

171. Günter Henseke und Walter Liebenow: Über Osonhydrazone, III. Mitteil.*): Über die Bedeutung der asymmetrisch disubstituierten Hydrazine als Reagens auf Ozone

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald]
(Eingegangen am 10. Mai 1954)

Während die monosubstituierten aromatischen Hydrazine mit Osonen zu den entsprechenden Osazonen reagieren, gelangt man bei der Einwirkung zahlreicher asymmetrisch disubstituierter Hydrazine zu kristallisierten Osonhydrazonen. Es wird die Darstellung einiger Osonhydrazone der *d*-Fructose, *d*-Galaktose, *l*-Sorbitose und *l*-Arabinose und ihre Umsetzung mit Phenylhydrazin zu Mischosazonen beschrieben. Die Synthese des kristallisierten 3-*l*-xylo-Tetraoxy-butyl]-chinoxalins aus *l*-Sorbitose-benzyl-phenylhydrazon und *o*-Phenylendiamin ist ein Beispiel für die präparative Bedeutung der Osonhydrazone.

Obgleich die Ozone zu den reaktionsfähigsten Zuckerderivaten gehören und zahlreiche Verfahren¹⁾ für ihre Darstellung zur Verfügung stehen, haben sie für die präparative Chemie bisher keine große Bedeutung erlangt. Die Ursache hierfür ist in erster Linie in der mangelnden Kristallisationsfähigkeit und der großen Empfindlichkeit dieser Verbindungen zu suchen, die es bisher nicht gestattet, Ozone in reiner Form zu gewinnen. Fast alle Autoren stimmen darin überein, daß die Ozone keine einheitlichen Substanzen, sondern Gemische tautomerer bzw. stereomerer Verbindungen darstellen. So diskutieren H. Ohle²⁾ 20, F. Petuely³⁾ sogar 29 isomere Formen der Hexosone. In keinem Fall konnte jedoch bisher ein Oson der Hexosen oder Pentosen kristallisiert erhalten werden. Dagegen ist es mehrfach gelungen, Ozone in Form kristallisierter Derivate zu isolieren. Hierher gehören neben dem Fructoson-methylphenylhydrazon¹⁾ das von Bayne und Mitarbb.⁴⁾ isolierte 1.2; 2.3; 5.6-Tri- und das 1.2; 2.3-Di-isopropyliden-glucosonhydrat. Auf ganz anderem Wege lassen sich nach K. Maurer und Mitarbb. Tetraacetyl-glucosonhydrat⁵⁾, Tetraacetyl-galactosonhydrat⁶⁾ und Triacetyl-glucosonhydrat⁷⁾ aus Acetohalogenosen gewinnen. H. Ohle und O. Hecht⁸⁾ beschrieben schließlich ein kristallisiertes 1-Phenyl-glucoson.

Die ergiebigen Darstellungsverfahren für das Fructoson-methylphenylhydrazon⁹⁾, seine ausgezeichneten Kristallisationseigenschaften und die nicht minder große Reaktionsfähigkeit bewogen uns, auch die Ozone anderer Monosaccharide in den Kreis der Betrachtung zu ziehen. Zunächst haben wir das Verhalten einiger asymmetrisch disubstituierter Hydrazine gegen Fructoson-

* II. Mitteil.: G. Henseke u. H. Hantschel, Chem. Ber. 87, 477 [1954]; vergl. W. Liebenow, Dissertat. Greifswald, 1954.

¹⁾ E. Fischer, Ber. dtsh. chem. Ges. 21, 2631 [1888]; E. Fischer u. E. F. Armstrong, ebenda 35, 3141 [1902]; E. Ruff u. G. Ollendorff, ebenda 32, 3234 [1899]; A. Herzfeld, ebenda 28, 442 [1895]; L. Brüll, C. 1907 I, 1437; R. Weidenhagen, Z. Wirtschaftsgr. Zuckerind. 87, 711 [1937]; C. 1938 I, 2184.

²⁾ Die Chemie der Monosaccharide und der Glykolyse, J. F. Bergmann, München 1931.

³⁾ Mh. Chem. 83, 765 [1952].

⁴⁾ S. Bayne, G. A. Collie u. J. A. Fewster, J. chem. Soc. [London] 1952, 2766.

⁵⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 1316 [1927]; 62, 332 [1929]; 63, 25 [1930]; 64, 281 [1931].

⁶⁾ K. Maurer u. A. Müller, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 2063 [1930].

⁷⁾ K. Maurer u. W. Petsch, Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 2011 [1931].

⁸⁾ Liebigs Ann. Chem. 481, 233 [1930].

⁹⁾ H. Ohle, G. Henseke u. A. Czyzewski, Chem. Ber. 86, 316 [1953].

lösung untersucht. Im Gegensatz zu den primären, aromatischen Hydrazinen, wie Phenyl-, 4-Nitrophenyl-, *p*-Bromphenyl- und β -Naphthyl-hydrazin, die mit Fructoson i. Ggw. von Essigsäure die entsprechenden Osazone bilden, reagieren die asymmetrisch disubstituierten Hydrazine, wie Methylphenyl-, Äthylphenyl-, Diphenyl-, Benzylphenyl- und Dibenzyl-hydrazin, mit Osonen nur bis zur Stufe des Osonhydrazons. Dieses bemerkenswerte Verhalten der sekundären aromatischen Hydrazine kann nicht durch eine sterische Hinderung erklärt werden, da Osazone der Monosaccharide mit asymmetrisch disubstituierten Hydrazinen bekannt sind¹⁰). Eine entscheidende Rolle wird vielmehr die Struktur des Osons spielen, denn wenn man dem Fructoson die von E. Fischer angegebene Konstitution einer Dicarbonylverbindung (I) zuschreibt, kann die Osonhydrazonbildung mit diesen Hydrazinen auf die verschiedene Reaktionsfähigkeit der asymmetrisch disubstituierten Hydrazine gegenüber Aldehyd- und Ketogruppe zurückzuführen sein.

