

HANS-HARTWIG STROH und ECKHARD ROPTE

Zur Kondensation von Carbonylverbindungen mit Hydrazinen, IV¹⁾

Über die Reaktion disubstituierter Phenylhydrazine und ihrer α -Methyl-Derivate mit Zuckern²⁾

Aus dem Institut für Chemie an der Landw.-Gärtner. Fakultät
der Humboldt-Universität, Berlin

(Eingegangen am 29. Januar 1960)

Herrn Professor Dr. L. Reichel zum 60. Geburtstag gewidmet

Die 4 beschriebenen isomeren Brom-methyl-phenylhydrazine und 2,4-Dibrom-phenylhydrazin sowie deren α -Methyl-Derivate kondensieren nur mit Aldosen bestimmter Konfiguration. 2,4-Dimethyl- und α -2,4-Trimethyl-phenylhydrazin bilden mit keinem der geprüften Monosaccharide Hydrazone. 3-Methyl-4-brom-phenylhydrazin eignet sich zur Abtrennung und Isolierung von Rhamnose aus einem Gemisch mit Glucose.

Die Prüfung einer Reihe in *p*-Stellung substituierter Phenylhydrazine und deren α -Methyl-Derivate auf ihre Reaktionsfähigkeit gegenüber Monosacchariden ergab³⁾, daß⁴⁾ stärker basische Hydrazine nur mit bestimmten Aldosen Hydrazone bilden. Schwächer basische Hydrazine kondensieren dagegen mit allen geprüften Aldosen und Ketrosen.

In Fortsetzung dieser Untersuchungen studierten wir den Einfluß von zwei entgegengesetzt wirkenden Substituenten (CH₃, Br) in verschiedenen Stellungen des Benzolkerns auf die Kondensationsfähigkeit von Phenylhydrazin bzw. α -Methyl-phenylhydrazin mit Zuckern. Als Versuchsmaterial dienten die in Tab. 1 angeführten Hydrazine⁴⁾.

Die *p*_H-Werte der 0.1 molaren Hydrazoniumchlorid-Lösungen (Tab. 1) zeigen, daß 3-Methyl-4-brom- (Va) und 3-Brom-4-methyl-phenylhydrazin (VIa) stärker basisch sind als 2,4-Dimethyl- (Ia), 2-Brom-4-methyl- (IIa), 2-Methyl-4-brom- (IIIa) und 2,4-Dibrom-phenylhydrazin (IVa). Während Va und VIa eine fast gleiche Basenstärke besitzen, weisen Ia–IVa untereinander geringfügige Basizitätsunterschiede auf.

Die α -Methyl-Derivate (Ib–VIb) reagieren im allgemeinen stärker basisch als die disubstituierten Phenylhydrazine. Das entspricht unseren früheren Beobachtungen³⁾ und war auf Grund der elektronenabstoßenden Wirkung der Methylgruppe zu erwarten. α -3-Dimethyl-4-brom- (Vb) und α -4-Dimethyl-3-brom-phenylhydrazin (VIb)

¹⁾ III. Mitteil.: H.-H. STROH, Chem. Ber. 91, 2657 [1958].

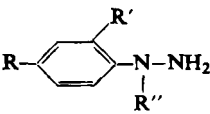
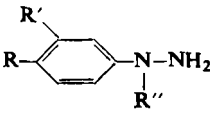
²⁾ Nähere Angaben siehe Diplomarb. E. ROPTE, Humboldt-Univ. Berlin 1959.

³⁾ II. Mitteil.: H.-H. STROH, Chem. Ber. 91, 2645 [1958].

⁴⁾ 2,4-Dimethyl- (Ia), 2-Brom-4-methyl- (IIa), 2-Methyl-4-brom- (IIIa) und 2,4-Dibrom-phenylhydrazin (IVa) sind in der Literatur beschrieben (vgl. Beilstein, 4. Aufl., Bd. XV, Hauptwerk, S. 450, 505, 528, 549, I. E. W., S. 150, 162, 173, II. E. W., S. 169).

zeigen gegenüber Va und VIa einen sehr geringen Basizitätsanstieg. Dagegen sind die Hydrazine mit Substituenten in *o*-Stellung (Ib–IVb) erheblich stärker basisch als Ia–IVa.

