

HANS-HARTWIG STROH und HEINER LAMPRECHT

Zur Kondensation von Carbonylverbindungen mit Hydrazinen, VII<sup>1)</sup>

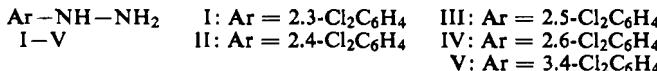
## Über die Reaktion der Dichlor-phenylhydrazine mit Zuckern<sup>2)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie, Pädagogische Hochschule, Potsdam-Sanssouci

(Eingegangen am 7. August 1962)

Die Reaktionen der isomeren Dichlor-phenylhydrazine mit Monosacchariden unter vergleichbaren Bedingungen verlaufen sehr unterschiedlich. Mit Ausnahme des 2,6-Dichlor-phenylhydrazins, von dem keine Kondensationsprodukte isoliert werden konnten, reagieren sie regellos in *n*-Propanol zu Hydrazonen, in Essigsäure zu Hydrazonen bzw. Osazonen. Die Bildung von Osazonen aus Hydrazonen in verd. Essigsäure ohne weiteren Hydrazinzuß wird näher untersucht. Außer zur Trennung von Arabinose und Mannose über die 2,4-Dichlor-phenylhydrazone besitzen die geprüften Hydrazine in dieser Hinsicht keine Vorteile gegenüber einfacher gebauten Hydrazinen.

Wie schon früher mitgeteilt<sup>3)</sup>, wurden bei der Reaktion der isomeren Brom-methyl-phenylhydrazine mit Monosacchariden in wäßriger, essigsaurer Lösung nur Hydrazone von Aldosen bestimmter Konfiguration erhalten. In Fortsetzung dieser Untersuchungen studierten wir den Einfluß von zwei gleichen Substituenten in verschiedenen Stellungen des Benzolkerns auf die Basizität und Kondensationsfähigkeit von Phenylhydrazin mit Zuckern.



Ein Vergleich der  $pK_b$ -Werte<sup>4)</sup> der untersuchten Hydrazine I–V (vgl. Tab. 1) zeigt die basizitätsmindernde Wirkung der Chloratome gegenüber dem unsubstituierten Phenylhydrazin ( $pK_b$  8.73<sup>1)</sup>). Erwartungsgemäß ist von diesen Verbindungen das 3,4-Dichlor-phenylhydrazin (V), in dem die beiden Halogenatome räumlich am weitesten von der Hydrazinogruppe entfernt sind, die stärkste Base. Auch macht sich der geringere basizitätsmindernde Einfluß des Chloratoms in *p*-Stellung gegenüber dem in *m*-Position im 2,3- (I) und 2,4-Dichlor-phenylhydrazin (II) bemerkbar, so daß ersteres die schwächste Base dieser Reihe darstellt. Eine Abhängigkeit des Reaktionsverhaltens der untersuchten Hydrazine von der Basizität war jedoch nicht feststellbar.

Zur Prüfung der Kondensationsfähigkeit wurden die Hydrazine<sup>5)</sup> unter vergleichbaren Bedingungen in heißem *n*-Propanol bzw. in 30-proz. Essigsäure bei Raum-

<sup>1)</sup> VI. Mitteil.: H.-H. STROH und G. WESTPHAL, Chem. Ber. 96, 184 [1963].

<sup>2)</sup> Auszug aus der Diplomarb. H. LAMPRECHT, Pädagog. Hochschule Potsdam 1962.

<sup>3)</sup> IV. Mitteil.: H.-H. STROH und E. ROPTE, Chem. Ber. 93, 1148 [1960].

<sup>4)</sup> H.-H. STROH und G. WESTPHAL, unveröffentlicht.

<sup>5)</sup> Die Hydrazine II (vgl. C. BÜLOW und R. HUSS, Ber. dtsch. chem. Ges. 51, 406 [1918]) und III (vgl. E. NOELTING und E. KOPP, Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 3510 [1905]) sind beschrieben.