Bereits J. v. Braun¹¹) wies darauf hin, daß asymmetrische Hydrazine mit Ketonen viel träger reagieren als mit Aldehyden. Kompliziertere asymmetrische Hydrazine vom Typus des 4,4'-Bis-[α -methyl-hydrazino]-diphenyl-methans reagieren mit Ketogruppen überhaupt nicht mehr, wie am Methylglyoxal, dem einfachsten Ketoaldehyd, gezeigt werden konnte. In Übereinstimmung mit diesen Befunden findet keine Hydrazonbildung mit Ketosen statt.

Prüft man das Verhalten des 4,4'-Bis-[α -methyl-hydrazino]-diphenyl-methans am *d*-Fructoson, so bildet sich in essigsaurer Lösung das Bis-[*d*-fructoson]-hydrazon Va. Diese Umsetzung deutet darauf hin, daß im Fructoson die Aldehydgruppe frei vorliegt bzw. sich leicht bilden kann. Überraschenderweise findet die Osonhydrazonbildung mit Methylphenylhydrazin auch noch im alkalischen Medium statt. Daraus läßt sich folgern, daß die Fructosonlösung sowohl im sauren als auch im alkalischen Medium das Oson in einer Form enthält, bei der die Aldehydgruppe bevorzugt reagiert.

Unsere Ergebnisse stimmen überein mit den Befunden von K. C. Dixon und K. Harrison¹²), die aus der Bildung von Schiffchen Basen und Bisulfitverbindungen das Vorliegen einer Carbonylgruppe bei den Osonen fordern. Sie erklären ferner die Beobachtungen von N. Bednarczyk und L. Marchlewski¹³), die auf Grund von Absorptionsmessungen auf das Vorliegen einer C:O-Doppelbindung schließen. B. Pigman und Goepf¹⁴) diskutieren schließlich als Ursache der Unbeständigkeit der Osone die Struktur eines Endiols des Reduktontyps (II). Dagegen konnte L. Brüll¹⁵) an Osonen keine Aldehydeigenschaften feststellen. In neuester Zeit versuchte F. Petuely³), die Konstitution der Osone mit Enolisierungsversuchen aufzuklären. Er kommt dabei zu dem Ergebnis, daß die Osone Gemische von Isomeren mit einer freien Ketogruppe und einem oder zwei Lactolringen im Molekül darstellen.

Unsere experimentellen Ergebnisse deuten auf das Vorliegen einer freien Aldehydgruppe in den Osonen hin, entsprechend den Formeln I, II, III oder IV. Wie wir in der II. Mitteil.*¹) zeigen konnten, haftet in dem Fructoson-methylphenylhydrazon der Methyl-phenyl-hydrazin-Rest mit Sicherheit am

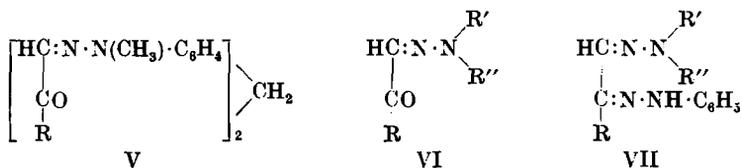
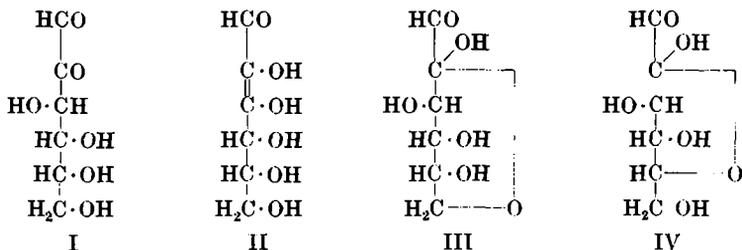
¹⁰) C. Neuberg, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 962 [1902]; R. Ofner, Mh. Chem. **27**, 76 [1906]. ¹¹) Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 2170 [1908].

¹²) Biochem. J. **26** 1954 [1932]. ¹³) Biochem. Z. **300** 42 [1938].

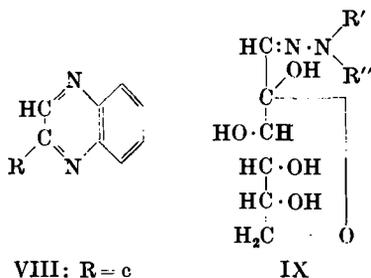
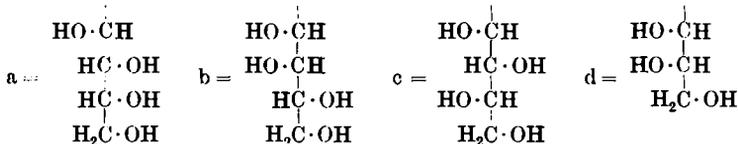
¹⁴) Lehrbuch: Chemistry of Carbohydrates, New York 1948.

¹⁵) Ricerca sci. **8 I** 527 [1937]; C. **1937 II**, 3606.

