

## 11. Günter Henseke und Marianne Bautze: Über Osonhydrazone, IV. Mittel.<sup>1)</sup>: Zur Kenntnis der Mischosazone

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Greifswald]

(Eingegangen am 22. Oktober 1954)

Bei gleichzeitiger Einwirkung monosubstituierter aromatischer Hydrazine und asymmetrisch disubstituierter Hydrazine auf Monosaccharide werden nur solche Mischosazone erhalten, die den asymmetrisch disubstituierten Hydrazinrest am C-Atom 1 der Zuckerkette tragen. Das in der Literatur als Mischosazon B bezeichnete Osazon erwies sich als Phenylfructosazon, verunreinigt mit Mischosazon A. Für das Monoanhydroderivat des 1-[Methyl-phenyl]-2-phenyl-D-galaktosazons wurde die Konstitution eines 3,6-Anhydro-D-tagatose-1-[methyl-phenyl]-2-phenyl-D-osazons bewiesen.

Seit ihrer Entdeckung durch E. Votocek und R. Vondracek<sup>2)</sup> sind die Mischosazone A und B wiederholt untersucht worden<sup>3)</sup>, um die Konstitution dieser beiden Verbindungen aufzuklären. Während die tschechischen Autoren diese Osazone als stellungsisomere Verbindungen I und II formulierten, kamen E. E. Percival und E. G. V. Percival<sup>4)</sup> zu der Auffassung, daß in beiden Mischosazonen der Methylphenylhydrazinrest am C-Atom 2 der Zuckerkette haftet, da beide Osazone amorphe Tetraacetylverbindungen mit gleichen Eigenschaften bildeten, die bei der Entacetylierung identische Monoanhydroosazone lieferten. Beide Verbindungen wurden deshalb als 2,6-Fructopyranose-Derivate formuliert, deren Unterschiede einer besonderen räumlichen Anordnung zugeschrieben wurden (III und IV). In Anlehnung an die Percivalschen Arbeiten formulierte A. El Khadem<sup>5)</sup> das Mischosazon A ebenfalls als 1-Phenyl-2-[methyl-phenyl]-fructosazon.

Unsere eigenen Untersuchungen über Bildung und Konstitution der Mischosazone begannen mit der Ausarbeitung von Verfahren zur Darstellung eines besonders reinen Mischosazons A, dessen Tetraacetylverbindung kristallisiert erhalten wurde<sup>6)</sup>, und mit der Strukturaufklärung von A, dem die Konstitution eines 1-[Methyl-phenyl]-2-phenyl-fructosazons<sup>7)</sup> zukommt. Das gründliche Studium der Percivalschen Arbeiten führte zu dem Ergebnis, daß immer dann Mischosazon B entstand, wenn man die Methylphenylhydrazone der Fructose oder Glucose mit Phenylhydrazin umsetzte. Die Überprüfung dieser experimentellen Befunde zeigte jedoch, daß die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die kristallisierten Methylphenylhydrazone der D-Fructose und

<sup>1)</sup> III. Mittel.: G. Henseke u. W. Liebenow, Chem. Ber. 87, 1068 [1954]; vergl. M. Bautze, Diplomarb. Greifswald, 1954; vergl. G. Henseke, Wiss. Zeitschr. d. Univ. Greifswald II, 1952/53, Math.-Nat. Reihe Nr. 4.

<sup>2)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 3848 [1904]; E. Votocek u. F. Valentin, Collect. Trav. chim. Tchecoslov. 3, 432 [1932].

<sup>3)</sup> L. L. Engel, J. Amer. chem. Soc. 57, 2419 [1935].

<sup>4)</sup> J. chem. Soc. [London] 1941, 750.

<sup>5)</sup> J. chem. Soc. [London] 1953, 3452.

<sup>6)</sup> H. Ohle, G. Henseke u. A. Czyzewski, Chem. Ber. 86, 316 [1953].

<sup>7)</sup> G. Henseke u. H. Hantschel, Chem. Ber. 87, 477 [1954].