Tab. 1. Zusammenstellung der bearbeiteten Hydrazine und der pH -Werte der 0.1 molaren Hydrazoniumchlorid-Lösungen

	Hydrazin	R	R'	R''	$pH^{*)}$
	Ia	CH ₃	CH ₃	H	3.3
	Ib	CH ₃	CH ₃	CH ₃	5.1
	IIa	CH ₃	Br	H	3.1
	IIb	CH ₃	Br	CH ₃	4.5
	IIIa	Br	CH ₃	H	3.5
	IIIb	Br	CH ₃	CH ₃	5.4
	IVa	Br	Br	H	3.5
	IVb	Br	Br	CH ₃	4.9
	Va	Br	CH ₃	H	4.3
	Vb	Br	CH ₃	CH ₃	4.4
	VIa	CH ₃	Br	H	4.2
	VIb	CH ₃	Br	CH ₃	4.4
Phenylhydrazin					3.2

*) Gemessen bei 20° mit Jenaer Glaselektroden-Meßkette und pH -Meßverstärker Typ MV 11 (CLAMANN & GRAHNERT, Dresden)

Mit Ausnahme von IIa sind alle untersuchten Hydrazine stärkere Basen als Phenylhydrazin.

Die Kondensationsfähigkeit der Hydrazine mit Zuckern wurde durch Umsetzung der Hydrazoniumchloride in äthanolisch-wäßriger, acetatgepufferter Lösung mit L-Arabinose, D-Galaktose, L-Fucose, D-Mannose, L-Rhamnose, D-Glucose, L-Sorbose, D-Fructose, D-Xylose, Lactose und Maltose geprüft. Tab. 2 zeigt in einer Übersicht die Ergebnisse.

Tab. 2. Hydrazonbildung der untersuchten Hydrazine

A = Ausbeute in Prozent; B = Beginn der Abscheidung in Min. (h = Std.)

Hydrazin	L-Ara- binose		D-Galaktose		L-Fucose		D-Mannose		L-Rham- nose	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
2-Brom-4-methyl-phenylhydrazin	32	25	31	4	—	—	—	—	—	—
α -4-Dimethyl-2-brom-phenylhydrazin	—	—	30	35	—	—	—	—	8	60
2-Methyl-4-brom-phenylhydrazin	37	50	36	80	31	2h	—	—	—	—
α -2-Dimethyl-4-brom-phenylhydrazin	15	90	28	45	25	20h	—	—	34	2h
2.4-Dibrom-phenylhydrazin	—	—	43	20	35	2h	—	—	—	—
α -Methyl-2.4-dibrom-phenylhydrazin	—	—	35	90	30	20h	—	—	18	2h
3-Methyl-4-brom-phenylhydrazin	—	—	25	40	21	2h	61	30	52	20
α -3-Dimethyl-4-brom-phenylhydrazin	41	25	48	15	44	60	48	25	48	2h30
3-Brom-4-methyl-phenylhydrazin	—	—	34	50	31	2h	49	6	58	7
α -4-Dimethyl-3-brom-phenylhydrazin	60	30	53	25	45	20h	55	30	48	30

Ia und Ib reagieren mit keinem der aufgeführten Zucker. Sie nehmen wie α -Methyl-*o*-tolylhydrazin⁵⁾ aus bisher ungeklärten Gründen eine Sonderstellung ein.

⁵⁾ H.-H. STROH, Chem. Ber. 90, 352 [1957].

Die Hydrazine IIa, b—VIa, b bilden nur mit den ersten fünf Zuckern Hydrazone. Damit wird die früher aufgestellte Regel³⁾ bestätigt, daß stärker basische Hydrazine nur mit Aldosen reagieren, die an den drei der Oxogruppe folgenden CHO-Gruppen mindestens zwei zueinander benachbarte Hydroxygruppen mit gleicher Konfiguration aufweisen. Die in dieser Arbeit geprüften Hydrazine zeigen eine noch größere Reaktionsspezifität.