C-Atom 1 der Zuckerkette. In gleicher Weise reagieren auch die anderen asymmetrischen Hydrazine. Die entstehenden Osonhydrazone setzen sich nur in essigsaurer Lösung mit primären aromatischen Hydrazinen zum Mischosazon um. Daraus läßt sich folgern, daß die Ketogruppe nicht frei, sondern



R bedeutet in Formel V, VI und VII = a, b, c und d



maskiert als lactolisches Hydroxyl vorliegt. In Übereinstimmung damit gelingt in den Osonhydrazonen der Nachweis einer primären Alkoholgruppe nicht. Die Osonhydrazone enthalten offenbar, entsprechend der Formel III, einen 2.5-Lactolring. Dieses Isomere sollte auch in alkalischer Lösung zur Kondensation mit Hydrazinen befähigt sein, d.h. es kann sich in alkalischer Lösung nicht enolisieren, da die lactolische Ringform gegen Alkali beständig ist. Auf das Vorliegen von Lactolringen im Osonmolekül wurde bereits von anderen Autoren hingewiesen¹⁸⁾.

¹⁸⁾ A. Hynd, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. B 101, 244 [1927]; C. E. Becker u. C. E. May, J. Amer. chem. Soc. 71, 1941 [1949].

Für unsere Untersuchungen haben wir Osonlösungen nach der von uns entwickelten Methode⁹⁾ aus Osazonen durch Aufspaltung mit Salzsäure und Zersetzung des Phenylhydrazins mit Natriumnitrit hergestellt. Wir halten es für möglich, daß Osonlösungen, die nach anderen Verfahren gewonnen wurden, auch ein anderes chemisches Verhalten zeigen.

Auf Zugabe von asymmetrischem Diphenylhydrazin zu einer alkoholischen *d*-Fructosonlösung kristallisiert das farblose *d*-Fructoson-diphenylhydrazon (VIa, $R' = R'' = C_6H_5$), das von Y. Matsushima¹⁷⁾ bereits auf anderem Wege dargestellt wurde. Es ist in Übereinstimmung mit dem *d*-Fructoson-methylphenylhydrazon in Pyridin stark linksdrehend, reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme und setzt sich in essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin zum 1-Diphenyl-2-phenyl-fructosazon (VIIa, $R' = R'' = C_6H_5$) um. Die Acetylierung von VIIa ($R' = R'' = C_6H_5$) in Pyridin mit Acetanhydrid führt zu einem gut kristallisierten Tetraacetat, welches in der Drehung beträchtlich vom Ausgangsmaterial abweicht. In Aceton mit wasserfreiem Kupfersulfat bildet das Fructoson-diphenylhydrazon ein Monoacetonderivat, das noch Fehlingsche Lösung in der Wärme reduziert. Ganz ähnliche Eigenschaften zeigt das *d*-Fructoson-benzylphenylhydrazon (VIa, $R' = C_6H_5$, $R'' = CH_2 \cdot C_6H_5$). Mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung bildet die Verbindung das bekannte 1-[Benzyl-phenyl]-2-phenyl-*d*-fructosazon¹⁸⁾ (VIIa, $R' = C_6H_5$, $R'' = CH_2 \cdot C_6H_5$). Das *d*-Fructoson-dibenzylhydrazon (VIa, $R' = R'' = CH_2 \cdot C_6H_5$) kristallisiert in farblosen Nadeln. Entgegen den bisher beschriebenen Osonhydrazonen ist es optisch inaktiv, sein Tetraacetylderivat weicht jedoch in der Drehungsrichtung nicht von den anderen acetylierten Osonhydrazonen ab.

Bemerkenswert ist das Verhalten des asymmetrischen Äthylphenylhydrazins. Mit Osonlösungen erhält man nur einen Sirup, der bisher nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Die Umsetzung dieses Sirups mit Phenylhydrazin führt jedoch zum 1-[Äthyl-phenyl]-2-phenyl-fructosazon (VIIa, $R' = C_6H_5$, $R'' = C_2H_5$). Dieses Ergebnis weist darauf hin, daß sich zwar ein Fructoson-äthylphenylhydrazon gebildet hat, bisher aber nicht die richtigen Kristallisationsbedingungen aufgefunden wurden.

In gleicher Weise erhielten wir aus *d*-Galaktosonlösungen das *d*-Galaktoson-diphenylhydrazon (VIb, $R' = R'' = C_6H_5$) und das *d*-Galaktoson-benzylphenylhydrazon (VIb, $R' = C_6H_5$, $R'' = CH_2 \cdot C_6H_5$). Diese Verbindungen und ihre Tetraacetate sind rechtsdrehend, reduzieren Fehlingsche Lösung in der Wärme und bilden mit Phenylhydrazin 1-Diphenyl-2-phenyl-*d*-galaktosazon (VIIb, $R' = R'' = C_6H_5$) und 1-[Benzyl-phenyl]-2-phenyl-*d*-galaktosazon (VIIb, $R' = C_6H_5$, $R'' = CH_2 \cdot C_6H_5$). Beide *d*-Galaktosonhydrazone bilden kristallisierte, rechtsdrehende Tetraacetylverbindungen. Vom *d*-Galaktoson-diphenylhydrazon wurde ein Monoacetonderivat dargestellt. Ein *d*-Galaktoson-äthylphenylhydrazon konnte wiederum nur durch weitere Umsetzung zum 1-[Äthyl-phenyl]-2-phenyl-*d*-galaktosazon nachgewiesen werden (VIIb, $R' = C_6H_5$, $R'' = C_2H_5$).