D-Glucose vorwiegend zum Phenylfructosazon führt, verunreinigt mit Mischosazon A. Zu dem gleichen Ergebnis gelangt man, wenn man auf *p*-Tolyl-D-iso-glucosamin zunächst 1 Mol.  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin und dann 2 Moll. Phenylhydrazin einwirken läßt. Die geringen Anteile an Mischosazon A lassen sich als gut kristallisierende Tetraacetylverbindungen abtrennen. Dagegen erhält man fast ausschließlich das Mischosazon A, wenn man in der ersten Phase der Reaktion auf D-Glucose, D-Fructose oder *p*-Tolyl-D-iso-glucosamin 1 Mol. Phenylhydrazin und dann 2 Moll.  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin einwirken läßt. Anzeichen für die Existenz eines Mischosazons B haben wir nicht gefunden.

Wir glauben, folgende Deutung des Reaktionsverlaufes geben zu können: Die Osazonbildung findet in saurem Medium statt, also unter Bedingungen, bei denen das primär gebildete Zuckerhydrazon bis zu einem gewissen Gleichgewicht hydrolysieren kann. Fügt man zu einer solchen Lösung ein anderes Hydrazinderivat hinzu, so kann schon auf dieser Reaktionsstufe ein Austausch der Hydrazinreste erfolgen<sup>2)</sup>, weil der Zucker das Bestreben hat, dasjenige Hydrazin zu binden, mit dem er das beständigste Hydrazon zu bilden vermag. Ein Austausch kann ebenfalls auf der Stufe des Osonhydrazons erfolgen, denn in diesen Verbindungen haftet der asymmetrisch disubstituierte Hydrazinrest stets am C-Atom 1, und schließlich in den Osazonen selbst<sup>3)</sup>.

Die Beständigkeit der Zuckerhydrazone bestimmt maßgeblich den Verlauf der Osazonbildung.

Von entscheidendem Einfluß auf die Bildung gemischter Osazone ist ferner die reduktive Zerfallsbereitschaft der einzelnen Hydrazinderivate. In diesem Punkt unterscheiden sie sich nach unseren Erfahrungen grundsätzlich. Von den beiden Verbindungen,  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin und Phenylhydrazin, zerfällt das asymmetrische Methylphenylhydrazin am leichtesten in Ammoniak und Methylanilin, d. h. es übt die stärkere dehydrierende Wirkung aus.

Bei der Osazonbildung mit einem Gemisch verschiedener Hydrazine übernimmt dasjenige Hydrazinderivat die Dehydrierung des Zuckers, das am leichtesten reaktiv gespalten wird.

Die Berücksichtigung dieser Faktoren läßt es nunmehr verständlich erscheinen, daß es bei der Umsetzung des Methyl-phenylhydrazons eines Zuckers mit Phenylhydrazin gar nicht zur Bildung eines Mischosazons kommen kann. Die Dehydrierung des Zuckers wird nahezu vollständig von dem hydrolytisch abgespaltenen  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin übernommen, das dabei in Ammoniak und Methylanilin zerfällt. Es entsteht ein mehr oder weniger mit Mischosazon A verunreinigtes Phenylsazon. Besonders eindrucksvoll ist die Umsetzung des beständigen und schwer löslichen D-Mannose-phenylhydrazons mit 2 Moll.  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin. Man erhält ein recht einheitliches Mischosazon A.

Nunmehr findet auch die Beobachtung von Percival und Percival<sup>4)</sup> eine plausible Erklärung, nach der die Bildung des „Mischosazons B“ aus Fructose-methylphenylhydrazon wesentlich rascher erfolgt als aus Glucose-methylphenylhydrazon. Die englischen Autoren erblickten in dieser Tatsache eine Stütze für ihre Annahme, daß in beiden Osazonen der Methylphenyl-

hydrazinrest am C-Atom 2 der Zuckerkette haftet. Die Ursache dieser unterschiedlichen Bildungsgeschwindigkeit ist aber in der verschiedenen Haftfestigkeit des Methylphenylhydrazinrestes gegenüber Aldehyd- und Keto-Gruppe zu suchen.

Zu einem grundsätzlich ähnlichen Ergebnis gelangten wir bei der Übertragung dieser Reaktionen auf D-Galaktose. Hier bildet sich in der ersten Reaktionsstufe stets das schwer lösliche und sehr beständige D-Galaktose-methylphenylhydrazon. Im Gegensatz zu Percival und Percival<sup>4)</sup>, die durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf D-Galaktose-methylphenylhydrazon über 20 Stunden das 1-[Methyl-phenyl]-2-phenyl-galaktosazon erhielten, isolierten wir unter diesen Bedingungen in Übereinstimmung mit unseren bisherigen Erfahrungen vorwiegend Galaktose-phenylosazon. Bei kürzerer Reaktionsdauer enthielt das Osazon unverändertes D-Galaktose-methylphenylhydrazon. Diese unverhältnismäßig lange Reaktionsdauer findet ihre Erklärung in der großen Haftfestigkeit des Methylphenylhydrazinrestes am C-Atom 1 des Galaktosemoleküls.