Alle Hydrazine reagieren mit Galaktose und außer IIa und IIb auch mit Fucose. Mit Rhamnose bilden nur die stärkeren Basen (Va, VIa, IIb—VIb) Hydrazone. Mit Mannose kondensieren allein die Hydrazine, die keine Substituenten in *o*-Stellung zur Hydrazinogruppe aufweisen (Va, b und VIa, b). Im Verhalten gegenüber Arabinose (Hydrazonbildung mit IIa, IIIa, IIIb, Vb, VIb) sind keine Regelmäßigkeiten zu erkennen.

Die spezifische Reaktionsweise der Hydrazine ermöglicht die Trennung von Zuckergemischen. So ließen sich z. B. aus einer Mischung von L-Rhamnose und D-Glucose über das Rhamnose-3-methyl-4-brom-phenylhydrazon und Spaltung desselben mit Benzaldehyd⁶⁾ 43% der eingesetzten Methylpentose wiedergewinnen. Nach Abtrennung des Rhamnosehydrazons konnte aus der Mutterlauge Glucose als Phenyl-osazon in einer Ausbeute von 12% d. Th. isoliert werden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE²⁾

3-Methyl-4-brom-phenylhydrazoniumchlorid (Va): 73 g salzsaures *2-Brom-5-amino-toluol*⁷⁾, in 555 ccm konz. Salzsäure suspendiert, werden in üblicher Weise diazotiert. Die Diazoniumsalz-Lösung fügt man nach weiterem 1stdg. Rühren in einer Kältemischung innerhalb von 20 Min. zu einer eisgekühlten Lösung von 129 g SnCl₂ · 2 H₂O in 115 ccm konz. Salzsäure. Nach einigen Stdn. wird das zu einem Kristallbrei erstarrte Doppelsalz abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in Wasser suspendiert. Aus der Suspension scheidet sich nach Zugabe von Natronlauge das Hydrazin ab, das abgetrennt und mit Wasser gewaschen wird. Man löst es in ca. 250 ccm siedendem Äthanol und versetzt die heiße Lösung mit 100 ccm äthanol. Salzsäure. Das nach dem Erkalten auskristallisierende Hydrazoniumchlorid bildet farblose Nadeln (Äthanol) vom Schmp. 189—190° (Zers.). Ausb. 37 g (48% d. Th.).

C₇H₉BrN₂ · HCl (237.5) Ber. C 36.21 H 4.24 N 11.80 Gef. C 35.92 H 4.39 N 11.81

Die freie Base zersetzt sich rasch an der Luft unter Braunfärbung. Farblose Nadeln (Äthanol), Schmp. 57—58° (Zers.).

3-Brom-4-methyl-phenylhydrazoniumchlorid (VIa): Aus *2-Brom-4-amino-toluol*⁸⁾ dargestellt wie Va. Farblose Nadeln (Äthanol), Schmp. 218° (Zers.). Ausb. 39% d. Th.

C₇H₉BrN₂ · HCl (237.5) Gef. C 35.90 H 4.23 N 11.93

Freie Base: Lange, farblose Nadeln (Äthanol), Schmp. 38—39° (Zers.). An der Luft sehr unbeständig.

α.2.4-Trimethyl-phenylhydrazoniumchlorid (Ib): Man versetzt eine Suspension von 28 g *Methyl-(2.4-dimethyl-phenyl)-nitrosamin*⁹⁾ in einem Gemisch von 65 ccm Wasser, 65 ccm

⁶⁾ A. HERZFELD, Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 442 [1895].

⁷⁾ E. WROBLEVSKIJ, Liebigs Ann. Chem. 168, 172 [1873]; R. H. C. NEVILLE und A. WINTHER, Ber. dtsh. chem. Ges. 13, 963 [1880].

⁸⁾ H. J. LUCAS und N. F. SCUDDER, J. Amer. chem. Soc. 50, 247 [1928].

⁹⁾ Vgl. J. PINNOW und P. R. OESTERREICH, Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 2930 [1898].

Äthanol und 62 ccm Eisessig unter Rühren bei 20–25° allmählich mit 103 g Zinkstaub und rührt danach noch eine weitere Stde. bei Raumtemperatur. Dann trennt man vom Zinkschlamm ab, zieht diesen zweimal mit 5-proz. Salzsäure und anschließend mit Äther aus. Aus den vereinigten salzsauren Auszügen und Filtrat scheidet man das Hydrazin mit Natronlauge ab und nimmt es in Äther auf. Die vereinigten Ätherextrakte werden mit 10-proz. Salzsäure ausgezogen. Aus der salzsauren Lösung scheidet sich nach dem Eindampfen das Hydrazoniumchlorid ab. Farblose Blättchen (Äthanol/Äther), Schmp. 168–170°. Ausb. 9 g (28% d. Th.).