Aus dem *l*-Sorboson konnte bisher nur das *l*-Sorboson-benzylphenylhydrazon (VIc, $R' = C_6H_5$, $R'' = CH_2 \cdot C_6H_5$) dargestellt werden, das in essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin sofort zum 1-[Benzyl-phenyl]-2-phenyl-*l*-sorbosazon (VIIc, $R' = C_6H_5$, $R'' = CH_2 \cdot C_6H_5$) reagiert. Ein kristallisiertes Acetylderivat konnte aus VIc nicht erhalten werden. Dagegen kondensiert dieses Osonhydrazon mit *o*-Phenylendiamin zu dem bisher unbekanntem 3-[*l*-xylo-Tetraoxybutyl]-chinoxalin (VIII). Die Bildung eines *l*-Sorboson-äthylphenylhydrazons wurde durch Mischosazonebildung zum 1-[Äthyl-phenyl]-2-phenyl-*l*-sorbosazon (VIIc, $R' = C_6H_5$, $R'' = C_2H_5$) nachgewiesen.

Aus einer alkoholischen *l*-Arabinosonlösung läßt sich mit Benzylphenylhydrazin das kristallisierte *l*-Arabinoson-benzylphenylhydrazon (VI d, $R' = C_6H_5$, $R'' = CH_2 \cdot C_6H_5$) abscheiden. Dieses Osonhydrazon bildet eine kristallisierte Triacetylverbindung und reagiert mit Phenylhydrazin zum 1-[Benzyl-phenyl]-2-phenyl-*l*-arabinosazon (VII d, $R' = C_6H_5$, $R'' = CH_2 \cdot C_6H_5$). Durch partielle Aufspaltung dieses Mischosazons mit Salzsäure

¹⁷⁾ Sci. Jap. Osaka Univ. [1951] Nr. 32, 7; C. 1953 I, 1489.

¹⁸⁾ R. Ofner. Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 2623 [1904].

und Nitritlösung gelangt man wieder zu VI d. Sämtliche dargestellten Osonhydrazone zeigten in Pyridin keine Mutarotation.

In Kürze werden wir über Osonhydrazone primärer Hydrazine berichten. Wir behalten uns die Bearbeitung dieses Gebietes vor.

Beschreibung der Versuche

Darstellung einer Osonlösung: 3.6 g *d*-Glucophenylsazon ($1/_{100}$ Mol) wurden in 40 ccm Alkohol und 20 ccm Wasser suspendiert und mit 2.5 ccm konz. Salzsäure ($3/_{100}$ Mol) versetzt. Unter lebhaftem Rühren ließ man dann bei einer Badtemperatur von 40° innerhalb von 25 Min. 10.5 ccm Natriumnitritlösung ($2/_{100}$ Mol), 1 ccm enthielt 183.5 mg Natriumnitrit, zufließen. Die klare, hellrote Lösung versetzte man mit 2.8 g Natriumacetat $\cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ($2/_{100}$ Mol) und dampfte den Alkohol i. Vak. ab. Das Phenylazid und sonstige Nebenprodukte wurden durch Filtration und zweimaliges Ausschütteln mit Chloroform entfernt. Dann engte man i. Vak. ein, bis die anorganischen Salze ausfielen, nahm in 20 ccm Alkohol das Oson auf und trennte die Lösung von den Salzen durch Filtration.

Bis-*d*-fructoson-hydraxon des 4.4'-Bis-[α -methyl-hydrazino]-diphenylmethan (Va): Die nach dem angegebenen Verfahren dargestellte Osonlösung versetzte man mit 0.7 g 4.4'-Bis-[α -methyl-hydrazino]-diphenylmethan und schüttelte solange, bis das Dihydrazin vollständig in Lösung gegangen war. Nach mehreren Stunden schied sich das Osonhydraxon in schwach gelb gefärbten Nadeln ab. Aus der zum Sirup eingeeengten Mutterlauge erhielt man nach gründlichem Auswaschen mit Essigester und Anreiben mit Wasser noch eine weitere Menge Osonhydraxon. Aus Wasser kristallisierte die Substanz in feinen, langen Nadeln vom Zersp. 180°; Ausb. 0.5 g.

($\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{O}_{10}\text{N}_4$) (576.6) Ber. C 56.24 H 6.35 N 9.72 Gef. C 56.70 H 6.34 N 9.80

***d*-Fructoson-diphenylhydraxon (VIa, R' = R'' = C₆H₅):** Zu der nach dem angegebenen Verfahren bereiteten Osonlösung gab man 0.9 g Diphenylhydrazin und ließ die Lösung über Nacht stehen. Am nächsten Tag hatten sich farblose Kristalle abgesetzt, die, aus verd. Alkohol umkristallisiert, bei 167° schmolzen. Aus der Mutterlauge ließ sich durch Einengen i. Vak. noch ein Sirup isolieren, der, zunächst mit Äther gewaschen, auf Zugabe von Wasser kristallin wurde. Nach dem Umkristallisieren schmolz die Substanz ebenfalls bei 167°. Die Gesamtausbeute betrug 1 g.

($\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_2$) (344.4) Ber. C 62.78 H 5.86 N 8.14 Gef. C 62.82 H 5.92 N 8.20

Tetraacetyl-*d*-fructoson-diphenylhydraxon: Das mit 20 ccm Pyridin und 4 ccm Acetanhydrid behandelte *d*-Fructoson-diphenylhydraxon (1.7 g) goß man nach 2 Tagen in Eiswasser, wobei das Acetylprodukt ausfiel. Aus verd. Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 133°; Ausb. 1.4 g (55% d.Th.).

