

## HANS-HARTWIG STROH und BERTHOLD IHLO

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

### Über die Bildung und Konstitution der Reaktionsprodukte von Zuckern und Tolyhydrazinen<sup>2)</sup>

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

(Eingegangen am 7. August 1962)

Die Bedingungen zur Gewinnung von Zucker-tolyl- und -methyltolyl-hydrazone werden untersucht. In essigsaurer Lösung bilden die primären Hydrazine je nach Art des eingesetzten Zuckers Hydrazone oder Osazone. Erstere lassen sich in saurem Milieu ohne weiteren Hydrazinzusatz in Osazone überführen. Die UV-Absorptionsspektren eignen sich gut zur Identifizierung der nicht kristallisierenden Reaktionsprodukte, nicht jedoch zur Klärung von Strukturfragen. Dagegen können aus der Formazanreaktion der Zucker-tolyhydrazone Hinweise für das überwiegende Auftreten der cyclischen oder acyclischen Form erhalten werden. Die möglichen Zusammenhänge zwischen Konstitution und Löslichkeit der Hydrazone werden diskutiert.

Die früher beobachtete Reaktionsspezifität der isomeren Tolyhydrazine und ihrer  $\alpha$ -Methylderivate gegenüber Zuckern<sup>3)</sup> ließ zunächst vermuten, daß in den Fällen, in denen keine Hydrazone isoliert werden konnten, die Reaktionspartner nicht miteinander kondensieren. Zur Klärung dieser Frage wurden L-Arabinose, D-Xylose, L-Rhamnose, D-Galaktose, D-Glucose, D-Mannose, D-Fructose und L-Sorbose mit den Hydrazoniumchloriden in wäßriger, acetatgepufferter Lösung (a), mit den freien Basen in 20-proz. Essigsäure (b) bzw. in siedender äthanolischer Lösung (c) umgesetzt. Wie aus Tab. 1, Spalte I ersichtlich, waren nach Methode a und c nur die bereits beschriebenen Hydrazone<sup>3-5)</sup> erhältlich, während das Verfahren b (vgl. Spalte III) je nach Art des eingesetzten Zuckers Hydrazone oder Osazone lieferte. Ein Vergleich der drei Methoden zeigt, daß die Umsetzung der Zucker mit den Hydrazinen in alkoholischer Lösung jeweils die höchsten Ausbeuten an Hydrazon ergab. Zur Gewinnung der bisher noch nicht bekannten Hydrazone (vgl. Tab. 1, Spalte II) wurden die Komponenten deshalb in Äthanol bzw. Methanol in der Siedehitze umgesetzt, und das gebildete Hydrazon nach dem Verdampfen des Alkohols isoliert. Die nicht kristallisierenden Reaktionsprodukte konnten spektrophotometrisch als Hydrazone identifiziert werden. Während die primären Hydrazine unter diesen Bedingungen mit allen geprüften Zuckern zu Hydrazonen kondensierten, reagierten die asymm.

<sup>1)</sup> VII. Mitteil.: H.-H. STROH und H. LAMPRECHT, Chem. Ber. 96, 651 [1963], vorstehend.

<sup>2)</sup> Nähere Angaben siehe Diplomarb. B. IHLO, Pädagog. Hochschule Potsdam 1962.

<sup>3)</sup> H.-H. STROH, Chem. Ber. 90, 352 [1957].

<sup>4)</sup> A. W. VAN DER HAAR, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 36, 346 [1917]; 37, 108 [1918].

<sup>5)</sup> P. P. T. SAH und CHIA-ZEN TSEU, Sci. Rep. nat., Tsing Hua Univ., Ser. A 3, 409 [1936]; C. A. 30, 7105 [1936].