$C_9H_{14}N_2 \cdot HCl$ (186.7) Ber. C 57.90 H 8.10 N 15.01 Gef. C 57.79 H 8.17 N 15.18

3-Brom-4-methylamino-toluol: 224 g *3-Brom-4-amino-toluol*¹⁰⁾ werden in 300 ccm Äther gelöst und mit 75.6 g *Dimethylsulfat* versetzt. Nach Beendigung der sehr lebhaften Reaktion trennt man aus dem abgekühlten Gemisch das Methylierungsprodukt mit Äther vom Aminmethylsulfat ab. Der äther. Auszug wird mit verd. Natronlauge und mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgedampft. Das hinterbleibende dunkle Öl wird i. Vak. fraktioniert. Farbloses Öl, Sdp.₁₉ 119–120°. Ausb. 94 g (78% d. Th.).

$C_8H_{10}BrN$ (200.0) Ber. C 48.00 H 5.04 Br 39.96 N 7.00

Gef. C 47.43 H 5.14 Br 40.61 N 6.98

Methyl-[2-brom-4-methyl-phenyl]-nitrosamin: Die Lösung von 154 g *3-Brom-4-methyl-amino-toluol* in einem Gemisch von 83 g konz. Schwefelsäure und 150 ccm Wasser wird mit 550 ccm Eiswasser versetzt und bei 0–5° nitrosiert. Das sich als dunkelrotes Öl abscheidende Nitrosamin wird in Äther aufgenommen. Nach dem Eindampfen des mehrmals mit verd. Kaliumhydrogencarbonat-Lösung und 10-proz. Salzsäure gewaschenen äther. Auszugs kristallisiert die Nitrosoverbindung aus. Lange, blaßgelbe Nadeln (Äthanol), Schmp. 42–43°, Sdp._{0.5} 122°. Ausb. 109 g (62% d. Th.).

$C_8H_9BrN_2O$ (229.0) Ber. C 41.92 H 3.96 N 12.23 Gef. C 41.66 H 4.03 N 12.20

α,4-Dimethyl-2-brom-phenylhydrazoniumchlorid (IIb): Aus *Methyl-[2-brom-4-methyl-phenyl]-nitrosamin* dargestellt wie Ib. Farblose Blättchen (Äthanol/Äther), Schmp. 192–193°. Ausb. 44% d. Th.

$C_8H_{11}BrN_2 \cdot HCl$ (251.5) Ber. C 38.17 H 4.81 N 11.20 Gef. C 38.04 H 4.90 N 11.41

Tab. 3. Lösungsmittel- und Natriumacetatmengen
für die Umsetzungen zwischen Zuckern und Hydrazinen

Hydrazoniumchlorid	Wasser ccm	Äthanol ccm	Natriumacetat mg
2,4-Dimethyl-phenylhydrazin	17	13	250
2-Brom-4-methyl-phenylhydrazin	27	13	500
2-Methyl-4-brom-phenylhydrazin	27	13	500
2,4-Dibrom-phenylhydrazin	25	15	—
3-Methyl-4-brom-phenylhydrazin	27	13	250
3-Brom-4-methyl-phenylhydrazin	27	13	250
α,2,4-Trimethyl-phenylhydrazin	30	—	100
α,4-Dimethyl-2-brom-phenylhydrazin	30	—	100
α,2-Dimethyl-4-brom-phenylhydrazin	30	10	100
α-Methyl-2,4-dibrom-phenylhydrazin	40	15	150
α,3-Dimethyl-4-brom-phenylhydrazin	40	10	100
α,4-Dimethyl-3-brom-phenylhydrazin	40	15	200

¹⁰⁾ J. R. JOHNSON und L. T. SANDBORN, Org. Syntheses, Coll. Vol. I, S. 111 [1956].