($\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{N}_2$) (512.5) Ber. N 5.47 (CH₃CO)₄ 33.60 Gef. N 5.70 CH₃CO 33.40

1-Diphenyl-2-phenyl-*d*-fructosazon (VIIa, R' = R'' = C₆H₅): 1.7 g *d*-Fructoson-diphenylhydraxon wurden mit 0.5 ccm Phenylhydrazin und 0.3 ccm Eisessig in 50 ccm 50-proz. Alkohol einige Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Abkühlen fiel das Mischosazon aus. Ausb. 2.1 g (96% d.Th.). Das aus Äthanol unkristallisierte Mischosazon schmolz bei 191°.

($\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_3$) (434.5) Ber. C 66.34 H 6.03 N 12.93 Gef. C 66.24 H 5.89 N 12.90

Acetonierung des *d*-Fructoson-diphenylhydrazons: 1.7 g *d*-Fructoson-diphenylhydraxon wurden in 40 ccm wasserfreiem Aceton mit 2.5 g Kupfersulfat 4 Tage bei Raumtemperatur geschüttelt. Die Lösung engte man nach der Abtrennung von Kupfersulfat i. Vak. bei Raumtemperatur ein, nahm das amorphe Produkt in Wasser auf und gab in der Siedehitze soviel Alkohol dazu, bis vollständige Lösung eintrat. Beim Erkalten fiel das Acetonderivat vom Schmp. 159–160° aus.

($\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{N}_2$) (384.4) Ber. N 7.29 Gef. N 7.46

***d*-Fructoson-benzylphenylhydraxon (VIa, R' = C₆H₅, R'' = CH₂·C₆H₅):** Die nach dem angegebenen Verfahren dargestellte Osonlösung wurde mit 1 g Benzylphenylhydrazin versetzt und am nächsten Tag zum Sirup eingeeengt. Dieser wurde gut mit

Äther, anschließend mit Wasser gewaschen. Bei Zugabe von Essigester wurde der Sirup kristallin. Nach dem Umkristallisieren aus verd. Alkohol zeigte die Verbindung einen Zersp. von 140°; Ausb. 0.9 g (28% d.Th.).

$C_{10}H_{22}O_5N_2$ (358.3) Ber. C 63.67 H 6.19 N 7.92 Gef. C 63.65 H 6.19 N 8.05

Tetraacetyl-*d*-fructoson-benzylphenylhydrazon: 1.8 g Fructoson-benzylphenylhydrazon in 10 ccm Pyridin wurden mit 4 ccm Acetanhydrid 48 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen. In Eiswasser gegossen, resultierte zunächst ein Sirup, der aber bei längerem Stehenlassen kristallin wurde. Aus verd. Alkohol erhielt man farblose Nadeln vom Schmp. 120°; Ausb. 1.9 g (72% d.Th.).

$C_{27}H_{30}O_9N_2$ (526.5) Ber. N 5.32 $(CH_3CO)_4$ 32.7 Gef. N 5.40 CH_3CO 33.3

d-Fructoson-dibenzylhydrazon (VIa, $R'=R''=CH_2 \cdot C_6H_5$): Zu der alkohol. Osonlösung gab man 1.1 g Dibenzylhydrazin und engte am nächsten Tage zum Sirup ein, der alsbald zu einem Kristallbrei erstarrte. Wenn die Kristallisation ausblieb, wusch man den Sirup mit Äther und rieb mit Wasser an. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser und wenig Alkohol schmolz die Substanz bei 144°; Ausb. 0.9 g (44% d.Th.).

$C_{26}H_{24}O_5N_2$ (372.4) Ber. C 64.50 H 6.50 N 7.52 Gef. C 64.62 H 6.44 N 7.38

Tetraacetyl-*d*-fructoson-dibenzylhydrazon: Beim Eingießen des Acetylierungsgemisches in Eiswasser bildete sich ein Sirup, der beim Waschen mit Wasser kristallin wurde. Aus verd. Alkohol umkristallisiert, schmolz die Verbindung bei 120°; Ausb. 1.5 g (56% d.Th.).

$C_{26}H_{32}O_9N_2$ (540.6) Ber. N 5.18 $(CH_3CO)_4$ 31.9 Gef. N 5.37 CH_3CO 32.4

1- $[\text{Äthyl-phenyl}]$ -2-phenyl-*d*-fructosazon (VIIa, $R'=C_6H_5$, $R''=C_2H_5$): Die Osonlösung versetzte man mit 0.7 ccm Äthylphenylhydrazin und nach 1 Tag mit 0.5 ccm Phenylhydrazin. Auf Zugabe von Wasser fiel das Mischosazon aus. Die Verbindung schmolz nach dem Umkristallisieren aus verd. Alkohol bei 190°; Ausb. 1 g.

$C_{20}H_{26}O_4N_4$ (386.4) Ber. C 62.16 H 6.78 N 14.50 Gef. C 62.18 H 6.74 N 14.70

d-Galaktoson-diphenylhydrazon (VIb, $R'=R''=C_6H_5$): Die Galaktosonlösung wurde nach dem für das Glucoson beschriebenen Verfahren gewonnen. Man versetzte die Osonlösung mit 0.9 g Diphenylhydrazin und engte am nächsten Tag zum Sirup ein, wusch anschließend mit Wasser und nahm mit wenig Essigester auf. Nach kurzer Zeit begann die Kristallisation des Osonhydrazons in farblosen Stäbchen. Aus Wasser umkristallisiert, schmolz die Verbindung bei 150°; Ausb. 1 g.