Tab. 1. Hydrazon- und Osazonbildung der untersuchten Hydrazine

| pK <sub>b</sub> -Wert |   | Dichlorphenylhydrazine I—V |                   |                   |                   |                   |
|-----------------------|---|----------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|                       |   | 2.3- (I)                   | 2.4- (II)         | 2.5- (III)        | 2.6- (IV)         | 3.4- (V)          |
| Zucker                |   | Ausb. in % d. Th.          | Ausb. in % d. Th. | Ausb. in % d. Th. | Ausb. in % d. Th. | Ausb. in % d. Th. |
| D-Glucose             | E | Z                          | 7 O               | 18 O              | —                 | 25 O              |
|                       | P | S                          | S                 | 85 H              | —                 | Z                 |
| D-Mannose             | E | Z                          | Z                 | Z                 | —                 | 10 H              |
|                       | P | 55 H                       | 55 H              | 70 H              | —                 | 35 H              |
| D-Galaktose           | E | 47 H                       | 65 H              | 80 H              | —                 | Z                 |
|                       | P | 60 H                       | 60 H              | 90 H              | —                 | Z                 |
| D-Fructose            | E | Z                          | 20 O              | 20 O              | —                 | 40 O              |
|                       | P | 55 H                       | 35 H              | 90 H              | —                 | Z                 |
| L-Sorbose             | E | Z                          | Z                 | Z                 | —                 | Z                 |
|                       | P | S                          | S                 | 50 H              | —                 | Z                 |
| L-Rhamnose            | E | Z                          | Z                 | 18 H              | —                 | Z                 |
|                       | P | S                          | 35 H              | 60 H              | —                 | Z                 |
| D-Ribose              | E | Z                          | 30 O              | 35 H              | —                 | Z                 |
|                       | P | S                          | S                 | 60 H              | —                 | Z                 |
| L-Arabinose           | E | Z                          | 65 H              | 22 O              | —                 | Z                 |
|                       | P | S                          | 55 H              | 65 H              | —                 | Z                 |
| D-Xylose              | E | Z                          | Z                 | Z                 | —                 | Z                 |
|                       | P | S                          | S                 | 60 H              | —                 | Z                 |
| D-Lyxose              | E | Z                          | Z                 | Z                 | —                 | Z                 |
|                       | P | S                          | S                 | 45 H              | —                 | Z                 |
| Maltose               | E | Z                          | Z                 | G                 | —                 | G                 |
|                       | P | S                          | S                 | S                 | —                 | Z                 |
| Lactose               | E | Z                          | Z                 | G                 | —                 | G                 |
|                       | P | S                          | S                 | S                 | —                 | Z                 |

E = 30-proz. Essigsäure, P = n-Propanol, H = Hydrazon, O = Osazon, Z = Zersetzungsprodukt, S = Sirup, G = Gallerie.

temperatur mit D-Glucose, D-Mannose, D-Galaktose, D-Fructose, L-Sorbose, L-Rhamnose, D-Ribose, L-Arabinose, D-Xylose, D-Lyxose, Maltose und Lactose umgesetzt.

Wie aus Tab. 1 ersichtlich, zeigten die Dichlor-phenylhydrazine gegenüber Zuckern kein spezifisches Reaktionsverhalten. 2.5-Dichlor-phenylhydrazin (III) bildete in guten Ausbeuten — gemäß den Beobachtungen von L. MANDL und C. NEUBERG<sup>6)</sup> bei der Umsetzung der Komponenten in Methanol — in n-Propanol mit allen geprüften Monosacchariden Hydrazone. Während von V in alkoholischer Lösung nur das Mannosederivat erhältlich war, ließen sich von I und II die Hydrazone der Mannose, Galaktose und Fructose bzw. der Rhamnose (II) und Arabinose (II) isolieren. Vom 2.6-Dichlor-phenylhydrazin (IV) konnten dagegen weder in alkoholischer noch in essigsaurer Lösung Reaktionsprodukte erhalten werden. Vielmehr ließen sich aus allen Ansätzen nach 24 stdg. Reaktionsdauer durchschnittlich 75% des eingesetzten Hydrazins zurückgewinnen. Da nur bei Einsatz größerer Proben der in heißem n-Propanol durchgeführten Umsetzungen von Galaktose, Fructose und

<sup>6)</sup> Arch. Biochem. Biophysics 35, 326 [1952].

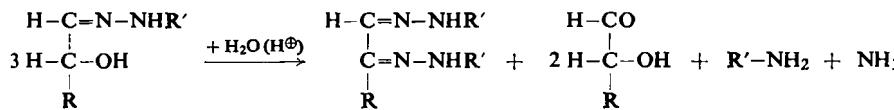
Arabinose mit IV papierchromatographisch Hydrazonbildung nachweisbar war, ist anzunehmen, daß die Kondensation zwischen den Ausgangsstoffen mit sehr geringer Geschwindigkeit erfolgt.

In Essigsäure reagierten die Hydrazine II, III und V mit Glucose und Fructose, II außerdem mit Ribose und III mit Arabinose unter Osazonbildung. Dagegen kondensierten unter analogen Bedingungen Galaktose mit I—III, Arabinose mit II, Rhamnose und Ribose mit III sowie Mannose mit V zu Hydrazonen. Alle übrigen Versuchsansätze sowohl in Alkohol als auch in Essigsäure führten zu zersetlichen, amorphen oder sirupösen bzw. gallertartigen Produkten, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten.

Die Isolierung des *D*-Mannose-[3,4-dichlor-phenylhydrazons] aus essigsaurer Lösung gelang nur, wenn die abgeschiedene farblose Substanz 5 Min. nach Versuchsbeginn abgetrennt wurde. Andernfalls trat eine allmähliche Auflösung des Niederschlags unter Gelbfärbung des Reaktionsgemisches und Abscheidung eines gelbgefärbten Produktes mit einem für ein Hydrazon zu hohen N-Gehalt (10.29%) ein. Ähnliche Feststellungen machten wir auch bei verschiedenen anderen Ansätzen.

Diese Beobachtung führte uns zu der Vermutung, daß schwerlösliche Zuckerhydrazone ohne weiteren Hydrazinzusatz in saurer Lösung in Osazone überführbar sein müßten.

Bereits 1929 berichteten C. L. BUTLER und L. H. CRETCHER<sup>7)</sup> über die Bildung von Glucose- und Fructose-phenylosazon bei 10tägiger Einwirkung von verd. Essigsäure auf die entsprechenden Zuckerhydrazone. Sie formulierten die Reaktion — allerdings ohne Nachweis der Nebenprodukte — in folgender Weise:



Experimentelle Untersuchungen zu dieser Reaktion wurden von V. WOLF<sup>8)</sup> an den *p*-Nitrophenylhydrazonen einiger Aryl-acetonylamine durchgeführt. Er fand, daß bei der Umsetzung der Ketonamine mit dem Hydrazin in säurefreier, alkoholischer Lösung selbst bei Anwendung eines großen Überschusses an Hydrazin nur die entsprechenden Hydrazone entstehen. In essigsaurer Lösung erhielt jener Autor dagegen aus äquivalenten Mengen Aryl-acetonylamin und *p*-Nitro-phenylhydrazin das Osazon in quantitativer Ausbeute.

Wir konnten durch 45minütiges Erhitzen von *D*-Fructose- und *D*-Mannose-[2,3-dichlor-phenylhydrazon] in 30-proz. Essigsäure unter Rückfluß die entsprechenden Osazone in 40—50-proz. Ausbeute gewinnen. Nach deren Abtrennung ließen sich in den Filtraten Zucker, Dichloranilin und Ammoniak nachweisen, womit das von BUTLER und CRETCHER aufgestellte Reaktionsschema bestätigt wurde.

Die Abscheidung und Isolierung bestimmter Monosaccharide aus Gemischen mit anderen Zuckern über die Dichlor-phenylhydrazone ist prinzipiell möglich. Allerdings besitzen die geprüften Dichlor-phenylhydrazine, ausgenommen II (Trennung

<sup>7)</sup> J. Amer. chem. Soc. 51, 3161 [1929].

<sup>8)</sup> Chem. Ber. 86, 840 [1953].

von **L**-Arabinose und **D**-Mannose) und III (Bildung schwerlöslicher Zuckerhydrazone<sup>9)</sup>) gegenüber anderen, leichter zugänglichen Hydrazinen<sup>9)</sup> keine besonderen Vorzüge für die Analytik von Zuckern.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

**2.3-Dichlor-phenylhydrazin (I):** 20 g **2.3-Dichlor-anilin**<sup>10)</sup> werden in 200 ccm 10-proz. Salzsäure gelöst, in 320 ccm heiße konz. Salzsäure eingerührt und nach Abkühlung auf 0° in üblicher Weise diazotiert. Die Diazoniumsalzlösung fügt man schnell zu einer eisgekühlten Lösung von 64 g  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  in 80 ccm konz. Salzsäure. Nach 2 Stdn. wird das ausgeschiedene Doppelsalz abgesaugt, mit gesätt. NaCl-Lösung gewaschen und in Wasser suspendiert. Aus der Suspension scheidet sich nach Zugabe von Natronlauge das Hydrazin ab, das mit Chloroform extrahiert wird. Der nach dem Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibende Rückstand wird auf Ton getrocknet und aus Wasser umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 115°. Ausb. 15 g (70% d. Th.).

$C_6H_6Cl_2N_2$  (177.1) Ber. C 40.70 H 3.41 N 15.82 Gef. C 40.92 H 3.62 N 16.31

**Hydrazoniumchlorid:** Farblose Nadeln (Wasser) vom Schmp. 196° (Zers.).

**2.6-Dichlor-phenylhydrazin (IV):** Aus **2.6-Dichlor-anilin**<sup>11)</sup> dargestellt wie I. Farblose Nadeln (Wasser), Schmp. 95°. Ausb. 65% d. Th.

$C_6H_6Cl_2N_2$  (177.1) Ber. C 40.70 H 3.41 N 15.82 Gef. C 40.85 H 3.50 N 15.57

**Hydrazoniumchlorid:** Farblose Nadeln (Wasser) vom Schmp. 218° (Zers.).

**3.4-Dichlor-phenylhydrazin (V):** Aus **3.4-Dichlor-anilin**<sup>10)</sup> dargestellt wie I. Farblose Nadeln (Wasser) vom Schmp. 75°. Ausb. 55% d. Th.

$C_6H_6Cl_2N_2$  (177.1) Ber. C 40.70 H 3.41 N 15.82 Gef. C 40.38 H 3.47 N 15.93

**Hydrazoniumchlorid:** Farblose Nadeln (Wasser) vom Schmp. 202° (Zers.).

#### Reaktion der Dichlor-phenylhydrazine mit Zuckern

a) *in verd. Essigsäure:* Die Lösung von 2.5 mMol **Zucker** und 3.75 mMol **Hydrazin** (Verhältnis 1:1.5) in 15 ccm 30-proz. Essigsäure wird in einem verschlossenen Gefäß bei Raumtemp. aufbewahrt. Nach 24 Stdn. werden die entstandenen Niederschläge abgesaugt, mit Wasser gewaschen, umkristallisiert und i. Vak. bei 40° getrocknet.

b) *in n-Propanol:* Man trägt in die heiße Lösung von 3.75 mMol **Hydrazin** in 20 ccm 95-proz. n-Propanol 2.5 mMol des jeweiligen **Zuckers** ein und erhitzt das Gemisch 30 Min. auf dem siedenden Wasserbad. Nach einigen Stdn. wird das Lösungsmittel i. Vak. verdampft, wobei häufig das Hydrazon auskristallisiert. Andernfalls bringt man den sirupösen Rückstand durch Verrühren mit wenig Äther zur Kristallisation. Die erhaltenen Hydrazone werden gut gewaschen, umkristallisiert und bei 40° i. Vak. getrocknet.

Die wichtigsten Daten und Analysenergebnisse der Reaktionsprodukte zeigen Tab. 2 und 3.

#### Papierchromatographische Prüfung der Hydrazonbildung<sup>12)</sup>

a) Man stellt sich Lösungen von jeweils 0.1 mMol **Zucker** und 0.1 mMol **2.6-Dichlor-phenylhydrazin** in einem Gemisch von 0.8 ccm 50-proz. Essigsäure und 0.4 ccm n-Propanol her und bewahrt diese bei Raumtemp. auf. Unmittelbar nach der Herstellung sowie nach 2,

9) H.-H. STROH, Chem. Ber. 90, 352 [1957]; 91, 2645 [1958].

10) M. M. BEILSTEIN und A. KURBATOW, Liebigs Ann. Chem. 196, 215 [1879].

11) M. K. SEIKEL, Org. Syntheses, Coll. Vol. III, 261 [1955].

12) Vgl. H.-H. STROH, E. DOMANN und E. HASCHKE, Z. Chem., 2, 338 [1962].