Tab. 4. Physikalische Daten und Analysenergebnisse der dargestellten Hydrazone

Hydrazon	Kristallform	Schmp.	$[\alpha]_D^{20}$ *)	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Elementaranalyse	
					Ber.	Gef.
2-Brom-4-methyl-phenylhydrazone:						
L-Arabinose	Nadeln	149°	nicht best.	$C_{12}H_{17}BrN_2O_4$ (333.2)	C 43.24 H 5.15 N 8.46	C 42.95 H 5.28 N 8.35
D-Galaktose	Nadeln	190–191°	nicht best.	$C_{13}H_{19}BrN_2O_5$ (363.1)	C 42.96 H 5.27 N 7.75	C 42.91 H 5.38 N 7.66
α -4-Dimethyl-2-brom-phenylhydrazone:						
D-Galaktose	Nadeln	134°	nicht best.	$C_{14}H_{21}BrN_2O_5$ (377.2)	C 44.69 H 5.62 N 7.45	C 44.28 H 5.86 N 7.66
L-Rhamnose	Nadeln	139°	–19° ($c = 2$)	$C_{14}H_{21}BrN_2O_4$ (361.3)	C 46.55 H 5.86 N 7.76	C 46.63 H 5.76 N 7.55
2-Methyl-4-brom-phenylhydrazone:						
L-Arabinose	Nadeln	162–163°	+ 11.8° ($c = 6$)	$C_{12}H_{17}BrN_2O_4$ (333.2)	C 43.24 H 5.15 N 8.46	C 43.35 H 5.33 N 8.37
D-Galaktose	Blättchen	163°	nicht best.	$C_{13}H_{19}BrN_2O_5$ (363.1)	C 42.96 H 5.27 N 7.75	C 43.03 H 5.04 N 7.94
L-Fucose	Blättchen	155°	nicht best.	$C_{13}H_{19}BrN_2O_4$ (347.1)	C 44.97 H 5.52 N 8.07	C 44.75 H 5.51 N 8.16
α -2-Dimethyl-4-brom-phenylhydrazone:						
L-Arabinose	Blättchen	143–144°	– 6.3° ($c = 3$)	$C_{13}H_{19}BrN_2O_4$ (347.1)	C 44.97 H 5.52 N 8.07	C 44.79 H 5.54 N 8.17
D-Galaktose	Nadeln	138–139°	nicht best.	$C_{14}H_{21}BrN_2O_5$ (377.2)	C 44.69 H 5.62 N 7.45	C 44.53 H 5.94 N —
L-Fucose	Blättchen	165°	nicht best.	$C_{14}H_{21}BrN_2O_4$ (361.2)	C 46.55 H 5.86 N 7.76	C 46.65 H 5.67 N 7.62
L-Rhamnose	Blättchen	135–136°	+ 1.3° ($c = 4.7$)	$C_{14}H_{21}BrN_2O_4$ (361.2)	C 46.55 H 5.86 N 7.76	C 46.87 H 6.08 N 7.85
2,4-Dibrom-phenylhydrazone:						
D-Galaktose	Blättchen	186–187°	nicht best.	$C_{12}H_{16}Br_2N_2O_5$ (428.1)	C 33.67 H 3.77 N 6.54	C 33.78 H 3.75 N 6.57
L-Fucose	Blättchen	183°	nicht best.	$C_{12}H_{16}Br_2N_2O_4$ (412.1)	C 34.97 H 3.91 N 6.80	C 34.69 H 4.13 N 6.86
α -Methyl-2,4-dibrom-phenylhydrazone:						
D-Galaktose	Blättchen	137–138°	nicht best.	$C_{13}H_{18}Br_2N_2O_5$ (442.1)	C 35.31 H 4.10 N 6.34	C 35.12 H 4.30 N 6.21
L-Fucose	Blättchen	154–155°	nicht best.	$C_{13}H_{18}Br_2N_2O_4$ (426.1)	C 36.64 H 4.26 N 6.57	C 36.92 H 4.42 N 6.37
L-Rhamnose	Nadeln	138–139°	– 8.8° ($c = 4$)	$C_{13}H_{18}Br_2N_2O_4$ (426.1)	C 36.64 H 4.26 N 6.57	C 36.52 H 4.23 N 6.75