$C_{18}H_{20}O_5N_2$ (344.4) Ber. C 62.78 H 5.86 N 8.14 Gef. C 62.75 H 5.85 N 8.40

Tetraacetyl-*d*-galaktoson-diphenylhydrazon: 1.7 g Galaktoson-diphenylhydrazon wurden in 20 ccm Pyridin und 4 ccm Acetanhydrid 2 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Beim Eingießen in Eiswasser schied sich das Tetraacetat kristallin ab. Nach dem Umkristallisieren aus verd. Alkohol schmolz die Substanz bei 131°.

$C_{26}H_{25}O_9N_2$ (512.5) Ber. N 5.47 $(CH_3CO)_4$ 33.6 Gef. N 5.62 CH_3CO 34.0

1-Diphenyl-2-phenyl-*d*-galaktosazon (VIIb, $R'=R''=C_6H_5$): 1.7 g Galaktoson-diphenylhydrazon wurden mit 0.5 ccm Phenylhydrazin und 0.3 ccm Eisessig in 50 ccm wäbrig alkohol. Lösung auf dem Wasserbad kurz zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten fiel das Mischosazon aus, das nach dem Umkristallisieren aus verd. Alkohol bei 167° schmolz; Ausb. 1.7 g (78% d.Th.).

$C_{24}H_{26}O_4N_4$ (434.5) Ber. C 66.34 H 6.03 N 12.93 Gef. C 66.13 H 6.15 N 13.00

Tetraacetyl-1-diphenyl-2-phenyl-*d*-galaktosazon: 2.2 g Mischosazon (VIIb) wurden in 15 ccm Pyridin und 4 ccm Acetanhydrid 3 Tage bei 20° aufbewahrt. Beim Eingießen in Eiswasser fiel zunächst ein Sirup aus, der aber nach dem Waschen mit Wasser kristallin wurde. Aus Methanol erhielt man gelbe Nadeln vom Schmp. 135°; Ausb. 1.7 g (60% d.Th.).

$C_{32}H_{34}O_8N_4$ (602.6) Ber. N 9.30 $(CH_3CO)_4$ 28.50 Gef. N 9.40 CH_3CO 28.30

d-Galaktoson-benzylphenylhydrazon (VIb, $R'=C_6H_5$, $R''=CH_2 \cdot C_6H_5$): Die Osonlösung versetzte man mit 1 g Benzylphenylhydrazin und engte am folgenden

Tafel. Die wichtigsten Daten der Osonhydrazone und deren Derivate

Verbindung	Schmp.	Optisches Drehungsvermögen	Kristallform
<i>d</i> -Fructoson-diphenylhydrazon (VIa, R' = R'' = C ₆ H ₅)	167°	[α] _D ²⁰ : -210° (Pyridin, c = 1.0)	farblose Stäbchen (verd. Alkohol)
Tetraacetyl- <i>d</i> -fructoson-diphenyl- hydrazon	133°	[α] _D ¹⁵ : +27° (Chloroform, c = 1.0)	farblose Nadeln (Alkohol + wenig Wasser)
1-Diphenyl-2-phenyl-fructosazon (VIIa, R' = R'' = C ₆ H ₅)	191°	[α] _D ¹⁵ : +30° (Pyridin, c = 0.5)	gelbe Stäbchen (Alkohol)
Acetonverbindung des <i>d</i> -Fructoson- diphenyl-hydrazons	159–160°	[α] _D ¹⁵ : -160° (Pyridin, c = 1.0)	unregelmäßige Blättchen (verd. Alkohol)
<i>d</i> -Fructoson-benzyl-phenylhydrazon (VIa, R' = C ₆ H ₅ , R'' = CH ₂ ·C ₆ H ₅)	140° (Zersp.)	[α] _D ¹⁵ : -165° (Pyridin, c = 1.0)	farblose Stäbchen (verd. Alkohol)
Tetraacetyl- <i>d</i> -fructoson-benzylphenyl- hydrazon	120°	[α] _D ¹⁵ : +70° (Chloroform, c = 1.0)	farblose Nadeln (verd. Alkohol)
<i>d</i> -Fructoson-dibenzylhydrazon (VIa, R' = R'' = CH ₂ ·C ₆ H ₅)	144°	keine meßbare opt. Aktivität	farblose Nadeln (Wasser + wenig Alkohol)
Tetraacetyl- <i>d</i> -fructoson-dibenzyl- hydrazon	120°	[α] _D ¹⁵ : +100° (Chloroform, c = 1.0)	derbe Säulen (verd. Alkohol)
1-[Äthyl-phenyl]-2-phenyl- <i>d</i> -fructosazon (VIIIa, R' = C ₆ H ₅ , R'' = C ₂ H ₅)	190°	[α] _D ¹⁵ : +40° (Pyridin, c = 0.5)	gelbe Nadeln (verd. Alkohol)
Bis-[<i>d</i> -fructoson]-diphenyl-methan-di- methyl-dihydrazon (Va)	180° (Zersp.)	[α] _D ¹⁵ : -305° (Pyridin, c = 1.0)	lange Nadeln (Wasser)
<i>d</i> -Galaktoson-diphenylhydrazon (VIb, R' = R'' = C ₆ H ₅)	150°	[α] _D ¹⁵ : +75° (Pyridin, c = 1.0)	farblose Stäbchen (Wasser)
Tetraacetyl- <i>d</i> -galaktoson-diphenyl- hydrazon	131°	[α] _D ¹⁵ : +110° (Chloroform, c = 1.0)	rechteckige Säulen (verd. Alkohol)

