

GÜNTER HENSEKE*) und MARIA WINTER

Über Osonhydrazone, XIII¹⁾

Über stellungsisomere Mischosazone und ihre Umsetzung zu Osotriazolen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald

(Eingegangen am 27. Juli 1959)

Osonhydrazone, die im Molekül einen primären Hydrazinrest enthalten, lassen sich unter bestimmten Bedingungen mit andersartigen primären Hydrazinen zu stellungsisomeren Mischosazonen umsetzen, die auf anderem Wege bisher nicht zugänglich waren. Der Konstitutionsbeweis der beschriebenen Mischosazone wurde mit Hilfe der Osotriazolreaktion erbracht und damit erneut der Nachweis geführt, daß der Ringschluß zum Osotriazol durch Abspaltung von Arylamin aus dem am C-Atom 1 haftenden Hydrazinrest erfolgt.

Mischosazone, die in ihrem Molekül einen asymmetrisch disubstituierten und einen primären Hydrazinrest enthalten, sind schon lange bekannt²⁾, und der Mechanismus ihrer Bildungsweise ist geklärt³⁾. In jüngster Zeit ist über gemischte aromatisch-aliphatische Osazone berichtet worden, die am C-Atom 2 entweder eine unsubstituierte Hydrazongruppe⁴⁾ oder einen Thiosemicarbazidrest⁵⁾ tragen.

Wie wir früher zeigten, führt die Umsetzung des D-Glucose-[4-phenyl-thiazolyl-(2)-hydrazons] mit Phenylhydrazin unter Abspaltung des Hydrazinrestes am C-Atom 1 zum D-Glucose-phenylosazon, während mit α -Methylphenylhydrazin unter Austausch der Hydrazinreste D-Fructose-1-methylphenyl-2-[4-phenyl-thiazolyl-(2)]-osazon (III, cm) entsteht⁶⁾.

Dieses Mischosazon läßt sich auch nach der Synthese von HANTZSCH aus D-Fructoson-1-methylphenylhydrazon-2-thiosemicarbazon⁵⁾ mit ω -Brom-acetophenon gewinnen.

Auf letztgenanntem Wege gelingt auch die Darstellung des D-Fructose-1-phenyl-2-[4-phenyl-thiazolyl-(2)]-osazons (IV, a c m) aus dem D-Fructoson-1-phenylhydrazon-

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

¹⁾ XII. Mitteil.: G. HENSEKE und M. WINTER, Chem. Ber. 92, 3156 [1959].

²⁾ E. VOTOČEK und R. VONDRAČEK, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 3848 [1904]; G. ODDO und M. CESARIUS, Gazz. chim. ital. 44 I, 694 [1954]; E. VOTOČEK und F. VALENTIN, Collect. Trav. chim. Tchécoslov. 3, 432 [1932]; E. E. PERCIVAL und E. G. V. PERCIVAL, J. chem. Soc. [London] 1941, 750; G. HENSEKE und E. BROSE, Chem. Ber. 91, 2273 [1958].

³⁾ G. HENSEKE und M. BAUTZE, Chem. Ber. 88, 62 [1955].

⁴⁾ G. HENSEKE und H.-J. BINTE, Chem. Ber. 88, 1167 [1955]; Chimia [Zürich] 12, 103 [1958].

⁵⁾ G. HENSEKE und M. WINTER, Chem. Ber. 89, 956 [1956].

⁶⁾ H. BEYER, G. HENSEKE und W. LIEBENOW, Chem. Ber. 86, 10 [1953]; vgl. auch G. HENSEKE und U. KRÜGER, Chem. Ber. 88, 1640 [1955].

Tab. 1. Mischosazone und ihre Derivate

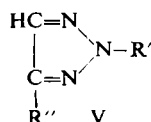
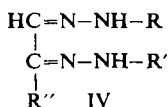
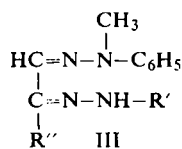
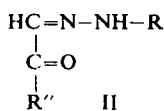
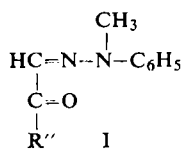
Verbindung	Schmp. °C (Zers.)	Ausb. in % d. Th.	Kristall- form	Formel (Mol.-Gew.)	Analysenwerte C H N
D-Fructose-1-phenyl-2-[4-phenyl-thiazolyl-(2)]-osazon (IV, a c m)	192	99	gelbe Nadeln	$C_{21}H_{23}N_5O_4S$ (441.5)	Ber. 57.13 5.25 15.86 Gef. 57.27 4.98 15.97
D-Fructose-1-phenyl-2-[p-tolyl]-osazon (IV, a e m)	194	67	gelbe Nadeln	$C_{19}H_{24}N_4O_4$ (372.4)	Ber. 61.27 6.49 15.05 Gef. 61.28 6.58 15.22
2-[p-Tolyl]-4-[D-arabo-tetrahydroxy-butyl]-osotriazol (V, e m)	208	25	farblose Nadeln	$C_{13}H_{17}N_3O_4$ (279.3)	Ber. 55.90 6.14 15.05 Gef. 55.91 6.18 14.93
D-Fructose-1-[p-tolyl]-2-phenyl-osazon (IV, b d m)	194	70	gelbe Nadeln	$C_{19}H_{24}N_4O_4$ (372.4)	Ber. 61.27 6.49 15.05 Gef. 61.14 6.27 15.14
2-Phenyl-4-[D-arabo-tetrahydroxy-butyl]-osotriazol (V d m)	195	83	farblose Nadeln	$C_{12}H_{15}N_3O_4$ (265.3)	Ber. 54.33 5.70 15.84 Gef. 54.56 5.72 16.15
D-Fructose-1-phenyl-2-[p-biphenyl]-osazon (IV, a f m)	189	74	gelbe Nadeln	$C_{24}H_{26}N_4O_4$ (434.5)	Ber. 66.34 6.03 12.90 Gef. 66.30 6.26 12.88
2-[p-Biphenyl]-4-[D-arabo-tetrahydroxy-butyl]-osotriazol (V, f m)	220	67	farblose Nadeln	$C_{18}H_{19}N_3O_4$ (341.4)	Ber. 63.33 5.61 12.31 Gef. 63.03 5.64 12.17
Tetraacetylverbindung	133		farblose Nadeln	$C_{26}H_{27}N_3O_8$ (509.5)	Ber. 61.29 5.34 8.25 Gef. 61.37 5.50 8.24
L-Sorbose-1-[p-tolyl]-2-[p-biphenyl]-osazon (IV, b f n)	Rohprodukt 160	62	hellorange, amorph	$C_{25}H_{28}N_4O_4$ (448.6)	
2-[p-Biphenyl]-4-[L-xyl-o-tetrahydroxy-butyl]-osotriazol (V, f n)	120	70	farblose Nadeln	$C_{18}H_{19}N_3O_4$ (341.4)	Ber. 63.33 5.61 Gef. 63.50 5.67
D-Fructose-1-phenyl-2-[p-aminosulfonyl-phenyl]-osazon (IV, a g m)	Rohprodukt 220	64	gelbe Nadeln	$C_{18}H_{23}N_5O_6S$ (437.5)	
2-[p-Aminosulfonyl-phenyl]-4-[D-arabo-tetrahydroxy-butyl]-osotriazol (V, g m)	236	67	farblose Nadeln	$C_{12}H_{16}N_4O_6S$ (344.3)	Ber. 41.85 4.68 16.27 Gef. 41.81 4.79 15.98
D-Fructose-1-methylphenyl-2-[p-nitro-phenyl]-osazon (III, h m)	221	93	gelborangefarb. Nadeln	$C_{19}H_{23}N_5O_6$ (417.4)	Ber. 54.67 5.55 16.78 Gef. 54.72 5.43 16.91

Tab. I. (Fortsetzung)

Verbindung	Schmp. °C (Zers.)	Ausb. in % d. Th.	Kristall- form	Formel (Mol.-Gew.)	Analysenwerte C H N
Tetraacetylverbindung	162		gelbe Blättchen	$C_{27}H_{31}N_5O_{10}$ (585.6)	Ber. 55.38 5.33 11.96 Gef. 55.25 5.20 11.81
2-[<i>p</i> -Nitro-phenyl]-4-[<i>p</i> - <i>arabo</i> -tetrahydroxy-butyl]- osotriazol (V, h m)	246	58	farblose Nadeln	$C_{12}H_{14}N_4O_6$ (310.3)	Ber. 46.45 4.55 18.06 Gef. 46.64 4.44 18.19
Tetraacetylverbindung	104		farblose Nadeln	$C_{20}H_{22}N_4O_{10}$ (478.4)	Ber. 50.21 4.63 11.71 Gef. 50.52 4.48 11.58
D-Fructose-1-phenyl-2-[<i>p</i> -nitro-phenyl]-osazon (IV, a h m)	223	90	orangefarb. Nadeln	$C_{18}H_{21}N_5O_6$ (403.4)	Ber. 54.67 5.55 Gef. 54.62 5.67
Tetraacetylverbindung	117		feine gelbe Nadeln	$C_{26}H_{29}N_5O_{10}$ (571.5)	Ber. 54.63 5.12 12.26 Gef. 54.81 4.99 12.01
D-Fructose-1-methylphenyl-2-[<i>o</i> -nitro-phenyl]- osazon (III, i m)	168—170	90	rote Nadeln	$C_{19}H_{23}N_5O_6$ (417.4)	Ber. 54.67 5.55 Gef. 54.62 5.67
Tetraacetylverbindung	125		rote Blättchen	$C_{27}H_{31}N_5O_{10}$ (585.6)	Ber. 55.38 5.33 11.96 Gef. 55.40 5.31 12.29
D-Fructose-1-phenyl-2-[<i>o</i> -nitro-phenyl]-osazon (IV, a i m)	186	93	rote Nadeln	$C_{18}H_{21}N_5O_6$ (403.4)	Ber. 53.59 5.25 17.36 Gef. 53.52 5.14 17.30
Tetraacetylverbindung			rotes amorphes Pulver	$C_{26}H_{29}N_5O_{10}$ (571.5)	Ber. 54.67 5.55 Gef. 54.62 5.67
D-Fructose-1-methylphenyl-2-[<i>m</i> -nitro-phenyl]- osazon (III, k m)	219	81	gelborangefarb. Nadeln	$C_{19}H_{23}N_5O_6$ (417.4)	Ber. 54.67 5.55 16.78 Gef. 54.61 5.54 16.94
Tetraacetylverbindung	156		dunkelgelbe unregelmäßige Kristalle	$C_{27}H_{31}N_5O_{10}$ (585.6)	Ber. 53.38 5.33 11.96 Gef. 55.64 5.28 12.06
2-[<i>m</i> -Nitro-phenyl]-4-[<i>p</i> - <i>arabo</i> -tetrahydroxy-butyl]- osotriazol (V, k m)	180	77	farblose Nadeln	$C_{12}H_{14}N_4O_6$ (310.3)	Ber. 46.45 4.55 18.06 Gef. 46.39 4.78 18.21
Tetraacetylverbindung	82		farblose Nadeln	$C_{20}H_{22}N_4O_{10}$ (478.4)	Ber. 50.21 4.63 11.71 Gef. 50.26 4.70 11.85

2-thiosemicarbazon. Es ist nach unserer Kenntnis das erste Zuckerosazon, das zwei verschiedene primäre Hydrazinreste gebunden enthält.

Wir haben im weiteren Verlauf unserer Untersuchungen das D-Fructoson-1-methylphenylhydrazon und das D-Fructoson-1-phenylhydrazon mit *p*-, *o*- und *m*-Nitrophenyl-

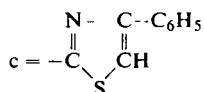


R = a - b

a = C₆H₅

b = C₆H₄·CH₃(*p*)

R' = c - k



d = C₆H₅

e = C₆H₄·CH₃(*p*)

f = C₆H₄·C₆H₅(*p*)

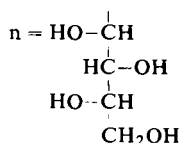
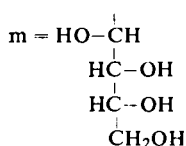
g = C₆H₄·SO₂NH₂(*p*)

h = C₆H₄·NO₂(*p*)

i = C₆H₄·NO₂(*o*)

k = C₆H₄·NO₂(*m*)

R'' = m - n



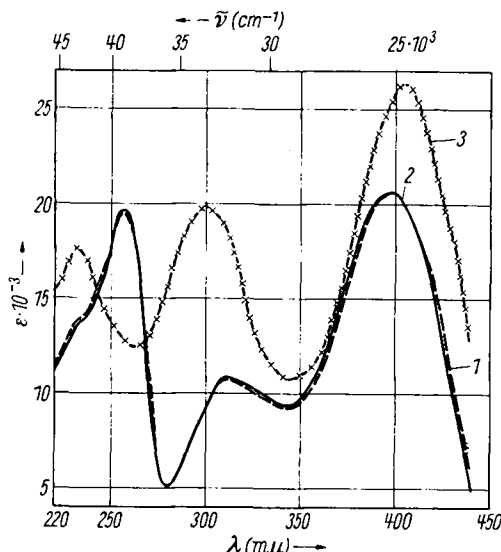
hydrazin zu gemischten Osazonen umgesetzt, über deren Eigenschaften Tab. 1 unterrichtet. Durchweg weisen die Osazone mit dem α -Methylphenylhydrazinrest im Molekül günstigere Löslichkeits- und Kristallisationseigenschaften auf. Die *o*-Derivate unterscheiden sich von den gelben *p*- und *m*-Verbindungen durch ihre rote Farbe. Diese Farbvertiefung ist auf Chelatbeziehungen zwischen dem Iminowasserstoff und der *o*-ständigen Nitrogruppe zurückzuführen⁷⁾. Eine Umsetzung der *o*-Nitroderivate zu Osotriazolen ist uns nicht gelungen.

Zu einem besonders interessanten Typ von Mischosazonen gelangt man, wenn man D-Fructoson-1-phenylhydrazon (II, a m) mit *p*-Tolylhydrazin zum D-Fructose-1-phenyl-2-[*p*-tolyl]-osazon (IV, a e m) und D-Fructoson-1-[*p*-tolylhydrazon] (II, b m) mit Phenylhydrazin zum D-Fructose-1-[*p*-tolyl]-2-phenyl-osazon (IV, b d m) umsetzt. Diese Osazone enthalten jeweils die gleichen Hydrazine, sie unterscheiden sich aber durch die Stellung der verschiedenartig substituierten primären Hydrazinreste und sind somit die ersten stellungsisomeren Mischosazone⁸⁾. Beide Osazone stimmen in Schmp., Löslicheitseigenschaften und in ihrer UV-Absorption völlig überein (Abbild. 1). Sie boten uns

⁷⁾ G. ZEMPLÉN, L. MESTER, A. MESSMER und A. MAJOR, Acta chim. Acad. Sci. hung. 7, 455 [1955].

⁸⁾ A. EL KHADEM, J. chem. Soc. [London] 1953, 3452; vgl. auch E. VOTOČEK und R. VONDRAČEK; E. E. PERCIVAL und E. G. V. PERCIVAL, l.c.²⁾; G. HENSEKE und M. BAUTZE, l.c.³⁾.

Gelegenheit, den Mechanismus der Osotriazolbildung zu überprüfen, und führten in Übereinstimmung mit den Befunden von F. WEYGAND und Mitarbb.⁹⁾ zu dem Ergebnis, daß die Ringschlußreaktion zum Osotriazol durch Arylaminabspaltung aus dem



Abbild. 1. UV-Spektren von
 D-Fructose-1-phenyl-2-[*p*-tolyl]-osazon (1)
 D-Fructose-1-[*p*-tolyl]-2-phenyl-osazon (2)
 D-Fructose-1-phenyl-2-[*p*-biphenyl]-osazon (3)

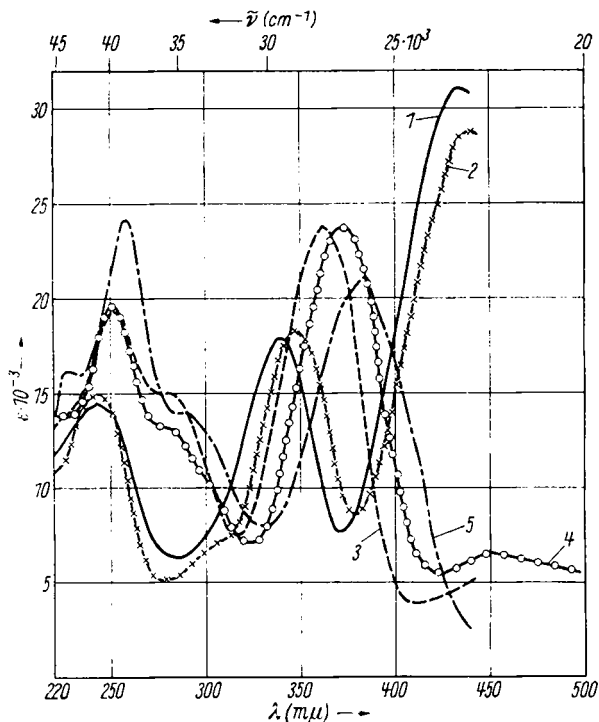
Tab. 2. UV-Spektroskopische Daten einiger Mischosazone*)