Hydrazon	Kristallform	Schmp.	[α] _D ^{20*}	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Elementaranalyse	
					Ber.	Gef.
3-Methyl-4-brom-phenylhydrazone:						
D-Galaktose	Blättchen	157–158°	+ 2.4° (c = 2.5)	C ₁₃ H ₁₉ BrN ₂ O ₅ (363.1)	C 42.96 H 5.27 N 7.75	C 43.20 H 5.36 N 7.89
L-Fucose	Blättchen	148–150°	nicht best.	C ₁₃ H ₁₉ BrN ₂ O ₄ (347.1)	C 44.97 H 5.52 N 8.07	C — H — N 8.20
D-Mannose	Blättchen	179–180°	– 30.9° (c = 10)	C ₁₃ H ₁₉ BrN ₂ O ₅ (363.1)	C 42.96 H 5.27 N 7.75	C 43.33 H 5.54 N 7.92
L-Rhamnose	Blättchen	164–165°	+ 16.9° (c = 10)	C ₁₃ H ₁₉ BrN ₂ O ₄ (347.1)	C 44.97 H 5.52 N 8.07	C 45.19 H 5.54 N 7.98
α,3-Dimethyl-4-brom-phenylhydrazone:						
L-Arabinose	Blättchen	161–162°	+ 13.8° (c = 2.3)	C ₁₃ H ₁₉ BrN ₂ O ₄ (347.1)	C 44.97 H 5.52 N 8.07	C 45.29 H 5.77 N 8.20
D-Galaktose	Nadeln	183°	nicht best.	C ₁₄ H ₂₁ BrN ₂ O ₅ (377.2)	C 44.69 H 5.62 N 7.45	C 44.08 H 5.45 N 7.32
L-Fucose	Blättchen	183°	nicht best.	C ₁₄ H ₂₁ BrN ₂ O ₄ (361.2)	C 46.55 H 5.86 N 7.76	C 46.82 H 6.04 N 7.55
D-Mannose	Blättchen	182°	– 25.8° (c = 2.3)	C ₁₄ H ₂₁ BrN ₂ O ₅ (377.2)	C 44.69 H 5.62 N 7.45	C 44.58 H 5.45 N 7.42
L-Rhamnose	Blättchen	142°	+ 19.5° (c = 10)	C ₁₄ H ₂₁ BrN ₂ O ₄ (361.2)	C 46.55 H 5.86 N 7.76	C 46.43 H 5.81 N —
3-Brom-4-methyl-phenylhydrazone:						
D-Galaktose	Blättchen	156–157°	nicht best.	C ₁₃ H ₁₉ BrN ₂ O ₅ (363.1)	C 42.96 H 5.27 N 7.75	C 42.87 H 5.38 N 7.84
L-Fucose	Blättchen	158–159°	nicht best.	C ₁₃ H ₁₉ BrN ₂ O ₄ (347.1)	C 44.97 H 5.52 N 8.07	C 45.03 H 5.37 N 8.32
D-Mannose	Blättchen	157–158°	– 38.3° (c = 10)	C ₁₃ H ₁₉ BrN ₂ O ₅ (363.1)	C 42.96 H 5.27 N 7.75	C 42.80 H 5.12 N 7.66
L-Rhamnose	Blättchen	168–169°	+ 25.4° (c = 5)	C ₁₃ H ₁₉ BrN ₂ O ₄ (347.1)	C 44.97 H 5.52 N 8.07	C 45.38 H 5.40 N 8.21
α,4-Dimethyl-3-brom-phenylhydrazone:						
L-Arabinose	Blättchen	150–151°	+ 1.9° (c = 7.3)	C ₁₃ H ₁₉ BrN ₂ O ₄ (347.1)	C 44.97 H 5.52 N 8.07	C 44.85 H 5.52 N 8.23
D-Galaktose	Nadeln	186–187°	+ 13.4° (c = 5.7)	C ₁₄ H ₂₁ BrN ₂ O ₅ (377.2)	C 44.69 H 5.62 N 7.45	C 44.75 H 5.90 N 7.28
L-Fucose	Blättchen	183–184°	nicht best.	C ₁₄ H ₂₁ BrN ₂ O ₄ (361.2)	C 46.55 H 5.86 N 7.76	C 46.75 H 5.85 N 7.93
D-Mannose	Blättchen	176–177°	– 45.1° (c = 8.8)	C ₁₄ H ₂₁ BrN ₂ O ₅ (377.2)	C 44.69 H 5.62 N 7.45	C 44.65 H 5.32 N 7.28
L-Rhamnose	Blättchen	173–174°	+ 37.9° (c = 10)	C ₁₄ H ₂₁ BrN ₂ O ₄ (361.2)	C 46.55 H 5.86 N 7.76	C 46.31 H 5.82 N 7.91

*^o Alle Drehwerte wurden in absol. Pyridin gemessen.