1-Diphenyl-2-phenyl- <i>d</i> -galaktosazon (VII b, R' = R'' = C ₆ H ₅)	167°	[α] _D ²⁰ : +60° (Pyridin, c = 1.0)	lange, gelbe Nadeln (verd. Alkohol)
Tetraacetyl-1-diphenyl-2-phenyl- <i>d</i> -galaktosazon	135°	[α] _D ²⁰ : +35° (Chloroform, c = 1.0)	gelbe Nadeln (Methanol)
Monocetonverbindung des <i>d</i> -Galaktoson-diphenylhydrazons	134°	[α] _D ²⁰ : +70° (Pyridin, c = 0.25)	farblose Nadeln (verd. Alkohol)
<i>d</i> -Galaktoson-benzylphenylhydrazon (VI b, R' = C ₆ H ₅ , R'' = CH ₂ · C ₆ H ₅)	138°	[α] _D ²⁰ : +52° (Pyridin, c = 0.87)	farblose Nadeln (Wasser)
1-[Benzyl-phenyl]-2-phenyl- <i>d</i> -galaktosazon (VII b, R' = C ₆ H ₅ , R'' = CH ₂ · C ₆ H ₅)	185–186°	[α] _D ²⁰ : +125° (Pyridin, c = 1.0)	lange, gelbe Nadeln (verd. Alkohol)
Tetraacetyl- <i>d</i> -galaktoson-benzylphenylhydrazon	137°	[α] _D ¹⁸ : +75° (Chloroform, c = 1.0)	farblose Stäbchen (verd. Alkohol)
1-Äthyl-phenyl]-2-phenyl- <i>d</i> -galaktosazon (VII b, R' = C ₆ H ₅ , R'' = C ₂ H ₅)	166°	[α] _D ¹⁸ : +140° (Pyridin, c = 1.0)	gelbe Nadeln (verd. Alkohol)
<i>l</i> -Sorboson-benzylphenylhydrazon (VI c, R' = C ₆ H ₅ , R'' = CH ₂ · C ₆ H ₅)	130°	[α] _D ²⁰ : -159° (Pyridin, c = 0.37)	unregelmäßige Blättchen (Wasser)
1-[Benzyl-phenyl]-2-phenyl- <i>l</i> -sorbosazon (VII c, R' = C ₆ H ₅ , R'' = CH ₂ · C ₆ H ₅)	173–174°	[α] _D ²⁰ : +40° (Pyridin, c = 0.5)	gelbe Nadeln (verd. Alkohol)
<i>l</i> -Arabinoson-benzylphenylhydrazon (VI d, R' = C ₆ H ₅ , R'' = CH ₂ · C ₆ H ₅)	128°	[α] _D ²⁰ : +95° (Pyridin, c = 1.0)	lange, farblose Nadeln (verd. Alkohol)
Triacetyl- <i>l</i> -arabinoson-benzylphenylhydrazon	100°	[α] _D ¹⁸ : +30° (Chloroform, c = 0.3)	farblose Stäbchen (verd. Alkohol)
1-[Benzyl-phenyl]-2-phenyl- <i>l</i> -arabinosazon	151°	[α] _D ²⁰ : +70° (Pyridin, c = 1.0)	gelbe Nadeln (Alkohol)
3-[1- <i>xylo</i> -Tetraoxy-butyl]-chinoxalin (VIII)	152°		feine verflzte, farblose Nadeln (Aceton)
1-Äthyl-phenyl]-2-phenyl- <i>l</i> -sorbosazon	138°	[α] _D ¹⁸ : +50° (Pyridin, c = 1.0)	gelbe Nadeln (verd. Alkohol)

Tag zum Sirup ein. Dieser wurde mit Äther und anschließend mit Wasser behandelt. Dabei wurde der Sirup langsam fest und erstarrte zu farblosen Kristallen. Das Osonhydrazon schmolz nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 138°; Ausb. 0.8 g.

$C_{19}H_{22}O_5N_2$ (358.4) Ber. N 7.82 Gef. N 8.05

Tetraacetyl-*d*-galaktoson-benzylphenylhydrazon: 1.8 g Galaktoson-benzylphenylhydrazon wurden in 15 ccm Pyridin und 4 ccm Acetanhydrid gelöst. Nach 2 Tagen goß man die Lösung in Eiswasser, wobei das Tetraacetat amorph ausfiel. Aus verd. Alkohol umkristallisiert, schmolz die Verbindung bei 137°.

$C_{27}H_{30}O_9N_2$ (526.5) Ber. N 5.32 Gef. N 5.42

1-[Benzyl-phenyl]-2-phenyl-*d*-galaktosazon (VIIb, $R' = C_6H_5$, $R'' = CH_2 \cdot C_6H_5$): 1.8 g Galaktoson-benzylphenylhydrazon wurden in 50 ccm verd. Alkohol mit 0.5 ccm Phenylhydrazin und 0.3 ccm Eisessig kurz zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen fiel das Osazon in quantitativer Ausbeute aus; Schmp. 185–186°.

$C_{25}H_{28}O_4N_4$ (448.2) Ber. N 12.51 Gef. N 12.80

1-[Äthyl-phenyl]-2-phenyl-*d*-galaktosazon (VIIb, $R' = C_6H_5$, $R'' = C_2H_5$): Die alkohol. Galaktosonlösung versetzte man mit 0.7 ccm Äthylphenylhydrazin und gab am nächsten Tag 0.5 ccm Phenylhydrazin dazu. Auf Zugabe von Wasser entstand ein amorpher Niederschlag, der mit Äther gewaschen und dann aus verd. Alkohol umkristallisiert wurde. Schmp. 160°; Ausb. 0.5 g.