Verbindung	λ_{\max}	ϵ_{\max}	λ'_{\max}	ϵ'_{\max}	λ''_{\max}	ϵ''_{\max}
D-Fructose-1-phenyl-2-[<i>p</i> -tolyl]-osazon (IV, a e m)	256/ 257	19600	311	10700	400	20600
D-Fructose-1-[<i>p</i> -tolyl]-2-phenyl-osazon (IV, b d m)	256/ 257	19800	311	11000	400	20800
D-Fructose-1-phenyl-2-[<i>p</i> -biphenyl]-osazon (IV, a f m)	232	17700	299	20000	404/ 405	26300
D-Fructose-1-methylphenyl-2-[<i>p</i> -nitro-phenyl]-osazon (III, h m)	241/ 242	14500	340	18100	433/ 434	31300
D-Fructose-1-phenyl-2-[<i>p</i> -nitro-phenyl]-osazon (IV, a h m)	241/ 244	15000	347	18400	441	28900
D-Fructose-1-methylphenyl-2-[<i>o</i> -nitro-phenyl]-osazon (III, i m)	251/ 252	19400	280	15200	362	23900
D-Fructose-1-phenyl-2-[<i>o</i> -nitro-phenyl]-osazon (IV, a i m)	250	19800	372	23900	450	46100
D-Fructose-1-methylphenyl-2-[<i>m</i> -nitro-phenyl]-osazon (III, k m)	225	16200	257	24200	385	21200

*) Sämtliche UV-Spektren wurden mit dem Hilger-Spektrophotometer „Uvispec“ im Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald aufgenommen. Wir sind Frau I. BINTE für die gewissenhafte Arbeit zu Dank verpflichtet.

⁹⁾ F. WEYGAND, H. GRISEBACH, K.-D. KIRCHNER und M. HASELHORST, Chem. Ber. **88**, 487 [1955].

Hydrazonrest am C-Atom 1 der Zuckerkette erfolgt. Die Einwirkung von Kupfersulfat auf IV, aem ergab *p*-Tolyl-osotriazol (V, em)¹⁰⁾. Aus IV, bdm entstand das lange bekannte Phenyl-osotriazol (V, dm)¹¹⁾. Die Umsetzung anderer Mischosazone mit zwei verschiedenen primären Hydrazinresten hat diesen Mechanismus in allen Fällen bestätigt. Über die Mischosazone und die daraus erhaltenen Osotriazole unterrichtet Tab. 1.



Abbild. 2. UV-Spektren von

- D-Fructose-1-methylphenyl-2-[*p*-nitro-phenyl]-osazon (1)
- D-Fructose-1-phenyl-2-[*p*-nitro-phenyl]-osazon (2)
- D-Fructose-1-methylphenyl-2-[*o*-nitro-phenyl]-osazon (3)
- D-Fructose-1-phenyl-2-[*o*-nitro-phenyl]-osazon (4)
- D-Fructose-1-methylphenyl-2-[*m*-nitro-phenyl]-osazon (5)

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE*)

D-Fructose-1-phenyl-2-[4-phenyl-thiazolyl-(2)]-osazon (IV, a cm): 3.4 g (0.01 Mol) *D*-Fructose-1-phenylhydrazon-2-thiosemicarbazon werden in 60 ccm 50-proz. Äthanol in der Wärme gelöst und mit 2.2 g (0.01 Mol) *ω*-Brom-acetophenon versetzt. Nach dem Abstumpfen mit 1.36 g (0.01 Mol) krist. Natriumacetat werden 4.37 g Mischosazon erhalten. Umkristallisiert wird aus Äthanol.

*) Vgl. Tab. 1.

¹⁰⁾ E. HARDEGGER und A. EL KHADEM, Helv. chim. Acta 30, 1478 [1947].

¹¹⁾ W. T. HASKINS, R. M. HANN und C. S. HUDSON, J. Amer. chem. Soc. 66, 735 [1944].

D-Fructose-1-phenyl-2-[p-tolyl]-osazon (IV, aem): Zu einer Lösung von 2.68 g (0.01 Mol) *D-Fructoson-1-phenylhydrazon* in 40 ccm 50-proz. Äthanol gibt man 1.22 g (0.01 Mol) *p-Tolylhydrazin*, gelöst in 50 ccm heißem Wasser, und 1 ccm Eisessig und kocht kurz auf. Das Mischosazon kristallisiert mit einer Ausb. von 2.5 g. Umkristallisiert wird aus wäßr. Äthanol. $[\alpha]_D^{20}$: -75° ($c = 1$, Pyridin).

2-[p-Tolyl]-4-[D-arabo-tetrahydroxy-butyl]-osotriazol (V, em)

a) 1.86 g (0.005 Mol) *D-Fructose-1-phenyl-2-[p-tolyl]-osazon* werden in 20 ccm Dioxan unter Rückfluß in Lösung gebracht. Die gelborange Lösung versetzt man innerhalb von 10 Min. tropfenweise mit 0.5 g $\text{CuSO}_4 \cdot \text{aq}$ in 12 ccm Wasser, erhitzt weitere 15 Min., filtriert vom kupferhaltigen Niederschlag ab und dampft das Filtrat bei Raumtemperatur langsam ein. Es scheiden sich 0.35 g gelbliche Kristalle ab, die aus Wasser über Tierkohle umkristallisiert werden. Die Verbindung ist nach Schmp. und Misch-Schmp. mit dem Osotriazol aus *D-Glucose-p-tolylsazon* identisch.

b) ohne Isolierung des Mischosazons: 2.68 g (0.01 Mol) *D-Fructoson-1-phenylhydrazon* in 30 ccm 50-proz. Äthanol werden mit einer Lösung von 1.58 g (0.01 Mol) *p-Tolylhydrazin* in 30 ccm Wasser und 1 ccm Eisessig erhitzt. Das Mischosazon kristallisiert sofort. Man gibt 2 g $\text{CuSO}_4 \cdot \text{aq}$ hinzu und erhitzt 1 Stde. unter Rückfluß, wobei das Mischosazon langsam in Lösung geht. Nach dem Filtern vom kupferhaltigen Niederschlag kristallisiert ein braunes Produkt, das aus Wasser/Dioxan unter Zusatz von Tierkohle zu farblosen Nadeln vom Schmp. 208° (Zers.) umkristallisiert wird. Der Misch-Schmp. mit der unter a) dargestellten Substanz ist ohne Depression.

D-Fructose-1-[p-tolyl]-2-phenyl-osazon (IV, bdm): 2.82 g (0.01 Mol) *D-Fructose-1-[p-tolylhydrazon]* werden in 100 ccm Wasser und 15 ccm Äthanol auf dem sied. Wasserbad gelöst und mit 1.1 g (0.01 Mol) *Phenylhydrazin*, 10 ccm Äthanol und 1 ccm Eisessig versetzt. Das Mischosazon scheidet sich in einer Ausb. von 2.6 g ab. Gereinigt wird das Rohprodukt durch Lösen in Äthanol und Versetzen mit heißem Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: -85° ($c = 1$, Pyridin).

2-Phenyl-4-[D-arabo-tetrahydroxy-butyl]-osotriazol (V, dm): 1.86 g (0.005 Mol) *D-Fructose-1-[p-tolyl]-2-phenyl-osazon* werden in 20 ccm Dioxan mit einer Lösung von 0.5 g $\text{CuSO}_4 \cdot \text{aq}$ in 12 ccm Wasser innerhalb von 10 Min. tropfenweise versetzt und weitere 15 Min. erhitzt. Man trennt vom kupferhaltigen Niederschlag ab und läßt das Filtrat bei Raumtemperatur eindunsten. 1.1 g einer braunen Kristallmasse werden aus Wasser über Tierkohle umkristallisiert. Die Substanz ist nach Schmp. und Misch-Schmp. mit einer authent. Probe Phenyl-osotriazol, dargestellt aus *D-Glucose-phenylsazon*, identisch.

D-Fructose-1-phenyl-2-[p-biphenyl]-osazon (IV, afm): Eine Lösung von 2.68 g (0.01 Mol) *D-Fructoson-1-phenylhydrazon* in 20 ccm 50-proz. Äthanol wird mit 1.84 g (0.01 Mol) *4-Hydrazino-biphenyl* in 50 ccm Äthanol und 1 ccm Eisessig 1 Stde. auf dem sied. Wasserbad erhitzt. Man filtriert und fällt durch Zugabe von Wasser das Mischosazon als Gallerte aus. Das getrocknete Rohprodukt (3.2 g) wird mit Benzol ausgekocht und aus Alkohol/Pyridin umkristallisiert. $[\alpha]_D^{20}$: -50° ($c = 1$, Pyridin).

2-[p-Biphenyl]-4-[D-arabo-tetrahydroxy-butyl]-osotriazol (V, fm): 2.2 g (0.005 Mol) *D-Fructose-1-phenyl-2-[p-biphenyl]-osazon* in 20 ccm Dioxan werden mit einer Lösung von 0.5 g $\text{CuSO}_4 \cdot \text{aq}$ in 12 ccm Wasser tropfenweise versetzt und 20 Min. zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen scheidet das Filtrat 1.2 g des Osotriazols ab, das aus Äthanol/Pyridin umkristallisiert wird.

L-Sorbose-1-[p-tolyl]-2-[p-biphenyl]-osazon (IV, bfn): Zu einer Lösung von 1.41 g (0.005 Mol) *L-Sorbose-1-[p-tolylhydrazon]* in 20 ccm Wasser fügt man 0.02 g (0.005 Mol) *4-Hydrazino-biphenyl* in 30 ccm Äthanol und 0.5 ccm Eisessig und erhitzt 15 Min. auf dem sied. Wasser-

bad. Aus dem Filtrat werden mit Wasser 1.4 g des Mischosazons als helloranges Produkt ausgefällt. Die Substanz läßt sich schlecht umkristallisieren und wird deshalb als Rohprodukt zum Osotriazol umgesetzt.

2-[p-Biphenyl]-4-[L-xylo-tetrahydroxy-butyl]-osotriazol (V, fn): 1.16 g *L-Sorbose-1-[p-tolyl]-2-[p-biphenyl]-osazon* werden, in 10 ccm Dioxan warm gelöst, innerhalb von 5 Min. tropfenweise mit 0.25 g $\text{CuSO}_4 \cdot \text{aq}$ in 6 ccm Wasser versetzt. Nach 15 Min. langem Sieden filtriert man vom kupferhaltigen Niederschlag und bläst das gebildete *p*-Toluidin mit Wasserdampf ab. Beim Erkalten kristallisieren farblose Nadeln, die aus Wasser mit Tierkohle gereinigt werden.

D-Fructose-1-phenyl-2-[p-aminosulfonyl-phenyl]-osazon (IV, agm): Man löst 2.68 g (0.01 Mol) *D-Fructoson-1-phenylhydrazon* in 30 ccm 50-proz. Äthanol, versetzt mit einer Lösung von 1.87 g (0.01 Mol) *p-Aminosulfonyl-phenylhydrazin* in 50 ccm Äthanol und 1 ccm Eisessig und erhitzt 5 Min. auf dem sied. Wasserbad. Beim Abkühlen scheidet sich eine Gallerte ab, die scharf abgesaugt wird. Nach dem Trocknen schmilzt das Rohprodukt bei 220° (Zers.). Ausb. 2.8 g. Aus Alkohol/Pyridin gelbe Nadeln, vermischt mit Gallerte. Ein so gereinigtes Produkt kann direkt zum Osotriazol umgesetzt werden.

2-[p-Aminosulfonyl-phenyl]-4-[D-arabo-tetrahydroxy-butyl]-osotriazol (V, gm): Eine sied. Lösung von 2.18 g (0.005 Mol) *IV, agm*, in 10 ccm Dioxan wird mit einer Lösung von 0.5 g $\text{CuSO}_4 \cdot \text{aq}$ in 12 ccm Wasser tropfenweise innerhalb von 5 Min. versetzt. Nach 25 Min. langem Erhitzen wird vom kupferhaltigen Niederschlag abgesaugt. Das Filtrat erstarrt zu einem Kristallbrei. Ausb. 1.16 g. Umkristallisiert wird aus Wasser mit Tierkohle.

D-Fructose-1-methylphenyl-2-[p-nitro-phenyl]-osazon (III, hm): Die Lösung von 2.82 g (0.01 Mol) *D-Fructoson-1-methylphenylhydrazon* in 30 ccm 50-proz. Äthanol wird mit einer Lösung von 1.53 g (0.01 Mol) *p-Nitrophenylhydrazin* in 70 ccm 50-proz. Äthanol und 1 ccm Eisessig 4–5 Min. auf dem sied. Wasserbad erhitzt. Ausb. 3.9 g. Gereinigt wird durch Umkristallisieren aus Alkohol/Pyridin und vorsichtiges Versetzen mit heißem Wasser.

Tetraacetylverbindung: III, hm, wird in der üblichen Weise mit Acetanhydrid in Pyridin acetyliert. Gereinigt wird durch Umkristallisieren aus Äthanol.

2-[p-Nitro-phenyl]-4-[D-arabo-tetrahydroxy-butyl]-osotriazol (V, hm)

a) 4.17 g (0.01 Mol) *III, hm*, werden in 40 ccm Dioxan zum Sieden erhitzt. Innerhalb von 5 Min. läßt man eine Lösung von 1 g $\text{CuSO}_4 \cdot \text{aq}$ in 25 ccm Wasser zutropfen. Nach 20 Min. wird vom kupferhaltigen Niederschlag abgesaugt. Beim Abkühlen scheiden sich 1.8 g Osotriazol ab, die aus Wasser/Dioxan umkristallisiert werden.

b) Die Umsetzung von *D-Fructose-1-phenyl-2-[p-nitro-phenyl]-osazon* mit Kupfersulfat führt zu einem Produkt, das nach Schmp. und Misch-Schmp. mit dem unter a) beschriebenen identisch ist.

Tetraacetylverbindung: Das auf übliche Weise mit Acetanhydrid in Pyridin erhaltene Gemisch scheidet beim Eingießen in Wasser eine kristalline farblose Verbindung ab. Umkristallisiert wird aus Äthanol.

D-Fructose-1-phenyl-2-[p-nitro-phenyl]-osazon (IV, ahm): Die Lösung von 2.68 g (0.01 Mol) *D-Fructoson-1-phenylhydrazon* in 20 ccm 50-proz. Äthanol wird mit 1.53 g (0.01 Mol) *p-Nitrophenylhydrazin* in 80 ccm 50-proz. Äthanol und 1 ccm Eisessig 10 Min. auf dem sied. Wasserbad erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich eine rote, gallertige Masse ab. Ausb. 3.62 g. Es wird aus Alkohol/Pyridin umkristallisiert.

Tetraacetylverbindung: Beim Eingießen des Acetylierungsgemisches in Wasser erhält man ein amorphes, orangefarbenes Produkt, das in Methanol gelöst, mit Tierkohle aufgekocht

und erneut in Wasser gegossen wird. Man arbeitet das getrocknete amorphe Produkt gründlich mit Petroläther durch und kristallisiert schließlich aus Methanol um.

D-Fructose-1-methylphenyl-2-[o-nitro-phenyl]-osazon (III, im): Zu einer heißen Lösung von 2.82 g (0.01 Mol) *D-Fructoson-1-methylphenylhydrazon* in 30 ccm 50-proz. Äthanol gibt man 1.53 g (0.01 Mol) *o-Nitrophenylhydrazin*, gelöst in 80 ccm 50-proz. Äthanol, und 1 ccm Eisessig und erhitzt 15 Min. auf dem sied. Wasserbad. Beim Abkühlen scheiden sich 3.76 g rote Nadeln aus. Man kristallisiert aus Äthanol um.

Tetraacetylverbindung: Aus III, im, erhält man mit Acetanhydrid in Pyridin das amorphe Tetraacetat, das aus Äthanol umkristallisiert wird.

D-Fructose-1-phenyl-2-[o-nitro-phenyl]-osazon (IV, aim): Zu einer heißen Lösung von 2.68 g (0.01 Mol) *D-Fructoson-1-phenylhydrazon* in 20 ccm 50-proz. Äthanol werden 1.53 g (0.01 Mol) *o-Nitrophenylhydrazin*, gelöst in 80 ccm Äthanol, und 1 ccm Eisessig gegeben und 15 Min. auf dem sied. Wasserbad erhitzt. Das Mischosazon scheidet sich beim Erkalten als rote Gallerte ab. Ausb. 3.75 g. Umkristallisiert wird aus mäßig verdünntem Äthanol.

Die *Tetraacetylverbindung* wird wie üblich in Pyridin/Acetanhydrid erhalten und durch Lösen in Äthanol und Eintropfen in Eiswasser gereinigt; sie konnte nicht kristallisiert erhalten werden.

D-Fructose-1-methylphenyl-2-[m-nitro-phenyl]-osazon (III, km): 2.82 g (0.01 Mol) *D-Fructoson-1-methylphenylhydrazon* in 30 ccm 50-proz. Äthanol werden mit 1.53 g (0.01 Mol) *m-Nitrophenylhydrazin* in 70 ccm 50-proz. Äthanol und 1 ccm Eisessig versetzt und 5 Min. auf dem sied. Wasserbad erhitzt. Ausb. 3.4 g. Man kristallisiert aus Alkohol/Pyridin über Tierkohle um und versetzt das Filtrat vorsichtig mit heißem Wasser.

Die *Tetraacetylverbindung* scheidet sich beim Eingießen des Reaktionsgemisches in Eiswasser als gelborangefarbener amorpher Stoff ab, den man wie die Acetylverbindung von IV, ahm, reinigt.

2-[m-Nitro-phenyl]-4-[D-arabo-tetrahydroxy-butyl]-osotriazol (V, km): 4.17 g (0.01 Mol) III, km, in 40 ccm Dioxan werden mit 1 g $\text{CuSO}_4 \cdot \text{aq}$ in 25 ccm Wasser 20 Min. zum Sieden erhitzt. Das Filtrat scheidet 2.4 g Osotriazol vom Schmp. 163° aus. Umkristallisiert wird aus Wasser über Tierkohle.

Tetraacetylverbindung: Beim Eingießen des Acetylierungsgemisches in Eiswasser erhält man zunächst eine milchige Lösung, aus der sich nach mehreren Stdn. farblose Nadeln abscheiden. Man löst sie in Äthanol und versetzt vorsichtig mit heißem Wasser.