Tab. 1. Hydrazon- und Osazonbildung der untersuchten Hydrazine sowie Formazanbildung der Tolyhydrazone

Zuckerkomponente	Tolyhydrazin								$\alpha$ -Methyl-tolyhydrazin							
	$o$ -				$m$ -				$o$ -				$m$ -			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
L-Arabinose	—	+	O	+	+	—	O	+	+	—	+	O	+	—	+	+
D-Xylose	—	—	S	O	—	—	S	O	—	—	—	O	—	—	S	+
L-Rhamnose	—	—	+	O	+	+	O	—	+	—	+	H	+	—	+	—
D-Galaktose	+	—	H	+	+	—	Z	—	+	—	+	H	+	—	+	—
D-Glucose	—	—	S	O	—	—	S	O	—	—	S	O	—	—	+	+
D-Mannose	—	+	O	+	S	—	H	+	+	—	+	H	+	—	+	—
D-Fructose	—	+	O	—	—	—	S	O	—	—	—	S	O	—	—	—
L-Sorbose	—	—	S	O	—	—	S	O	—	—	—	S	O	—	—	—

I = in der Literatur beschriebene, II = erstmalig dargestellte (S = nicht kristallisierte) Hydrazone.  
 III = Reaktionsprodukte in 20-proz. Essigsäure (H = Hydrazon, O = Osazon, Z = Zersetzungsprodukt).  
 IV = Formazanbildung der Tolyhydrazone.

Methyl-tolylhydrazine nur mit Aldosen. Aus den Ansätzen der Ketosen konnten einerseits nach 24stündiger Einwirkung der  $\alpha$ -Methyl-tolylhydrazine 80–90% der eingesetzten Zucker zurückgewonnen und anderseits in den Reaktionsgemischen papierchromatographisch keine Kondensationsprodukte<sup>6)</sup> nachgewiesen werden.

Da die Reaktion der primären Hydrazine mit Zuckern in verd. Essigsäure überwiegend zu Osazonen führte, versuchten wir durch Variation einiger Faktoren die optimalen Bedingungen zur Gewinnung von Hydrazonen zu ermitteln. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigt Tab. 2. Die Essigsäurekonzentration sowie das Molverhältnis Zucker/Hydrazin hat nur auf die Ausbeute, aber nicht auf die Art des Kondensationsproduktes Einfluß. Mit steigender Säurekonzentration nimmt z. B. die Ausbeute an Galaktosehydrazon ab, während die an Glucoseosazon anwächst.

Tab. 2. Abhängigkeit der Kondensation von der Essigsäurekonzentration, Reaktionsdauer und vom Molverhältnis der Reaktionspartner

Reaktions- bedingungen	Molverhältnis Zucker : Hydrazin	Zuckerkomponente	
		D-Galaktose Ausb. in % d. Th.	D-Glucose Ausb. in % d. Th.
<i>Essigsäure- konzentration (%)</i>	<i>p</i> -Tolylhydrazin		
5	1:1.5	55 H	15 O
10	1:1.5	50 H	24 O
15	1:1.5	50 H	36 O
20	1:1.5	45 H	45 O
25	1:1.5	40 H	54 O
<i>Reaktionsdauer bei Raumtemp. in Stdn.</i>	<i>p</i> -Tolylhydrazin		
24	1:1.5	H	—
48	1:1.5	H	—
120	1:1.5	O	—
<i>Molverhältnis Reaktionszeit in Stdn.</i>	<i>o</i> -Tolylhydrazin		
24 (20°)	1:1	45 H	10 O
	1:2	55 H	25 O
	1:3	65 H	50 O
120 (20°)	1:1	15 O	20 O
	1:2	35 O	45 O
	1:3	75 O	75 O
3 (60°)	1:1	25 O	20 O
	1:2	45 O	45 O
	1:3	85 O	80 O

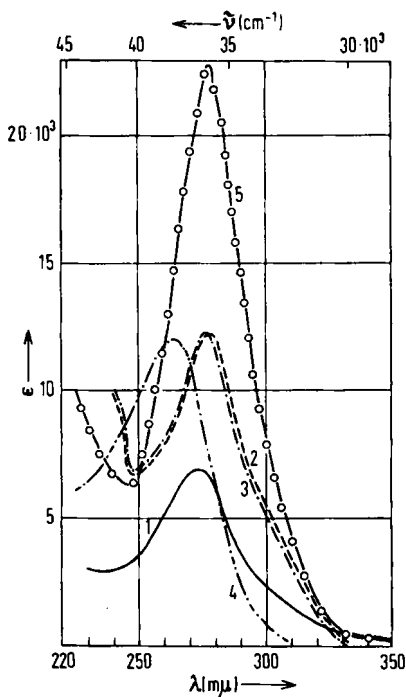
H = Hydrazon, O = Osazon.

Eine Erhöhung der Hydrazinkonzentration im Reaktionsgemisch hat bei verschieden langer Einwirkungszeit nur eine Steigerung der Ausbeute des Endproduktes zur Folge. Bei kurzer Reaktionsdauer (24 Stdn., 20°) bildet D-Galaktose selbst bei großem Hydrazinüberschuß nur das schwerlösliche Hydrazon und kein Osazon. Läßt man dagegen denselben Zucker bei gleichbleibendem Molverhältnis der Ausgangsstoffe über längere Zeit mit dem Hydrazin reagieren, dann resultiert das Osazon.

<sup>6)</sup> H.-H. STROH, E. DOMANN und E. HASCHKE, Z. Chem. 2, 338 [1962].

Die UV-Absorptionsspektren (Universal-Spektrophotometer VSU 1, VEB Carl Zeiss, Jena) der Zuckerhydrazone in  $10^{-4}m$  methanolischer Lösung (Schichtdicke 0.5 cm) gestatten keine Aussagen über die Struktur dieser Verbindungen.

Abbild. 1  
UV-Spektren in Methanol  
von Phenylhydrazin (1),  
D-Glucosephenylhydrazon a,  
cyclische Form (2),  
D-Glucosephenylhydrazon b,  
acyclische Form (3),  
L-Arabinose- $\alpha$ -methyl-*o*-tolylhydrazon (4)  
und  
L-Arabinose- $\alpha$ -methyl-*p*-tolylhydrazon (5)



Wie Tab. 3 und Abbild. 1 zeigen, sind die Spektren des cyclischen<sup>7)</sup> und acyclischen D-Glucosephenylhydrazons<sup>8)</sup> praktisch identisch. Die Zuckerhydrazone absorbieren mit Ausnahme der  $\alpha$ -Methyl-*o*-tolylhydrazone ( $\lambda_{\max} = 265 \text{ m}\mu$ ) im gleichen Wellenlängenbereich wie die entsprechenden Hydrazine ( $\lambda_{\max} = 276\text{--}279 \text{ m}\mu$ ). Hierbei bewirkt der Bindungspartner in den Hydrazonen (Zucker oder Aldehyd) keine Verschiebung der Wellenlänge des Absorptionsmaximums der Hydrazine, wohl aber eine beträchtliche Erhöhung der Absorptionsintensität.

Die Absorptionsspektren der Tolylosazone (vgl. Tab. 4 und Abbild. 2) unterscheiden sich hinsichtlich der Lage und Anzahl der Maxima deutlich von denen der Hydrazone. Hier ist auch eine Unterscheidung zwischen den *o*-, *m*- und *p*-Isomeren möglich, da die 2. Absorptionsmaxima der Osazone in dieser Reihenfolge eine Verschiebung zum langwelligen Gebiet hin aufweisen.

Einen besseren Einblick in die Strukturverhältnisse der Zuckertolylhydrazone bietet deren Reaktion mit Benzoldiazoniumchlorid in acetatgepuffertem Äthanol/Pyridin. Während eine Rotfärbung bei allen Umsetzungen zu beobachten war,

<sup>7)</sup> G. H. STEMPER, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1351 [1934].

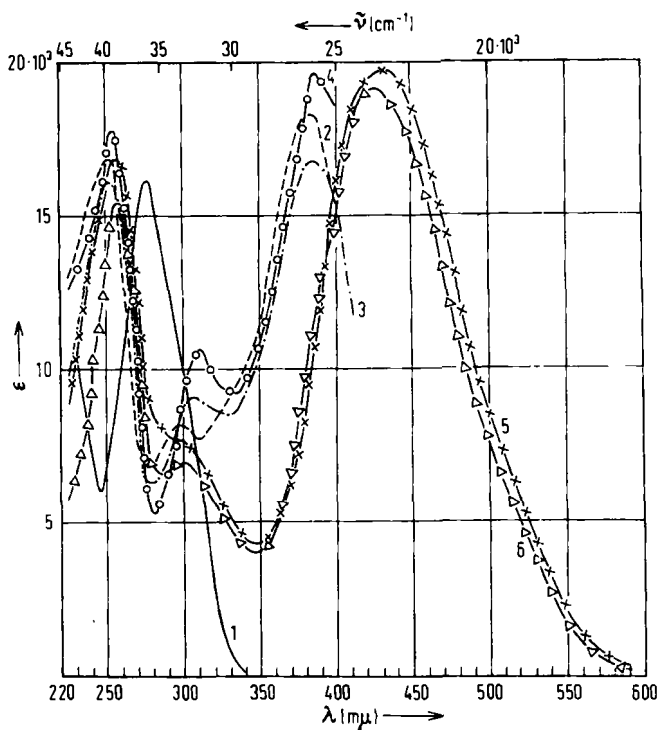
<sup>8)</sup> Vgl. Beilstein, 4. Aufl., Bd. XV, Hauptwerk, S. 221.



Tab. 4. UV-Spektren einiger Tolylosazone und *N*-Phenyl-*N'*-tolyl-formazane

	L-Arabinose		D-Xylose		L-Rhamnose		D-Galaktose		D-Mannose		D-Glucose		D-Fructose		L-Sorbose	
	λ	ε	λ	ε	λ	ε	λ	ε	λ	ε	λ	ε	λ	ε	λ	ε
<i>o</i> -Tolylosazone																
1. Maximum	254	6700	254	17000	254	17400	—	—	252	15400	252	15700	252	15600	254	12800
2. Maximum	300	5300	300	8300	300	8300	—	—	300	8100	300	8200	300	8300	300	7600
3. Maximum	385	9700	385	18300	385	18000	—	—	385	15700	385	15800	385	15800	385	15400
<i>m</i> -Tolylosazone																
1. Maximum	254	17400	252	16000	254	20000	—	—	—	—	254	18500	254	18400	254	15300
2. Maximum	305	9600	305	9100	305	9800	—	—	—	—	305	11000	305	10200	305	8700
3. Maximum	385	17300	385	16800	385	16800	—	—	—	—	385	18800	385	19200	385	15200
<i>p</i> -Tolylosazone																
1. Maximum	254	14300	254	17800	—	—	—	—	254	18200	254	18200	254	18000	254	18400
2. Maximum	310	8200	310	10600	—	—	—	—	310	11100	310	11000	310	11000	310	10600
3. Maximum	385	14100	385	19600	—	—	—	—	385	18800	385	18800	385	18600	385	19400
<i>N</i> -Phenyl- <i>N'</i> -( <i>o</i> -tolyl)-formazane																
1. Maximum	257	16800	—	—	247	12300	256	14200	248	12760	—	—	—	—	—	—
2. Maximum	300	7700	—	—	300	5300	300	6500	298	5880	—	—	—	—	—	—
3. Maximum	435	19800	—	—	450	16100	435	18600	450	14100	—	—	—	—	—	—
<i>N</i> -Phenyl- <i>N'</i> -( <i>m</i> -tolyl)-formazane																
1. Maximum	258	16200	—	—	—	—	—	—	258	14700	—	—	—	—	—	—
2. Maximum	295	7500	—	—	—	—	—	—	298	6600	—	—	—	—	—	—
3. Maximum	425	20000	—	—	—	—	—	—	442	16800	—	—	—	—	—	—
<i>N</i> -Phenyl- <i>N'</i> -( <i>p</i> -tolyl)-formazane																
1. Maximum	258	15400	—	—	258	15800	258	15500	258	15600	—	—	—	—	—	—
2. Maximum	300	7000	—	—	300	6300	298	7300	298	7100	—	—	—	—	—	—
3. Maximum	425	19200	—	—	445	17300	425	19000	440	18000	—	—	—	—	—	—

konnten in Substanz nur die in Tab. 1, Spalte IV, angeführten Hydrazoneformazane gewonnen werden. Das gleiche Ergebnis erhielten wir bei der Reaktion des Diazoniumsalzes mit den nicht isolierten, in alkoholischer Lösung aus Zucker und Hydrazin gebildeten Hydrazonen. Zur Identifizierung der Formazane wurden neben den Analysendaten die Misch-Schmelzpunkte mit den aus Zuckerphenylhydrazonen



Abbild. 2. UV-Spektren in Methanol von D-Xylose-*p*-tolylhydrazone (1), D-Xylose-*o*-tolylhydrazone (2), D-Xylose-*m*-tolylhydrazone (3), D-Xylose-*p*-tolylhydrazone (4), L-Arabinose-*N*-phenyl-*N'*-[*o*-tolyl]-formazan (5) und L-Arabinose-*N*-phenyl-*N'*-[*p*-tolyl]-formazan (6)

und den isomeren Toluoldiazoniumchloriden resultierenden Produkten<sup>9)</sup> sowie die UV-Spektren (vgl. Tab. 4) ermittelt. Letztere zeigen analog den Osonformazanen<sup>10)</sup> mit den Tolylosazonen in den ersten beiden Absorptionsmaxima eine sehr gute Übereinstimmung, während das 3. Maximum der Hydrazoneformazane stark bathochrom verschoben ist (Abbild. 2).

Unter der Annahme, daß sich die cyclische und die acyclische Form der Zuckerhydrazone miteinander im Gleichgewicht befinden, müßte dieses bei Verbindungen, die Formazane bilden, zugunsten des Hydrazons und bei jenen Substanzen, von denen

<sup>9)</sup> Die 3 isomeren D-Galaktose-*N*-phenyl-*N'*-tolyl-formazane sind beschrieben (vgl. P. G. DUBENKO, E. F. GORBENKO und P. S. PELKUS, J. allg. Chem. (russ.) 31, [93], 883 [1961]). Ihre Schmp. liegen z. T. beträchtlich tiefer als die unserer Präparate: 154° (*o*-), 160° (*p*-).

<sup>10)</sup> G. HENSEKE und M. WINTER, Chem. Ber. 92, 3159 [1959].

keine Formazane isolierbar sind, zur Seite der Hydrazinoverbindung verschoben sein. Von den hier geprüften isomeren Tolyhydrazonen ergaben mit Ausnahme des L-Rhamnose- und D-Galaktose-*m*-tolyhydrazons nur die jener Zucker, die den früher erwähnten Konfigurationstypen<sup>3)</sup> entsprechen, Formazane. Das bedeutet, daß diese überwiegend in der Hydrazonstruktur vorliegen, während bei den untersuchten Xylose- und Glucose-tolyhydrazonen die Ringstruktur vorherrscht. Da die cyclische Form des D-Glucose-phenylhydrazons in Wasser wesentlich leichter löslich ist als die acyclische Form<sup>11)</sup>, liegt die Vermutung nahe, daß die Reaktionsspezifität der untersuchten Hydrazine gegenüber Zuckern u. a. auf der durch die Struktur bedingten unterschiedlichen Löslichkeit der Zucker-tolyhydrazone beruht. Nach unseren Beobachtungen und denen anderer<sup>5)</sup> hängt letztere nicht allein von der Konfiguration des Zuckers, sondern auch von der Stellung der Methylgruppe im Kern des Hydrazinrestes ab, wobei allgemein die Löslichkeit der Tolyhydrazone vom *p*- zum *o*-Isomeren hin zunimmt.

Die Untersuchungen werden zur Ermittlung weiterer für das spezifische Reaktionsverhalten der Hydrazine maßgeblicher Faktoren (z. B. Kondensations- und Zersetzungsgeschwindigkeit, Basizität) fortgesetzt.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### *Gewinnung der Zucker-hydrazone und -osazone*

a) Die Lösung von jeweils 2.5 mMol Zucker, 3.75 mMol Hydrazoniumchlorid und 550 mg krist. Natriumacetat in 5 ccm Wasser wird 24 Stdn. bei Raumtemp. aufbewahrt. Danach trennt man den gebildeten Niederschlag ab und kristallisiert ihn um.

b) Zu der Lösung von je 3.75 mMol Hydrazin in 5 ccm Methanol oder 10 ccm Äthanol (evtl. unter Zusatz von 0.5–1 ccm Wasser) fügt man 2.5 mMol Zucker, erhitzt 30 Min. unter Rückfluß zum Sieden und läßt abkühlen. Nach 24 Stdn. wird das ausgeschiedene Hydrazon abgesaugt und umkristallisiert.

Wenn sich während 24stdg. Aufbewahrens des Reaktionsgemisches kein Niederschlag gebildet hat, engt man i. Vak. zum Sirup ein, der nur im Falle des D-Xylose-*p*-tolyhydrazons kristallin erstarrt. Die nicht kristallisierenden Rückstände werden zur Entfernung des unumgesetzten Hydrazins mehrmals mit Benzol und Äther behandelt. Durch Verreiben des Sirups mit absol. Äthanol bzw. Äther und anschließendes Verdampfen dieser Solventien i. Vak. kann in den meisten Fällen eine Kristallisation des Hydrazons erreicht werden.

c) Jeweils 2.5 mMol Zucker und 3.75 mMol Hydrazin werden in 7 ccm 20-proz. Essigsäure bei Raumtemp. zur Reaktion gebracht. Nach 24 Stdn. werden die meist kristallinen Abscheidungen abgesaugt und umkristallisiert.

Die wichtigsten Daten und Analysenergebnisse der Zuckerhydrazone und -osazone<sup>12)</sup> zeigt Tab. 5.

### *Variation der Bedingungen zur Kondensation in Essigsäure*

a) *Essigsäurekonzentration*: Man setzt 450 mg D-Galaktose bzw. 450 mg D-Glucose (je 2.5 mMol) mit je 455 mg *p*-Tolyhydrazin in jeweils 7 ccm Essigsäure verschiedener Konzen-

<sup>11)</sup> H. VOGEL und A. GEORG, Tabellen der Zucker und ihrer Derivate, S. 144, Springer-Verlag, Berlin 1931.

<sup>12)</sup> Die in der Tabelle nicht angeführten Tolylosazone sind beschrieben (vgl. P. P. T. SAH und CHIA-ZEN TSEU<sup>5)</sup>).



Tab. 5. Physikalische Daten und Analysenergebnisse der isolierten Hydrazone und Osazone

Verbindung	Kristallform	Ausb. in % d. Th.	Schmp. °C	$[\alpha]_D^{20}$ *	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Elementaranalyse C H N
<i>o-Tolylhydrazone</i>						
D-Mannose	Nadeln (Wasser)	50	156	+15°	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (284.2)	Ber. 54.92 7.09 9.86 Gef. 54.74 7.24 9.53
D-Fructose	Prismen (Methanol)	35	146	+ 4°	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (284.2)	Ber. 54.92 7.09 9.86 Gef. 54.57 6.94 9.56
L-Rhamnose	Nadeln (Methanol)	25	126—127	+ 8°	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (268.2)	Ber. 58.19 7.51 10.44 Gef. 58.30 7.21 10.35
L-Arabinose	Nadeln (Methanol)	40	144	+ 9°	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (254.2)	Ber. 56.69 7.14 11.02 Gef. 56.45 7.24 10.92
<i>p-Tolylhydrazone</i>						
D-Xylose	Nadeln (Wasser)	25	136—137	+10°	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (254.2)	Ber. 56.69 7.14 11.02 Gef. 56.94 6.97 11.07
<i>α-Methyl-o-tolylhydrazone</i>						
D-Mannose	Prismen (Benzol)	65	137	+10°	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (298.2)	Ber. 56.33 7.44 9.38 Gef. 56.67 7.50 8.89
D-Galaktose	Blättchen (Benzol)	50	128	nicht best.	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (298.2)	Ber. 56.33 7.44 9.38 Gef. 56.63 7.24 9.15
L-Rhamnose	Prismen (Benzol)	55	128—129	+ 5°	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (282.2)	Ber. 59.53 7.86 9.92 Gef. 59.88 8.08 9.76
L-Arabinose	Blättchen (Benzol)	40	107—108	+60°	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (268.2)	Ber. 58.19 7.51 10.44 Gef. 58.54 7.39 10.63

<i>α-Methyl-m-tolylhydrazone</i>									
D-Glucose	Nadeln (Benzol)	50	105	+ 8°	$C_{14}H_{22}N_2O_5$ (298.2)	Ber. 56.33 7.44 9.38 Gef. 55.97 7.34 8.97			
<i>α-Methyl-p-tolylhydrazone</i>									
D-Glucose	Rhomben (Benzol)	60	124	−35°	$C_{14}H_{22}N_2O_5$ (298.2)	Ber. 56.33 7.44 9.38 Gef. 56.73 7.49 9.41			
D-Xylose	Blättchen (Benzol)	45	112—113	−33°	$C_{13}H_{20}N_2O_4$ (268.2)	Ber. 58.19 7.51 10.44 Gef. 58.09 7.59 10.66			
<i>o-Tolylsazone</i>									
L-Sorbose	Gelbe Prismen (30-proz. Äthanol)	45	162	—	$C_{20}H_{26}N_4O_4$ (386.4)	Ber. — — 14.50 Gef. — — 14.28			
L-Rhamnose	Gelbe Nadeln (20-proz. Äthanol)	30	153	—	$C_{20}H_{26}N_4O_3$ (370.4)	Ber. — — 15.13 Gef. — — 14.97			
<i>m-Tolylsazone</i>									
L-Sorbose	Gelbe Prismen (20-proz. Äthanol)	45	174	—	$C_{20}H_{26}N_4O_4$ (386.4)	Ber. — — 14.50 Gef. — — 14.58			
L-Rhamnose	Gelbe Nadeln (20-proz. Äthanol)	35	151	—	$C_{20}H_{26}N_4O_3$ (370.4)	Ber. — — 15.13 Gef. — — 15.28			
<i>p-Tolylsazone</i>									
L-Sorbose	Gelbe Prismen (25-proz. Äthanol)	45	176	—	$C_{20}H_{26}N_4O_4$ (386.4)	Ber. — — 14.50 Gef. — — 14.39			

\* Alle Drehwerte wurden in absol. Pyridin ( $c \approx 1$ ) gemessen.

tration bei Raumtemp. um. Nach 24 Stdn. werden die Reaktionsprodukte abgetrennt, mit Wasser gewaschen und aus Äthanol (Galaktosehydrazon) bzw. 50-proz. Äthanol (Glucoseosazon) umkristallisiert.

b) *Reaktionsdauer*: Die Lösungen von je 450 mg *D-Galaktose* und 455 mg *p-Tolyldiazin* in 7 ccm 20-proz. Essigsäure werden verschieden lang in verschlossenen Gefäßen bei Raumtemp. aufbewahrt. Die Aufarbeitung erfolgt analog a).

c) *Molverhältnis Zucker/Hydrazin*: 450 mg *D-Galaktose* bzw. *D-Glucose* (1 Mol) und 305 mg (1 Mol), 610 mg (2 Mol) oder 915 mg (3 Mol) *o-Tolyldiazin* werden in 7 ccm 20-proz. Essigsäure gelöst. Die Lösungen läßt man 24 bzw. 120 Stdn. bei 20° oder 3 Stdn. bei 60° stehen und isoliert die Reaktionsprodukte in zuvor beschriebener Weise.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen vermittelt Tab. 2.

*Formazanreaktion der isolierten Tolyldiazone*: Man löst 2 mMol *Diazon* (evtl. in der Wärme) in einem Gemisch von 7.5 ccm Pyridin und 7.5 ccm Äthanol. Zu der klaren, mit 0.6 g krist. Natriumacetat versetzten und auf -10° abgekühlten Lösung fügt man unter Rühren tropfenweise 2 ccm *Benzoldiazoniumchloridlösung*<sup>13)</sup>, wobei die Temp. nicht über -5° steigen soll. Danach wird das Reaktionsgemisch noch 15 Min. unter Kühlung turbiniert,

Tab. 6. Physikalische Daten und Analysenergebnisse der Formazane

Verbindung	Kristallform	Schmp. °C	Ausb. in % d. Th.	Summenformel (Mol.-Gew.)	N-Werte Ber. Gef.	
<i>N-Phenyl-N'-(o-tolyl)-formazane</i>						
D-Galaktose	Rotbraune Blättchen	174—175	45	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> (388.4)	14.43	14.07
D-Mannose	Rotes amorphes Pulver	165—166	40	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> (388.4)	14.43	14.66
L-Rhamnose	Rotes amorphes Pulver	177—178	45	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> (372.4)	15.05	15.34
L-Arabinose	Rotbraune Blättchen	166	45	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> (358.4)	15.63	15.72
<i>N-Phenyl-N'-(m-tolyl)-formazane</i>						
D-Mannose	Glänzende rotbraune Blättchen	167	50	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> (388.4)	14.43	14.21
L-Arabinose	Glänzende rotbraune Blättchen	169	48	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> (358.4)	15.63	15.48
<i>N-Phenyl-N'-(p-tolyl)-formazane</i>						
D-Galaktose	Rotbraune Blättchen	182	50	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> (388.4)	14.43	14.61
D-Mannose	Glänzende rotbraune Blättchen	172—173	45	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> (388.4)	14.43	14.17
L-Rhamnose	Rotes amorphes Pulver	172	40	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> (372.4)	15.05	14.92
L-Arabinose	Glänzende rotbraune Blättchen	171	52	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> (358.4)	15.63	15.40

<sup>13)</sup> L. MESTER und A. MAJOR, J. Amer. chem. Soc. 77, 4297 [1955].

anschließend in das 5fache Vol. Eiswasser eingetührt und 24 Stdn. bei Raumtemp. aufbewahrt. Das abgeschiedene *Formazan* wird abgetrennt, mit Wasser sowie Äther gewaschen und nach dem Trocknen mehrmals aus n-Butanol umkristallisiert.

*Formazanbildung ohne Isolierung des Hydrazons:* 2 mMol Zucker und 2 mMol Hydrazin werden in 7.5 ccm Äthanol 30 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach 48stdg. Aufbewahren bei Raumtemp. versetzt man die Lösung mit 7.5 ccm Pyridin und 0.6 g krist. Natriumacetat. Die Umsetzung mit dem Diazoniumsalz und die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgen, wie zuvor beschrieben.

Die gewonnenen Verbindungen sind in Tab. 6 beschrieben. Die Misch-Schmpp. mit in analoger Weise durch Reaktion der Zuckerphenylhydrazone mit den isomeren Toluoldiazoniumchloriden erhaltenen Formazanen<sup>9)</sup> zeigen keine Depression.

---