$C_{20}H_{26}O_4N_4$ (386.4) Ber. N 14.50 Gef. N 14.70

l-Sorboson-benzylphenylhydrazon (VIc, $R' = C_6H_5$, $R'' = CH_2 \cdot C_6H_5$): Das Sorboson wurde nach dem üblichen Verfahren dargestellt wobei das Verhältnis Alkohol:Wasser = 1:2 betrug. Man versetzte die Sorbosonlösung mit 1 g Benzylphenylhydrazin und engte am nächsten Tag zum Sirup ein. Dieser wurde gut mit Äther gewaschen, anschließend mit Wasser versetzt und die wäßr. Lösung nochmals mit Äther ausgeschüttelt. Nach 1 Stde. begann die Kristallisation in farblosen Blättchen. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser lag der Schmp. bei 130°. Ausb. 0.4 g.

$C_{19}H_{22}O_5N_2$ (358.4) Ber. N 7.82 Gef. N 8.30

1-[Benzyl-phenyl]-2-phenyl-*l*-sorbosazon (VIIc, $R' = C_6H_5$, $R'' = CH_2 \cdot C_6H_5$): Äquivalente Mengen von Osonhydrazon und Phenylhydrazin wurden in essigsaurer alkohol. Lösung kurz zum Sieden erhitzt. Bereits nach kurzer Zeit fiel das Mischosazon in gelben Nadeln vom Schmp. 173–174° aus; Ausbeute nahezu quantitativ.

$C_{25}H_{28}O_4N_4$ (448.2) Ber. N 12.41 Gef. N 12.67

3-[*l*-xylo-Tetraoxy-butyl]-chinoxalin (VIII): 0.9 g Sorboson-benzylphenylhydrazon wurden mit 450 mg *o*-Phenylendiamin-dihydrochlorid in einer Lösung von 10 ccm Wasser und 5 ccm Alkohol 15 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Zu der noch warmen Lösung gab man 0.7 g Natriumacetat. Dabei trübte sich die Lösung und ein Öl fiel aus. Am nächsten Tage wurde die Lösung i. V. bis zum Sirup eingeeengt, der beim Anreiben mit Äther kristallin wurde. Nach dem Umkristallisieren aus Aceton schmolzen die farblosen, wattig verfilzten Nadeln bei 152°.

$C_{12}H_{14}O_4N_2$ (250.25) Ber. N 11.20 Gef. N 11.46

l-Arabinoson-benzylphenylhydrazon (VI d, $R' = C_6H_5$, $R'' = CH_2 \cdot C_6H_5$): Die Darstellung des Arabinosons erfolgte analog der des Sorbosons. Zu der alkohol. Arabinosonlösung gab man 1 ccm Benzylphenylhydrazin und engte am nächsten Tag zum Sirup ein, wusch mit Äther und versetzte anschließend mit Wasser. Nach ungefähr 1 Stde. begann die Kristallisation des Osonhydrazons in farblosen Nadeln, die nach dem Umkristallisieren aus verd. Alkohol bei 123° schmolzen; Ausb. 0.6 g.

$C_{18}H_{20}O_4N_2$ (328.4) Ber. C 65.84 H 6.28 N 8.53 Gef. C 65.78 H 6.13 N 8.50

1-[Benzyl-phenyl]-2-phenyl-*l*-arabinosazon (VII d, $R' = C_6H_5$, $R'' = CH_2 \cdot C_6H_5$): 1.6 g Arabinoson-hydrazon wurden in 50 ccm Alkohol mit 0.5 ccm Phenylhydrazin und 0.3 ccm Eisessig kurz zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen fiel das Mischosazon vom Schmp. 151° aus.

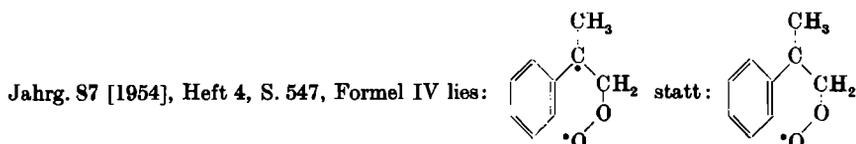
$C_{24}H_{26}O_3N_4$ (418.5) Ber. N 13.39 Gef. N 13.30

Aufspaltung von VIIId zum *l*-Arabinose-osonhydrazon (VIId): 4.2 g Benzylphenyl-phenyl-arabinosazon in 40 ccm Alkohol, 20 ccm Wasser und 1.6 ccm konz. Salzsäure ($2/100$ Mol) wurden unter Turbinieren bei 40–45° Badtemperatur mit 0.01 Mol Natriumnitrit-Lösung umgesetzt. Beim Abdampfen des Alkohols i. Vak. fiel bereits das Osonhydrazon aus. Ausb. 1.5 g (46% d. Th.).

Triacetyl-*l*-arabinoson-benzylphenylhydrazon: 0.8 g Arabinoson-hydrazon wurden in 10 ccm Pyridin und 2 ccm Acetanhydrid 2 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Beim Eingießen in Eiswasser fiel die Triacetylverbindung amorph aus. Nach dem Umlösen aus verd. Alkohol schmolzen die farblosen Nadeln bei 100°.



Berichtigungen



Jahrg. 87 [1954], Heft 6, S. 891, 1. und 2. Zeile von oben lies:

