

HANS-HARTWIG STROH und BERTHOLD IHLO

Zur Kondensation von Carbonylverbindungen mit Hydrazinen, VIII¹⁾

Über die Bildung und Konstitution der Reaktionsprodukte von Zuckern und Tollyhydrazinen²⁾

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

(Eingegangen am 7. August 1962)

Die Bedingungen zur Gewinnung von Zucker-tolyl- und -methyltolyl-hydrazenen 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-tolylhydrazone 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 Tollyhydrazine und ihrer α -Methylderivate gegenüber Zuckern³⁾ 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 Hydrazone³⁻⁵⁾ 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.

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

2) Nähere Angaben siehe Diplomarb. B. IHLO, Pädagog. Hochschule Potsdam 1962.

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

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

5) 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				α -Methyl-tolylhydrazin			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV
L-Arabinose	-	+	O	+	+	-	O	+
D-Xylose	-	S	O	-	-	S	O	-
L-Rhamnose	-	+	O	+	+	-	O	-
D-Galaktose	+	-	H	+	-	Z	-	-
D-Glucose	-	S	O	-	-	S	O	-
D-Mannose	-	+	O	+	S	-	H	+
D-Fructose	-	+	O	-	-	S	O	-
L-Sorbose	-	S	O	-	-	S	O	-

I = in der Literatur beschriebene, II = erstmalig dargestellte (S = nicht kristallisierte) Hydrazone.

III = Reaktionsprodukte in 20-proz. Essigäure (H = Hydrazon, O = Osazon, Z = Zersetzungsprodukt).

IV = Formazanbildung der Tolyhydrazone.

Methyl-tolylhydrazine nur mit Aldosen. Aus den Ansätzen der Ketosen konnten einerseits nach 24 stündiger Einwirkung der α -Methyl-tolylhydrazine 80–90% der eingesetzten Zucker zurückgewonnen und anderseits in den Reaktionsgemischen papierchromatographisch keine Kondensationsprodukte⁶⁾ 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 Galaktosehydrazen ab, während die an Glucoseosazon anwächst.

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

Reaktionsbedingungen	Molverhältnis Zucker : Hydrazin	Zuckerkomponente	
Essigsäurekonzentration (%)	<i>p</i> -Tolylhydrazin	D-Galaktose Ausb. in % d. Th.	D-Glucose Ausb. in % d. Th.
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
Reaktionsdauer bei Raumtemp. in Stdn.	<i>p</i> -Tolylhydrazin		
24	1 : 1.5	H	—
48	1 : 1.5	H	—
120	1 : 1.5	O	—
Molverhältnis Reaktionszeit in Stdn.	<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 = Hydrazen, 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 Hydrazen und kein Osazon. Läßt man dagegen denselben Zucker bei gleichbleibendem Molverhältnis der Ausgangsstoffe über längere Zeit mit dem Hydrazin reagieren, dann resultiert das Osazon.

⁶⁾ 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.

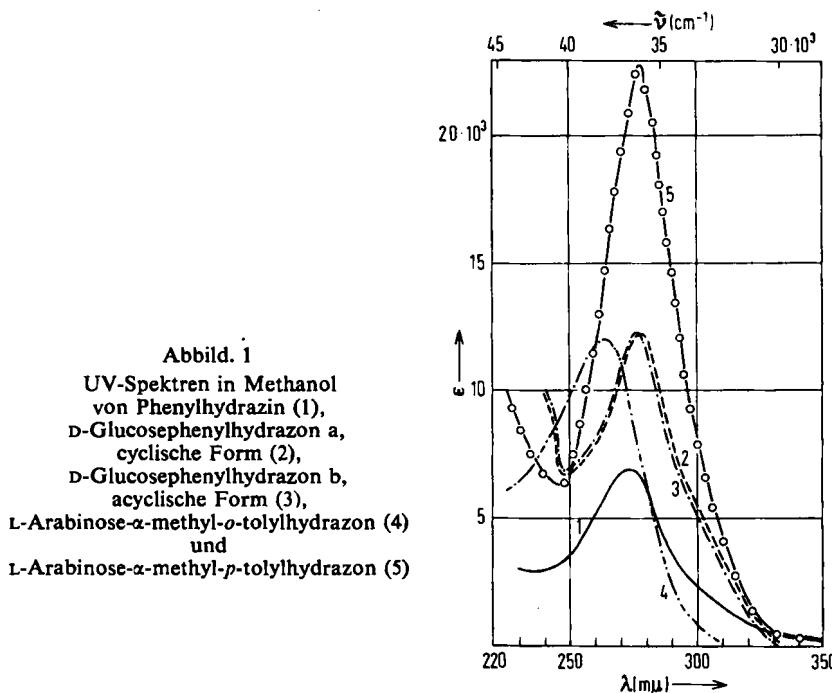


Abbildung 1
UV-Spektren in Methanol
von Phenylhydrazin (1),
D-Glucosephenylhydrazone a,
cyclische Form (2),
D-Glucosephenylhydrazone b,
acyclische Form (3),
L-Arabinose- α -methyl-*o*-tolylhydrazone (4)
und
L-Arabinose- α -methyl-*p*-tolylhydrazone (5)

Wie Tab. 3 und Abbild. 1 zeigen, sind die Spektren des cyclischen⁷⁾ und acyclischen D-Glucosephenylhydrazons⁸⁾ praktisch identisch. Die Zuckerhydrazone absorbieren mit Ausnahme der α -Methyl-*o*-tolylhydrazone ($\lambda_{\text{max}} = 265 \text{ m}\mu$) im gleichen Wellenlängenbereich wie die entsprechenden Hydrazine ($\lambda_{\text{max}} = 276 - 279 \text{ m}\mu$). 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 Zuckertolyhydrazone bietet deren Reaktion mit Benzoldiazoniumchlorid in acetatgepuffertem Äthanol/Pyridin. Während eine Rotfärbung bei allen Umsetzungen zu beobachten war,

⁷⁾ G. H. STEMPLE, J. Amer. chem. Soc. 56, 1351 [1934].

⁸⁾ Vgl. Beilstein, 4. Aufl., Bd. XV, Hauptwerk, S. 221.

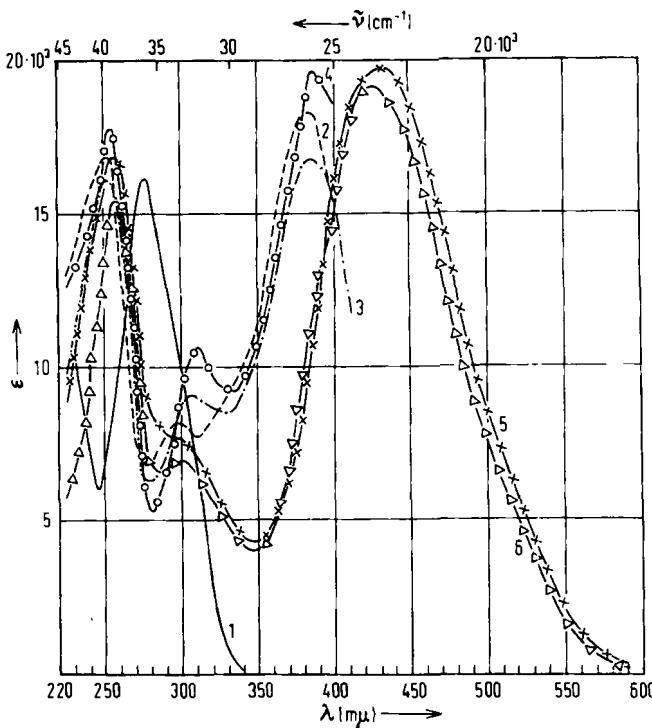
Tab. 3. UV-Spektren einiger Zucker, Hydrazine und Hydrazone

	Phenylhydrazone						Tolylhydrazone						α -Methyl-tolylhydrazone					
	λ_{max}	ϵ_{max}	λ_{max}	ϵ_{max}	λ_{max}	ϵ_{max}	λ_{max}	ϵ_{max}										
L-Arabinose	—	—	278	12700	278	16400	277	22400	265	12000	278	22400	278	22800	—	—	—	—
D-Xylose	—	—	—	—	—	—	277	16200	—	—	—	—	—	—	277	21200	—	—
D-Lyxose	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	278	21600	—	—
L-Fucose	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	278	24000	—	—
L-Rhamnose	—	—	277	15400	278	16300	277	18400	265	12000	280	21200	278	23400	—	—	—	—
D-Fructose	—	—	278	14800	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
D-Galaktose	—	—	277	18100	277	18800	277	13900	265	12100	278	19200	278	22300	—	—	—	—
D-Mannose	—	—	278	12000	—	278	18000	265	12000	278	23800	279	24800	—	—	—	—	—
D-Glucose	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	277	15900	279	16900	—	—	—
D-Glucose, acyclische Form	276	12300	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
D-Glucose, cyclische Form	278	12200	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Formaldehyd	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	278	16400	—	—
Hydrazin	277	6900	277	6300	277	6240	277	10200	277	5540	277	14800	277	15500	—	—	—	—

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	λ	λ	λ	λ	λ	λ	λ
	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ
<i>o</i> -Tolylosazone								
1. Maximum	254	6700	254	17000	254	17400	—	252
2. Maximum	300	5300	300	8300	300	8300	300	252
3. Maximum	385	9700	385	18300	385	18000	385	15700
<i>m</i> -Tolylosazone								
1. Maximum	254	17400	252	16000	254	20000	—	254
2. Maximum	305	9600	305	9100	305	9800	—	305
3. Maximum	385	17300	385	16800	385	16800	—	385
<i>p</i> -Tolylosazone								
1. Maximum	254	14300	254	17800	—	—	—	254
2. Maximum	310	8200	310	10600	—	—	—	310
3. Maximum	385	14100	385	19600	—	—	—	385
<i>N</i> -Phenyl- <i>N'</i> -(<i>o</i> -tolyl)-formazane								
1. Maximum	257	16800	—	—	247	12300	256	18200
2. Maximum	300	7700	—	—	300	5300	300	254
3. Maximum	435	19800	—	—	450	16100	435	18800
<i>N</i> -Phenyl- <i>N'</i> (<i>m</i> -tolyl)-formazane								
1. Maximum	258	16200	—	—	—	—	248	12760
2. Maximum	295	7500	—	—	—	—	298	—
3. Maximum	425	20000	—	—	—	—	442	14100
<i>N</i> -Phenyl- <i>N'</i> (<i>p</i> -tolyl)-formazane								
1. Maximum	258	15400	—	—	258	15800	258	15600
2. Maximum	300	7000	—	—	300	6300	298	7100
3. Maximum	425	19200	—	—	445	17300	425	19000

konnten in Substanz nur die in Tab. 1, Spalte IV, angeführten Hydrazonformazane 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-tolylsazon (2), D-Xylose-m-tolylsazon (3), D-Xylose-p-tolylsazon (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 Produkten⁹⁾ sowie die UV-Spektren (vgl. Tab. 4) ermittelt. Letztere zeigen analog den Osonformazanen¹⁰⁾ mit den Tolylosazonen in den ersten beiden Absorptionsmaxima eine sehr gute Übereinstimmung, während das 3. Maximum der Hydrazonformazane 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

⁹⁾ 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 Schm. liegen z. T. beträchtlich tiefer als die unserer Präparate: 154° (o-), 160° (p-).

¹⁰⁾ 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 Tolylyhydrazonen ergaben mit Ausnahme des L-Rhamnose- und D-Galaktose-*m*-tolylhydrazons nur die jener Zucker, die den früher erwähnten Konfigurationstypen³⁾ entsprechen, Formazane. Das bedeutet, daß diese überwiegend in der Hydrazonstruktur vorliegen, während bei den untersuchten Xylose- und Glucose-tolylyhydrazonen die Ringstruktur vorherrscht. Da die cyclische Form des D-Glucose-phenylhydrazons in Wasser wesentlich leichter löslich ist als die acyclische Form¹¹⁾, liegt die Vermutung nahe, daß die Reaktionsspezifität der untersuchten Hydrazine gegenüber Zuckern u. a. auf der durch die Struktur bedingten unterschiedlichen Löslichkeit der Zucker-tolylyhydrazone beruht. Nach unseren Beobachtungen und denen anderer⁵⁾ 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 Tolylyhydrazone 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 24 stdg. Aufbewahrens des Reaktionsgemisches kein Niederschlag gebildet hat, engt man i. Vak. zum Sirup ein, der nur im Falle des D-Xylose-*p*-tolylhydrazons kristallin erstarrt. Die nicht kristallisierenden Rückstände werden zur Entfernung des umgesetzten 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 -osazone¹²⁾ 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*-Tolylyhydrazin in jeweils 7 ccm Essigsäure verschiedener Konzen-

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

¹²⁾ Die in der Tabelle nicht angeführten Tolylosazone sind beschrieben (vgl. P. P. T. SAH und CHIA-ZEN TSEU⁵⁾).

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°	$C_{13}H_{20}N_2O_5$ (284,2)	Ber. 54,92 7,09 9,86 Gef. 54,74 7,24 9,53
D-Fructose	Prismen (Methanol)	35	146	+ 4°	$C_{13}H_{20}N_2O_5$ (284,2)	Ber. 54,92 7,09 9,86 Gef. 54,57 6,94 9,56
L-Rhamnose	Nadeln (Methanol)	25	126—127	+ 8°	$C_{13}H_{20}N_2O_4$ (268,2)	Ber. 58,19 7,51 10,44 Gef. 58,30 7,21 10,35
L-Arabinose	Nadeln (Methanol)	40	144	+ 9°	$C_{12}H_{18}N_2O_4$ (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°	$C_{12}H_{18}N_2O_4$ (254,2)	Ber. 56,69 7,14 11,02 Gef. 56,94 6,97 11,07
<i>α-Methyl-<i>o</i>-tolylhydrazone</i>						
D-Mannose	Prismen (Benzol)	65	137	+ 10°	$C_{14}H_{22}N_2O_5$ (298,2)	Ber. 56,33 7,44 9,38 Gef. 56,67 7,50 8,89
D-Galaktose	Blättchen (Benzol)	50	128	nicht best.	$C_{14}H_{22}N_2O_5$ (298,2)	Ber. 56,33 7,44 9,38 Gef. 56,63 7,24 9,15
L-Rhamnose	Prismen (Benzol)	55	128—129	+ 5°	$C_{14}H_{22}N_2O_4$ (282,2)	Ber. 59,53 7,86 9,92 Gef. 59,88 8,08 9,76
L-Arabinose	Blättchen (Benzol)	40	107—108	+ 60°	$C_{13}H_{20}N_2O_4$ (268,2)	Ber. 58,19 7,51 10,44 Gef. 58,54 7,39 10,63

<i>α</i> -Methyl- <i>m</i> -tolylhydrazone							
D-Glucose	Nadeln (Benzol)	50	105	+ 8°	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₅ (298.2)	Ber. 56.33 7.44 9.38 Gef. 55.97 7.34 8.97	
<i>α</i> , <i>β</i> -Methyl- <i>p</i> -tolylhydrazone							
D-Glucose	Rhomben (Benzol)	60	124	-35°	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O 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 ₂ O ₄ (268.2)	Ber. 58.19 7.51 10.44 Gef. 58.09 7.59 10.66	
<i>o</i> -Tolylsazone							
L-Sorbitose	Gele Prismen (30-proz. Äthanol)	45	162	-	C ₂₀ H ₂₆ N ₄ O ₄ (386.4)	Ber. - - 14.50 Gef. - - 14.28	
L-Rhamnose	Gele Nadeln (20-proz. Äthanol)	30	153	-	C ₂₀ H ₂₆ N ₄ O ₃ (370.4)	Ber. - - 15.13 Gef. - - 14.97	
<i>m</i> -Tolylsazone							
L-Sorbitose	Gele Prismen (20-proz. Äthanol)	45	174	-	C ₂₀ H ₂₆ N ₄ O ₄ (386.4)	Ber. - - 14.50 Gef. - - 14.58	
L-Rhamnose	Gele Nadeln (20-proz. Äthanol)	35	151	-	C ₂₀ H ₂₆ N ₄ O ₃ (370.4)	Ber. - - 15.13 Gef. - - 15.28	
<i>p</i> -Tolylsazone							
L-Sorbitose	Gele Prismen (25-proz. Äthanol)	45	176	-	C ₂₀ H ₂₆ N ₄ O ₄ (386.4)	Ber. - - 14.50 Gef. - - 14.39	

* Alle Drehwerte wurden in absol. Pyridin (*c* = 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*-Tolylhydrazin 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*-Tolylhydrazin 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 *Hydrazone* (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 Röhren tropfenweise 2 ccm *Benzoldiazoniumchloridlösung*¹³⁾, 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. 14.43 Gef. 14.07
<i>N-Phenyl-N'-(o-tolyl)-formazane</i>					
<i>D</i> -Galaktose	Rotbraune Blättchen	174-175	45	C ₁₉ H ₂₄ N ₄ O ₅ (388.4)	14.43 14.07
<i>D</i> -Mannose	Rotes amorphes Pulver	165-166	40	C ₁₉ H ₂₄ N ₄ O ₅ (388.4)	14.43 14.66
<i>L</i> -Rhamnose	Rotes amorphes Pulver	177-178	45	C ₁₉ H ₂₄ N ₄ O ₄ (372.4)	15.05 15.34
<i>L</i> -Arabinose	Rotbraune Blättchen	166	45	C ₁₈ H ₂₂ N ₄ O ₄ (358.4)	15.63 15.72
<i>N-Phenyl-N'-(m-tolyl)-formazane</i>					
<i>D</i> -Mannose	Glänzende rotbraune Blättchen	167	50	C ₁₉ H ₂₄ N ₄ O ₅ (388.4)	14.43 14.21
<i>L</i> -Arabinose	Glänzende rotbraune Blättchen	169	48	C ₁₈ H ₂₂ N ₄ O ₄ (358.4)	15.63 15.48
<i>N-Phenyl-N'-(p-tolyl)-formazane</i>					
<i>D</i> -Galaktose	Rotbraune Blättchen	182	50	C ₁₉ H ₂₄ N ₄ O ₅ (388.4)	14.43 14.61
<i>D</i> -Mannose	Glänzende rotbraune Blättchen	172-173	45	C ₁₉ H ₂₄ N ₄ O ₅ (388.4)	14.43 14.17
<i>L</i> -Rhamnose	Rotes amorphes Pulver	172	40	C ₁₉ H ₂₄ N ₄ O ₄ (372.4)	15.05 14.92
<i>L</i> -Arabinose	Glänzende rotbraune Blättchen	171	52	C ₁₈ H ₂₂ N ₄ O ₄ (358.4)	15.63 15.40

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

anschließend in das 5fache Vol. Eiswasser eingerührt 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 48 stdg. 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 Formazanen⁹⁾ zeigen keine Depression.