5.93 N 14.50 14.65
L-Sorboseon- <i>N</i> -phenyl- <i>N'</i> - [ <i>p</i> -tolyl]-formazan (II ahg)	164	34	hellrote Nadeln	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> (386.4)	C 59.06 59.23 H 5.74 5.81 N 14.50 14.71
D-Fructoson- <i>N</i> -phenyl- <i>N'</i> - [ <i>p</i> -aminosulfonyl-phenyl]- formazan (II aie)	197	30	rotbraune Nadeln	C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> O <sub>7</sub> S (451.4)	C 47.89 47.79 H 4.69 4.80 N 15.51 15.63
D-Fructoson- <i>N</i> . <i>N'</i> -di- [ <i>p</i> -tolyl]-formazan (II bhe)	182	52	hellrote Nadeln	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> (400.4)	C 59.99 59.83 H 6.04 6.02 N 13.99 13.97
D-Galaktoson- <i>N</i> . <i>N'</i> -di- [ <i>p</i> -tolyl]-formazan (II bhf)	192	62	hellrote Nadeln	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> (400.4)	C 59.99 60.20 H 6.04 6.27 N 13.99 14.08
D-Fructoson- <i>N</i> -[ <i>p</i> -nitro- phenyl]- <i>N'</i> -phenyl- formazan (II aje)	192	45	rote Nadeln	C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O <sub>7</sub> (417.4)	C 51.80 51.68 H 4.59 4.49 N 16.78 16.88
D-Fructoson- <i>N</i> - [ <i>m</i> -nitro-phenyl]- <i>N'</i> - phenyl-formazan (II ake)	163	48	rotes amorphes Pulver	C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O <sub>7</sub> (417.4)	C 51.80 51.52 H 4.59 4.75
D-Fructoson- <i>N</i> - [ <i>o</i> -nitro-phenyl]- <i>N'</i> -phenyl- formazan (II ale)	195	38	rote Stäbchen	C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O <sub>7</sub> (417.4)	C 51.80 51.66 H 4.59 4.52 N 16.78 16.46
D-Fructoson- <i>N</i> - [ <i>o</i> -nitro-phenyl]- <i>N'</i> -[ <i>p</i> -tolyl]- formazan (II ble)	200	40	rote Nadeln	C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> O <sub>7</sub> (431.4)	C 52.90 52.92 H 4.90 4.87 N 16.24 16.23

Tab. 3. Osazonformazane

Verbindung	Schmp. °C (Zers.)	Ausb. in % d. Th.	Kristall- form	Formel (Mol.-Gew.)	Analysen- werte Ber. Gef.
D-Fructoson- <i>N</i> . <i>N'</i> -diphenyl- formazan-2-[ <i>p</i> -nitro- phenylhydrazon] (III, R = R' = a, R'' = m)	218	80	rotviolette Nadeln	C <sub>24</sub> H <sub>25</sub> N <sub>7</sub> O <sub>6</sub> (507.5)	C 56.80 56.93 H 4.96 4.83 N 19.32 19.33
D-Fructoson- <i>N</i> . <i>N'</i> -diphenyl- formazan-2-[ <i>o</i> -nitro-phenyl- hydrazon] (III, R = R' = a, R'' = n)	168	60	rotes amorphes Pulver	C <sub>24</sub> H <sub>25</sub> N <sub>7</sub> O <sub>6</sub> (507.5)	C 56.80 56.85 H 4.96 4.90 N 19.32 18.91
D-Fructoson- <i>N</i> . <i>N'</i> -diphenyl- formazan-2-thiosemicarbazon (III, R = R' = a, R'' = o)	193	71	rotes amorphes Pulver	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> N <sub>7</sub> O <sub>4</sub> S (445.5)	C 51.22 51.27 H 5.20 5.14 N 22.01 22.20
D-Fructoson- <i>N</i> . <i>N'</i> -diphenyl- formazan-2-hydrazon (III, R = R' = a, R'' = p)	186	52	dunkelrote Nadeln	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (386.4)	C 55.95 56.23 H 5.74 6.04 N 21.75 21.31
D-Fructoson- <i>N</i> -phenyl- <i>N'</i> -[ <i>p</i> -tolyl]- formazan-2-hydrazon (III, R = a, R' = h, R'' = p)	174	60	rote Nadeln	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (400.4)	C 56.99 56.86 H 6.04 6.01 N 20.99 21.28

Tab. 4. UV-Spektren

Verbindung	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	$\lambda'_{\max}$	$\epsilon'_{\max}$	$\lambda''_{\max}$	$\epsilon''_{\max}$
a) D-Fructoson-1- [ <i>p</i> -tolylhydrazon]	241	10 500	304	3 800	361	20 100
D-Galaktoson-1- [ <i>p</i> -tolylhydrazon]	240	8 900	303 — 304	3 600	366	17 200
L-Sorboseon-1- [ <i>p</i> -tolylhydrazon]	241	10 000	303	4 100	363	19 200
D-Fructoson-1-[ <i>p</i> -amino- sulfonyl-phenylhydrazon]	248 — 249	10 100	300	8 000	352 — 353	23 900
D-Fructoson-1- [ <i>p</i> -biphenylhydrazon]	226	10 300	254 — 265	12 300	370	27 400
b) Methylglyoxal-1- phenylhydrazon	238	11 400	297	4 600	349	21 500
D-Fructoson-1- phenylhydrazon	238	12 900	290	3 700	355	21 900
Methylglyoxal-1- [ <i>p</i> -tolylhydrazon]	240	11 900	303	5 700	354	22 900
D-Fructoson-1- [ <i>p</i> -tolylhydrazon]	241	10 500	304	3 800	361	20 100

Tab. 5. UV-Spektren

Verbindung	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	$\lambda'_{\max}$	$\epsilon'_{\max}$	$\lambda''_{\max}$	$\epsilon''_{\max}$
a) D-Fructose-phenyl- osazon	256	20 000	308 — 312	10 600	395 — 398	20 300
D-Galaktose-phenyl- osazon	256	20 200	309 — 311	10 800	395 — 397	20 700
L-Sorbose-phenyl- osazon	256	19 000	310	9 900	393 — 395	20 000
b) Glyoxal-bis-phenyl- hydrazon-aldazin	252	15 600	—	—	426	58 000
c) D-Glucose- <i>N,N'</i> - diphenylformazan	255	—	—	—	425	—
D-Fructoson- <i>N,N'</i> - diphenylformazan	255 — 256	10 600	306 — 308	13 700	444 — 445	22 100
D-Fructoson- <i>N</i> -phenyl- <i>N'</i> -[ <i>p</i> -tolyl]-formazan	255 — 256	11 400	313	15 700	450	24 000
D-Galaktoson- <i>N</i> -phenyl- <i>N'</i> -[ <i>p</i> -tolyl]-formazan	256	10 800	313	14 600	445	22 900
L-Sorboseon- <i>N</i> -phenyl- <i>N'</i> -[ <i>p</i> -tolyl]-formazan	256	12 000	314	12 800	448	22 300
D-Fructoson- <i>N</i> -phenyl- <i>N'</i> -[ <i>p</i> -aminosulfonyl- phenyl]-formazan	255 — 256	13 000	305	13 500	443	17 100
D-Fructoson- <i>N,N'</i> -di- [ <i>p</i> -tolyl]-formazan	233 260	9 900 11 100	317	15 800	453	21 800
D-Galaktoson- <i>N,N'</i> -di- [ <i>p</i> -tolyl]-formazan	233 260	10 100 10 800	317	15 900	453	25 000
d) D-Fructoson- <i>N,N'</i> -di- phenylformazan-2- [ <i>p</i> -nitro-phenylhydrazon]	250	14 100	305 — 306	11 400	409	41 100
D-Fructoson- <i>N,N'</i> -di- phenylformazan-2- [ <i>o</i> -nitro-phenylhydrazon]	266	21 100	318 — 320	17 500	423 — 424	23 100



Tab. 5 (Fortsetzung)

Verbindung	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	$\lambda'_{\max}$	$\epsilon'_{\max}$	$\lambda''_{\max}$	$\epsilon''_{\max}$
D-Fructoson- <i>N,N'</i> -di-phenylformazan-2-phenylhydrazon	—	—	335	—	410	—
D-Fructoson- <i>N,N'</i> -di-phenylformazan-2-thiosemicarbazon	244 264	14000 16000	271	16300	330—334	20400
D-Fructoson- <i>N,N'</i> -di-phenylformazan-2-hydrazon	254	13900	300	11600	420—425	21600
D-Fructoson- <i>N</i> -phenyl- <i>N'</i> -[ <i>p</i> -tolyl]-formazan-2-hydrazon	255—257 266	13700 13900	303—304	11700	425—429	21500

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Darstellung einer Osonlösung:* 7.2 g (0.02 Mol) D-Fructose-phenylosazon werden in 40 ccm Wasser, 80 ccm Äthanol und 0.06 Mol Salzsäure suspendiert und bei 40—45° innerhalb von 30 Min. 0.04 Mol Nitritlösung unter Rühren tropfenweise zugegeben. Man neutralisiert mit 2.72 g (0.02 Mol) Natriumacetat·3H<sub>2</sub>O und destilliert den Alkohol i. Vak. ab. Die Osonlösung wird mit Natronlauge auf  $p_H$  8 eingestellt, zur Entfernung der Nebenprodukte mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt und filtriert.

*D-Fructoson-1-[p-tolyldhydrazon] (Ibe):* a) Die nach obigem Verfahren erhaltene Osonlösung wird mit einer alkohol. Lösung von 0.61 g (0.005 Mol) *p*-Tolyldhydrazin versetzt und einige Stdn. bei Raumtemp. aufbewahrt. Der ausgeschiedene Kristallbrei wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausb. 1.66 g. Man kristallisiert aus Wasser um.

b) 7.6 g (0.02 Mol) D-Fructose-[*p*-tolylosazon] werden in 40 ccm Wasser, 80 ccm Äthanol und 0.04 Mol Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 0.03 Mol Nitritlösung unter Turbinieren bei einer Badtemp. von 50—55° gelöst. Man neutralisiert mit 1.36 g (0.01 Mol) Natriumacetat·3H<sub>2</sub>O. Beim Einengen des Lösungsmittels i. Vak. scheiden sich 1.24 g (22% d. Th.) gelbe Nadeln ab, die aus Wasser umkristallisiert werden.

*D-Fructoson-1-[p-aminosulfonyl-phenylhydrazon] (Ice):* 0.93 g (0.005 Mol) *p*-Aminosulfonyl-phenylhydrazin werden in verd. Natronlauge suspendiert und zu einer Osonlösung gegeben. Man rührt bei Raumtemp. bis zur völligen Lösung des Hydrazins. Über Nacht kristallisieren 0.82 g Osonhydrazon. Es wird aus Wasser umkristallisiert.

*D-Fructoson-1-[p-biphenylhydrazon] (Ide):* Die Osonlösung wird tropfenweise unter starkem Rühren einer alkohol. Lösung von 0.92 g (0.005 Mol) 4-Hydrazino-biphenyl bei 40—45° zugesetzt. Bereits während der Reaktion fällt ein Niederschlag aus. Der Alkohol wird i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit Wasser versetzt. Man erhält 1.2 g einer gelborangen mikrokristallinen Substanz. Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren aus Äthanol/Pyridin/Wasser.

*D-Galaktoson-1-[p-tolyldhydrazon] (Ibf):* Die D-Galaktosonlösung wird analog der D-Fructosonlösung dargestellt. Eine alkohol. Lösung von 0.61 g (0.005 Mol) *p*-Tolyldhydrazin wird zu der alkalischen Osonlösung gegeben und das Reaktionsgemisch mehrere Stdn. bei Raumtemp. aufbewahrt. Man erhält 1.4 g Osonhydrazon und kristallisiert aus Wasser mit Tierkohle um.

*L-Sorbose-1-[p-tolyldhydrazon] (Ibg):* Man gibt zu einer L-Sorboseonlösung 0.61 g (0.005 Mol) *p*-Tolyldhydrazin in Äthanol und bewahrt das Reaktionsgemisch mehrere Stdn.

bei Raumtemp. auf. Das Rohprodukt wird zur Entfernung der Verunreinigungen in Essigester aufgeschlämmt. Man gewinnt 0.95 g, die aus Wasser mit Tierkohle umkristallisiert werden.

*D-Fructoson-N-phenyl-N'-[p-tolyl]-formazan (IIahe)*: a) 2.82 g (0.01 Mol) D-Fructoson-1-[p-tolylhydrazon] werden in 30 ccm Äthanol und 30 ccm Pyridin gelöst, mit 3.5 g krist. Natriumacetat versetzt und bei  $-5^{\circ}$  tropfenweise unter Rühren eine aus 1.3 g Anilin bereitete Diazoniumsalzlösung zugegeben, wobei sich das Reaktionsgemisch rot färbt. Nach Beendigung der Reaktion verdünnt man mit 300 ccm Wasser und läßt einen Tag im Eisschrank stehen. Es scheiden sich 1.65 g Formazan ab. Aus Butanol gewinnt man die Substanz zunächst gallertig. Scharf abgesaugt und getrocknet, ergibt sie aus Äthanol rote Nadeln.

b) 2.68 g (0.01 Mol) D-Fructoson-1-phenylhydrazon werden unter den vorstehend genannten Bedingungen mit einer aus 1.5 g p-Toluidin bereiteten Diazoniumsalzlösung umgesetzt. Man erhält 1.85 g Formazan und kristallisiert aus Äthanol um. Der Misch-Schmp. mit der Substanz nach a) zeigt keine Depression.

*D-Galaktoson-N-phenyl-N'-[p-tolyl]-formazan (IIahf)*: Aus 2.82 g (0.01 Mol) D-Galaktoson-1-[p-tolylhydrazon] und einer aus 1.3 g Anilin bereiteten Diazoniumsalzlösung erhält man 1.75 g Formazan, das zunächst aus n-Butanol und anschließend aus Äthanol umkristallisiert wird.

*L-Sorbose-N-phenyl-N'-[p-tolyl]-formazan (IIahg)*: 2.82 g (0.01 Mol) L-Sorbose-1-[p-tolylhydrazon] geben mit einer Diazoniumsalzlösung aus 1.3 g Anilin nach dem Versetzen mit 300 ccm Wasser dunkle Schmierer, die beim Aufbewahren im Eisschrank fest werden. Man isoliert 1.3 g Formazan und kristallisiert aus Äthanol um.

*D-Fructoson-N-phenyl-N'-[p-aminosulfonyl-phenyl]-formazan (IIaie)*: 1.73 g (0.005 Mol) D-Fructoson-1-[p-aminosulfonyl-phenylhydrazon] werden in 15 ccm Äthanol und 25 ccm Pyridin in der Wärme gelöst, 1.75 g krist. Natriumacetat zugegeben und bei  $-5^{\circ}$  mit einer aus 0.65 g Anilin bereiteten Diazoniumsalzlösung tropfenweise unter Rühren versetzt. Auf Zusatz von Wasser erhält man 0.67 g Formazan, das aus n-Butanol umkristallisiert wird.

*D-Fructoson-N,N'-di-[p-tolyl]-formazan (IIbhe)*: Zu einer Lösung von 1.41 g (0.005 Mol) D-Fructoson-1-[p-tolylhydrazon] in 15 ccm Äthanol und 15 ccm Pyridin gibt man 1.75 g krist. Natriumacetat und versetzt bei  $-5^{\circ}$  mit einer aus 0.75 g p-Toluidin bereiteten Diazoniumsalzlösung. Nach Zugabe von 150 ccm Wasser erhält man 1 g Formazan und kristallisiert aus Äthanol um.

*D-Galaktoson-N,N'-di-[p-tolyl]-formazan (IIbhf)*: 1.41 g (0.005 Mol) D-Galaktoson-1-[p-tolylhydrazon] werden mit einer aus 0.75 g p-Toluidin dargestellten Diazoniumsalzlösung versetzt. Man erhält 1.25 g und kristallisiert aus Äthanol um.

*D-Fructoson-N-[p-nitro-phenyl]-N'-phenyl-formazan (IIaje)*: 2.68 g (0.01 Mol) D-Fructoson-1-phenylhydrazon und 3.5 g krist. Natriumacetat werden in 30 ccm Äthanol und 30 ccm Pyridin in der Wärme gelöst und bei  $-5^{\circ}$  mit einer aus 2 g p-Nitranilin bereiteten Diazoniumsalzlösung tropfenweise versetzt. Nach Zugabe von 30 ccm Wasser wird das Reaktionsgemisch über Nacht im Eisschrank aufbewahrt. Es scheiden sich 1.45 g Formazan ab, die aus Aceton umkristallisiert werden.

*D-Fructoson-N-[m-nitro-phenyl]-N'-phenyl-formazan (IIake)*: 2.68 g (0.01 Mol) D-Fructoson-1-phenylhydrazon werden wie üblich mit einer aus 2 g m-Nitranilin dargestellten Diazoniumsalzlösung umgesetzt. Man erhält durch Hinzufügen von Wasser 2 g einer roten amorphen Substanz, die zur Reinigung in Äthanol gelöst und mit heißem Wasser ausgefällt wird.

*D-Fructoson-N-[o-nitro-phenyl]-N'-phenyl-formazan (IIale)*: 2.68 g (0.01 Mol) D-Fructoson-1-phenylhydrazon werden mit einer Diazoniumsalzlösung aus 2 g o-Nitranilin versetzt. Auf

Zusatz von 300 ccm Wasser fällt ein braunroter kristalliner Niederschlag aus. Man saugt nach mehreren Stdn. 1.6 g Formazan ab, wäscht mit viel Wasser und kristallisiert aus Äthanol/Pyridin und anschließend aus Essigester um.

*D-Fructoson-N-[o-nitro-phenyl]-N'-[p-tolyl]-formazan (IIb):* Einer Lösung von 1.41 g (0.005 Mol) *D*-Fructoson-1-[*p*-tolylhydrazon] und 1.75 g krist. Natriumacetat in 15 ccm Äthanol und 15 ccm Pyridin läßt man unter Rühren eine aus 1 g *o*-Nitranilin bereitete Diazoniumsalzlösung zutropfen. Auf Zusatz von Wasser scheiden sich 1.7 g Formazan aus, die aus *n*-Butanol umkristallisiert werden.

*D-Fructoson-N,N'-diphenylformazan-2-[p-nitro-phenylhydrazon] (III, R = R' = a, R''' = m):* 0.94 g (0.0025 Mol) *D*-Fructoson-*N,N'*-diphenylformazan in 50 ccm Äthanol werden mit 0.38 g *p*-Nitro-phenylhydrazin in 15 ccm Äthanol und 0.5 ccm Eisessig  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem sied. Wasserbad erhitzt. Man isoliert 1 g und kristallisiert aus *n*-Butanol um.

*D-Fructoson-N,N'-diphenylformazan-2-[o-nitro-phenylhydrazon] (III, R = R' = a, R''' = n):* 0.94 g (0.0025 Mol) *D*-Fructoson-*N,N'*-diphenylformazan in 50 ccm Äthanol werden mit 0.38 g *o*-Nitro-phenylhydrazin in 15 ccm Äthanol und 0.05 ccm Eisessig  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem sied. Wasserbad erhitzt und in offener Schale über Nacht bei Raumtemp. aufbewahrt. Man erhält 0.76 g und kristallisiert aus *n*-Butanol um.

*D-Fructoson-N,N'-diphenylformazan-2-thiosemicarbazon (III, R = R' = a, R''' = o):* 3.41 g (0.01 Mol) *D*-Fructoson-1-phenylhydrazon-2-thiosemicarbazon werden in 30 ccm Äthanol und 30 ccm Pyridin bei Raumtemp. gelöst, mit 3.5 g krist. Natriumacetat versetzt, und bei  $-5^{\circ}$  wird eine aus 1.3 g Anilin bereitete Diazoniumsalzlösung unter Rühren tropfenweise zugegeben. Die Lösung färbt sich rot, wird mit 300 ccm Wasser versetzt und bleibt einen Tag im Eisschrank stehen. Man isoliert 3.2 g Osazonformazan als mikrokristallines Pulver und löst aus Äthanol oder *n*-Butanol um. Die Substanz ist in Natronlauge löslich und fällt nach Ansäuern wieder aus. Mit konz. Salzsäure tritt Blaufärbung ein.

*D-Fructoson-N,N'-diphenylformazan-2-hydrazon (III, R = R' = a, R''' = p):* 0.75 g (0.002 Mol) *D*-Fructoson-*N,N'*-diphenylformazan in 50 ccm Äthanol, 0.4 ccm 80-proz. Hydrazinhydrat und 0.2 ccm Eisessig werden auf dem sied. Wasserbad 15 Min. erhitzt. Man erhält 0.4 g Osazonformazan und kristallisiert aus Äthanol um.

*D-Fructoson-N-phenyl-N'-[p-tolyl]-formazan-2-hydrazon (III, R = a, R' = h, R''' = p):* 0.58 g (0.0015 Mol) *D*-Fructoson-*N*-phenyl-*N'*-[*p*-tolyl]-formazan werden in 25 ccm 80-proz. Äthanol auf dem sied. Wasserbad gelöst und mit 0.3 ccm Hydrazinhydrat (80-proz.) und 0.15 ccm Eisessig 15 Min. auf dem sied. Wasserbad erhitzt. In der Kälte scheiden sich 350 mg des Osazonformazans ab, die aus Äthanol umkristallisiert werden.