Methyl-[2-methyl-4-brom-phenyl]-nitrosamin: Aus *2-Amino-5-brom-toluol*¹¹⁾ dargestellt wie die *2-Brom-4-methyl-Verbindung*. Hellgelbe Nadeln (Äthanol), Schmp. 27—28°, Sdp._{0.05} 113°. Ausb. 60% d. Th.

$C_8H_9BrN_2O$ (229.0) Gef. C 41.75 H 4.23 N 12.12

α,2-Dimethyl-4-brom-phenylhydrazoniumchlorid (IIIb): Aus *Methyl-[2-methyl-4-brom-phenyl]-nitrosamin* dargestellt wie Ib. Farblose Blättchen (Äthanol/Äther), Schmp. 204—205° (Zers.). Ausb. 40% d. Th.

$C_8H_{11}BrN_2 \cdot HCl$ (251.5) Gef. C 38.44 H 5.04 N 11.21

α-Methyl-2,4-dibrom-phenylhydrazoniumchlorid (IVb): Aus *Methyl-[2,4-dibrom-phenyl]-nitrosamin*¹²⁾ dargestellt wie Ib. Das Hydrazoniumchlorid scheidet sich sofort aus der salzsauren Lösung aus. Farblose Nadeln (Äthanol/Äther), Schmp. 208—209° (Zers.). Ausb. 36% d. Th.

$C_7H_8Br_2N_2 \cdot HCl$ (316.4) Ber. C 26.55 H 2.87 N 8.91 Gef. C 26.24 H 2.90 N 9.15

2-Brom-5-methylamino-toluol: Aus *2-Brom-5-amino-toluol*¹⁷⁾ dargestellt wie *3-Brom-4-methylamino-toluol*. Farbloses Öl, Sdp.₁₃ 149—150°. Ausb. 69% d. Th.

$C_8H_{10}BrN$ (200.0) Gef. C 48.16 H 5.30 N 7.29

Methyl-[3-methyl-4-brom-phenyl]-nitrosamin: Aus *2-Brom-5-methylamino-toluol* dargestellt wie *Methyl-[2-brom-4-methyl-phenyl]-nitrosamin*. Blaßgelbe Nadeln (Äthanol), Schmp. 43—44°. Ausb. 34% d. Th.

$C_8H_9BrN_2O$ (229.0) Gef. C 42.20 H 3.71 N 12.29

α,3-Dimethyl-4-brom-phenylhydrazoniumchlorid (Vb): Aus dem vorbeschriebenen Nitrosamin dargestellt wie Ib. Das Hydrazoniumchlorid scheidet sich aus der salzsauren Lösung beim Stehenlassen über Nacht aus. Blättchen (Äthanol/Äther), Schmp. 175—177° (Zers.). Ausb. 34% d. Th.

$C_8H_{11}BrN_2 \cdot HCl$ (251.5) Gef. C 38.47 H 4.79 N 11.25

2-Brom-4-methylamino-toluol: Aus *2-Brom-4-amino-toluol*⁸⁾ dargestellt wie *3-Brom-4-methylamino-toluol*. Farbloses Öl, Sdp.₁₂ 137—139°. Ausb. 69% d. Th.

$C_8H_{10}BrN$ (200.0) Gef. C 48.39 H 5.05 N 7.03

Methyl-[3-brom-4-methyl-phenyl]-nitrosamin: Aus *2-Brom-4-methylamino-toluol* dargestellt wie *Methyl-[2-brom-4-methyl-phenyl]-nitrosamin*. Derbe, hellgelbe Nadeln (Äthanol), Schmp. 47—48°. Ausb. 54% d. Th.

$C_8H_9BrN_2O$ (229.0) Gef. C 41.77 H 3.93 N 11.97

α,4-Dimethyl-3-brom-phenylhydrazoniumchlorid (VIb): Aus dem vorbeschriebenen Nitrosamin dargestellt wie Ib. Das Hydrazoniumchlorid fällt aus der salzsauren Lösung sofort aus. Farblose Blättchen (Äthanol/Äther), Schmp. 194—195° (Zers.). Ausb. 46% d. Th.

$C_8H_{11}BrN_2 \cdot HCl$ (251.5) Gef. C 38.24 H 4.85 N 11.20

Darstellung der Zuckerhydrazone: Zur Gewinnung der Zuckerhydrazone werden jeweils 0.0025 Mol Zucker mit 0.00375 Mol Hydrazoniumchlorid (Verhältnis 1 : 1.5) in wäßr.-äthanol. Lösung unter Pufferung mit krist. Natriumacetat bei Raumtemp. umgesetzt. Aus Tab. 3 sind die jeweiligen Lösungsmittelvolumina und Acetatzusätze ersichtlich. Nach 24 Stdn. werden die abgeschiedenen Hydrazone abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus 50-proz. Äthanol

¹¹⁾ A. KAUFMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 3481 [1909].

¹²⁾ O. FISCHER, Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 1102 [1912].

umkristallisiert. Die wichtigsten Daten und Analysenergebnisse der Zuckerhydrazone zeigt Tab. 4.

Trennung von Rhamnose und Glucose: Man setzt bei Raumtemp. 1.64 g (0.01 Mol) L-Rhamnose und 1.80 g (0.01 Mol) D-Glucose in einem Gemisch von 130 ccm Wasser und 20 ccm Äthanol mit 3.56 g (0.015 Mol) 3-Methyl-4-brom-phenylhydrazoniumchlorid und 750 mg krist. Natriumacetat um. Nach 20 Stdn. wird das abgeschiedene Hydrazon abgetrennt, mit Wasser gewaschen und aus 50-proz. Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1.9 g (56% d. Th.). Der Misch-Schmp. mit reinem Rhamnose-hydrazon zeigt keine Erniedrigung.

Die Mutterlauge des Rhamnose-hydravons wird auf $\frac{1}{3}$ ihres Volumens eingeeengt, der dabei ausfallende Niederschlag abgesaugt und das überschüssige 3-Methyl-4-brom-phenylhydrazin aus dem Gemisch durch Zugabe von 12 g Natriumacetat abgeschieden. Man versetzt die mehrmals mit Äther extrahierte Lösung (100 ccm) mit 8 g Phenylhydrazoniumchlorid, in 50 ccm Wasser gelöst, und erhitzt 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbad: 310 mg D-Glucose-phenylosazon vom Schmp. 205°.

Isolierung der Rhamnose: 1.9 g L-Rhamnose-3-methyl-4-brom-phenylhydrazon werden mit 1.5 g Benzaldehyd in 110 ccm 50-proz. Äthanol 4 Stdn. zum Sieden erhitzt: 0.9 g Benzaldehyd-3-methyl-4-brom-phenylhydrazon vom Schmp. 123–124°. Misch-Schmp. mit nachstehend beschriebenem Benzaldehyd-hydrazon ohne Depression.

Die Mutterlauge wird zum Sirup eingedampft, mit Wasser aufgenommen, 2 mal ausgeäthert und erneut zum Sirup eingeeengt. Dieser erstarrt bei längerem Verreiben mit wenig Äthanol und Äther zu einer krist. Masse, aus der nach Umkristallisation aus Aceton 710 mg L-Rhamnose vom Schmp. 92–94° (43% der eingesetzten Methylpentose) erhalten werden.

Benzaldehyd-3-methyl-4-brom-phenylhydrazon: Die aus 1 g Hydrazoniumchlorid mit Natronlauge abgeschiedene freie Base wird in 10 ccm Äthanol gelöst und die Lösung nach Zugabe von 1 ccm Benzaldehyd 30 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach längerem Stehenlassen bei Raumtemp. scheidet sich das Hydrazon aus. Gelbliche Blättchen, Schmp. 123°.

$C_{14}H_{12}BrN_2$ (288.2) Ber. C 58.36 H 4.20 N 9.72 Gef. C 58.19 H 4.50 N 9.62