Tab. 2. Physikalische Daten und Analysenergebnisse der Dichlorphenylhydrazone

| Verbindung                         | Kristallform                       | Schmp.<br>°C | Bruttoformel<br>(Mol.-Gew.)  | Elementaranalyse<br>C H N                     |
|------------------------------------|------------------------------------|--------------|--|---|
| <i>2.3-Dichlor-phenylhydrazone</i> |                                    |              |  |   |
| D-Galaktose                        | Nadeln<br>(50-proz. Äthanol)       | 198          | C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>(339.2) | Ber. 42.49 4.75 8.26<br>Gef. 42.59 4.55 8.08  |
| D-Mannose                          | Nadeln<br>(50-proz. Äthanol)       | 150          | C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>(339.2) | Ber. 42.49 4.75 8.26<br>Gef. 42.64 4.47 8.56  |
| D-Fructose                         | Nadeln<br>(50-proz. n-Propanol)    | 161          | C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>(339.2) | Ber. 42.49 4.75 8.26<br>Gef. 42.55 4.74 8.65  |
| <i>2.4-Dichlor-phenylhydrazone</i> |                                    |              |  |   |
| D-Galaktose                        | Nadeln<br>(50-proz. n-Propanol)    | 186          | C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>(339.2) | Ber. 42.49 4.75 8.26<br>Gef. 42.77 4.73 8.19  |
| D-Mannose                          | Nadeln<br>(50-proz. n-Propanol)    | 168          | C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>(339.2) | Ber. 42.49 4.75 8.26<br>Gef. 42.38 4.91 8.41  |
| D-Fructose                         | Nadeln<br>(50-proz. n-Propanol)    | 127          | C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>(339.2) | Ber. 42.49 4.75 8.26<br>Gef. 42.12 4.71 8.19  |
| L-Rhamnose                         | Blättchen<br>(50-proz. n-Propanol) | 148          | C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub><br>(323.1) | Ber. 44.59 4.99 8.66<br>Gef. 44.47 4.79 8.63  |
| L-Arabinose                        | Nadeln<br>(50-proz. Äthanol)       | 149          | C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub><br>(309.2) | Ber. 42.73 4.56 9.06<br>Gef. 42.61 4.39 9.17  |
| <i>3.4-Dichlor-phenylhydrazone</i> |                                    |              |  |   |
| D-Mannose                          | Nadeln<br>(50-proz. Äthanol)       | 173          | C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>(339.2) | Ber. 42.49 4.75 8.26<br>Gef. 42.35; 4.83 8.34 |

Tab. 3. Physikalische Daten und Analyseergebnisse der Dichlorphenylosazone

| Verbindung                       | Kristallform                          | Schmp.<br>°C | Bruttoformel<br>(Mol.-Gew.)         | Elementaranalyse<br>C H N                      |
|----------------------------------|---------------------------------------|--------------|-------------------------------------|--|
| <i>2.3-Dichlor-phenylosazone</i> |                                       |              |                                     |  |
| D-Mannose, D-Fructose            | Gelbe Nadeln<br>(Äthanol)             | 202          | $C_{18}H_{18}Cl_4N_4O_4$<br>(496.2) | Ber. 43.57 3.66 11.29<br>Gef. 43.53 3.89 11.21 |
| <i>2.4-Dichlor-phenylosazone</i> |                                       |              |                                     |  |
| D-Glucose, D-Fructose            | Gelbe Nadeln<br>(50-proz. n-Propanol) | 226          | $C_{18}H_{18}Cl_4N_4O_4$<br>(496.2) | Ber. 43.57 3.66 11.29<br>Gef. 43.67 3.90 10.97 |
| D-Ribose                         | Gelbe Nadeln<br>(50-proz. n-Propanol) | 156          | $C_{17}H_{16}Cl_4N_4O_3$<br>(466.2) | Ber. 43.80 3.46 12.02<br>Gef. 43.55 3.39 11.95 |
| <i>2.5-Dichlor-phenylosazone</i> |                                       |              |                                     |  |
| D-Glucose, D-Fructose            | Gelbe Nadeln<br>(50-proz. n-Propanol) | 242          | $C_{18}H_{18}Cl_4N_4O_4$<br>(496.2) | Ber. 43.57 3.66 11.29<br>Gef. 43.47 3.88 11.16 |
| L-Arabinose                      | Gelbe Nadeln<br>(50-proz. n-Propanol) | 192          | $C_{17}H_{16}Cl_4N_4O_3$<br>(466.2) | Ber. 43.80 3.46 12.02<br>Gef. 43.95 3.33 11.75 |
| <i>3.4-Dichlor-phenylosazone</i> |                                       |              |                                     |  |
| D-Glucose, D-Fructose            | Gelbe Nadeln<br>(50-proz. n-Propanol) | 199          | $C_{18}H_{18}Cl_4N_4O_4$<br>(496.2) | Ber. 43.57 3.66 11.29<br>Gef. 43.32 3.62 11.06 |

4 und 8 Stdn. werden Proben von je 5  $\mu$ l entnommen und auf Papierstreifen (Schleicher & Schüll 2043a) aufgetragen. Die chromatographische Entwicklung erfolgt absteigend mit n-Butanol/Aceton/Wasser (7 : 2 : 1). Danach werden die lufttrockenen Streifen mit einer 1-proz. Lösung von *p*-Amino-benzoësäure in Isobutanol besprüht und 15 Min. im Luftstrom bei Raumtemp. getrocknet. Anschließend sprüht man eine 0.5-proz. Lösung von Oxalsäure in Eisessig auf und erhitzt das Papier 10 Min. auf 110°.

b) Die Lösungen von je 0.25 mMol *Zucker* und 0.25 mMol *Hydrazin* in 2 ccm 95-proz. n-Propanol werden 30 Min. im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach weiteren 30 Min. bzw. nach 6 Stdn. entnimmt man den auf Raumtemp. abgekühlten Reaktionsgemischen Proben von je 5  $\mu$ l und 15  $\mu$ l und trägt diese auf Papierstreifen auf. Die chromatographische Untersuchung erfolgt analog a).

Während in allen Ansätzen nach a) sowie b) (5- $\mu$ l-Proben) im Beobachtungszeitraum keine Hydrazone nachweisbar sind, zeigen die Chromatogramme der Reaktionsgemische b) (15- $\mu$ l-Proben) neben den Zuckerflecken weitere braune bis rotbraune Flecke mit den *R*<sub>f</sub>-Werten 0.64 (*D*-Fructose), 0.66 (*D*-Galaktose) und 0.76 (*L*-Arabinose).

*Bildung von D-Fructose- und D-Mannose-[2,3-dichlor-phenylosazon] aus den Hydrazonen:* Eine Suspension von 800 mg *Fructose-hydrazon* in 20 ccm 30-proz. Essigsäure wird auf dem Wasserbad erwärmt, wobei nach kurzer Zeit Lösung erfolgt und nach etwa 15 Min. die Abscheidung des Osazons beginnt. Nach insgesamt 45 Min. lässt man das Gemisch erkalten und trennt das Osazon ab, das aus Äthanol bei 201° schmilzt. Ausb. 180 mg (46% d. Th.). Misch-Schmp. mit einer authent. Probe ohne Depression.

10 ccm des Filtrats werden mit verd. Natronlauge alkalisiert und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wird mit dem gleichen Vol. Äthanol verdünnt, mit 0.5 ccm *Salicylaldehyd* versetzt und 24 Stdn. im Kühlschrank aufbewahrt. Das abgeschiedene *Salicylaldehyd-[2,3-dichlor-anil]* bildet gelbe Nadeln (aus 50-proz. Äthanol) vom Schmp. 89°.

C13H9Cl2NO (266.1) Ber. C 58.67 H 3.41 N 5.26 Gef. C 58.67 H 3.54 N 5.43

Der Nachweis der *D-Fructose* im Filtrat erfolgt papierchromatographisch mit n-Butanol/Eisessig/Wasser = 4 : 1 : 5 (Papier Schleicher & Schüll 2043bM). *Ammoniak* wird mit Natronlauge aus dem Filtrat ausgetrieben und durch Salmiakbildung sowie mit Lackmus nachgewiesen.

Bei analoger Behandlung des *D-Mannose-hydratons* werden 145 mg (37% d. Th.) *Osazon* vom Schmp. 200° erhalten. Misch-Schmp. mit *D-Fructose-osazon* ohne Depression.

*Trennung von L-Arabinose und D-Mannose:* Die Lösung von 2.5 mMol *L-Arabinose*, 2.5 mMol *D-Mannose* und 10 mMol 2,4-Dichlor-phenylhydrazin in 30 ccm 30-proz. Essigsäure wird in einem verschlossenen Gefäß bei Raumtemp. aufbewahrt. Nach etwa 10 Min. beginnt die Abscheidung des *Arabinose-hydratons*, das nach weiteren 30 Min. abgesaugt und aus 50-proz. Äthanol umkristallisiert wird. Ausb. 45% d. Th. Misch-Schmp. mit Vergleichssubstanz ohne Erniedrigung.

Aus dem Filtrat kann nach 24 Stdn. das *Mannose-osazon* abgetrennt werden, das nach Kristallisation aus 50-proz. n-Propanol mit *D-Fructose-osazon* gemischt, keine Schmp.-Depression zeigt. Ausb. 15% d. Th.