Ohne Schwierigkeiten und in befriedigender Ausbeute erhält man jedoch das 1-[Methyl-phenyl]-2-phenyl-D-galaktosazon (V), wenn man Galaktose mit 2 Moll. Methylphenylhydrazin und 1 Mol. Phenylhydrazin zur Umsetzung bringt. Mit gleich gutem Erfolg kann man auch das *p*-Toluidin-D-galaktosid<sup>8)</sup> verwenden.

Das Mischosazon V und sein kristallisiertes Tetraacetat sind nach Schmelzpunkt und optischer Drehung identisch mit den von den englischen Autoren beschriebenen Produkten. Bei der alkalischen Verseifung liefert das Tetraacetat ein Anhydroosazon, das ebenfalls in Schmelzpunkt und optischer Drehung mit der von Percival beschriebenen Monoanhydroverbindung übereinstimmt. Durch Einwirkung von Kupfersulfat erhielten wir aus der letzteren Verbindung das auch auf anderem Wege zugängliche 3,6-Anhydro-D-tagatose-osotriazol<sup>9)</sup> (VIII). Es gelang uns, die Diacetylverbindung von VIII kristallisiert zu erhalten. Dem Anhydromischosazon der Galaktose kommt also nicht die Struktur einer Pyrazolidin-Verbindung (VI) zu, sondern es stellt ein 3,6-Anhydro-D-tagatose-1-[methyl-phenyl]-2-phenyl-osazon dar (VII). Bei der Darstellung von V aus D-Galaktose bzw. aus *p*-Toluidin-D-galaktosid wurde als Nebenprodukt eine Verbindung isoliert, die sich durch intensiv sattgelbe Farbe und geringere Löslichkeit von dem 1-[Methyl-phenyl]-2-phenyl-D-galaktosazon unterschied. Während V einen Schmelzpunkt von 180° und eine optische Drehung von +110° aufweist, liegt der Schmelzpunkt dieser Substanz bei 227°, die optische Drehung bei -240°. Nach den Ergebnissen der Elementaranalyse handelt es sich ebenfalls um ein Hexose-methylphenyl-phenylosazon, dem jedoch offenbar keine Galaktose-Konfiguration zukommt. Dieses Mischosazon bildet bei der Acetylierung eine kristallisierte Tetraacetylverbindung und liefert mit Kupfersulfat ein Osotriazol, das bei 100° schmilzt, während das aus D-Galaktose-phenylosazon und V zugängliche D-Galaktose-osotriazol<sup>10)</sup> einen

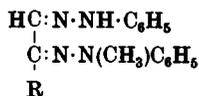
<sup>8)</sup> F. Weygand, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1666 [1939].

<sup>9)</sup> E. Schreier, G. Stöhr u. E. Hardegger, Helv. chim. Acta **37**, 35 [1954].

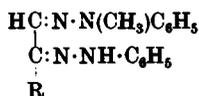
<sup>10)</sup> W. T. Haskins, R. M. Hann u. C. S. Hudson, J. Amer. chem. Soc. **66**, 735 [1944].

Schmelzpunkt von 110–111° aufweist. Interessant ist die Feststellung, daß bei kürzerer Reaktionsdauer dieses hoch schmelzende Produkt in größerer Menge isoliert werden kann, bei dreistündigem Erhitzen dagegen vorwiegend Verbindung V. Die Bildung dieses Hexosemischosazons und seine Konstitution sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

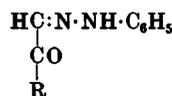
Die bisherigen experimentellen Befunde machen es wahrscheinlich, daß unter den Bedingungen der Osazonbildung bei gleichzeitiger Einwirkung primärer aromatischer und asymmetrisch disubstituierter Hydrazine auf Mono-saccharide nur solche Mischosazone entstehen, die den asymmetrisch disubstituierten Hydrazinrest am C-Atom 1 der Zuckerkette tragen. Wir haben deshalb versucht, Osazone zu gewinnen, bei denen der Methylphenylhydrazinrest am C-Atom 2 haftet. Zu diesem Zweck wurde Fructoson-phenylhydrazon<sup>11)</sup> (IX) mit  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin unter den verschiedensten Bedingungen umgesetzt. In essigsaurer Lösung entstand dabei nur Phenylglucosazon, in neutralem Medium bildeten sich unter denselben Reaktionsbedingungen in Abhängigkeit von der Erhitzungsdauer zwei rote kristallisierte Verbindungen, von denen die eine bei 97°, die andere erst bei 363° schmolz. Beide Verbindungen zeigen keinen Osazoncharakter mehr und wurden bisher nicht näher untersucht.



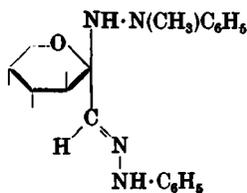
I



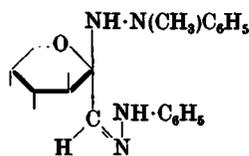
II



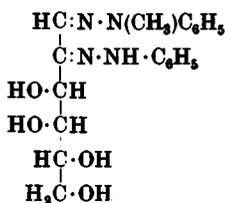
IX



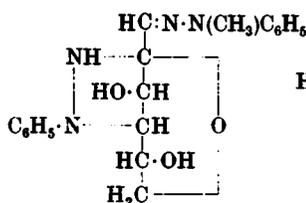
III



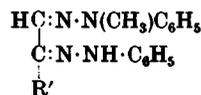
IV



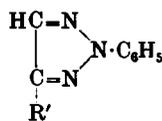
V



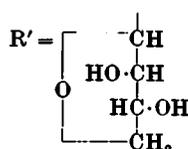
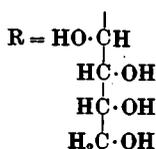
VI



VII



VIII



<sup>11)</sup> Vergl. M. Winter, Diplomarb. Greifswald, 1954.

## Beschreibung der Versuche

D-Fructose-phenylosazon aus D-Glucose-methylphenylhydrazon und 2 Moll. Phenylhydrazin: 2.8 g Glucose-methylphenylhydrazon ( $\frac{1}{100}$  Mol) vom Schmp.  $131^{\circ}$  wurden in 50 ccm Wasser und 10 ccm Alkohol gelöst und mit 2.2 ccm Phenylhydrazin ( $\frac{2}{100}$  Mol) und 1.8 ccm Eisessig ( $\frac{3}{100}$  Mol) 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Es kristallisierten gelbe Nadeln vom Schmp.  $200^{\circ}$  (Zers.). Die Ausb. betrug 2.1 g (58% d.Th.). Nach dem Umkristallisieren aus einem Gemisch Alkohol/Wasser/Pyridin (3:1:1) erhöhte sich der Schmp. auf  $207^{\circ}$ .

$C_{18}H_{22}O_4N_4$  (358.4) Ber. C 60.32 H 6.19 N 15.63 Gef. C 60.48 H 6.29 N 15.68

$[\alpha]_D^{25}$ :  $-90^{\circ}$  bis  $-35^{\circ}$  (Pyridin;  $c = 1.0$ )

Tetraacetylverbindung: 700 mg Fructose-phenylosazon des vorstehenden Versuches wurden in 3 ccm Pyridin gelöst, mit 2 ccm Acetanhydrid versetzt und nach 24 Stdn. in Eiswasser eintropfen gelassen. Der Sirup erstarrte nach häufigem Erneuern des Wassers amorph. Aus der Lösung der Tetraacetylverbindung in Methanol schieden sich nach tagelangem Aufbewahren geringe Mengen derber gelber Kristalle ab, die sich nach Schmp., Misch-Schmp. und optischer Drehung identisch erwiesen mit der Tetraacetylverbindung des Mischosazons A; Schmp.  $133^{\circ}$ .

$[\alpha]_D^{25}$ :  $-60^{\circ}$  (Chlf.;  $c = 1.0$ )

Die Hauptmenge konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden.

D-Fructose-phenylosazon aus D-Fructose-methylphenylhydrazon und 2 Moll. Phenylhydrazin: 2.84 g Fructose-methylphenylhydrazon vom Schmp.  $116^{\circ}$  ( $\frac{1}{100}$  Mol) wurden in 50 ccm Wasser und 10 ccm Alkohol mit 2.2 ccm Phenylhydrazin und 1.8 ccm Eisessig 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Die Ausb. betrug 2.4 g (87% d.Th.). Der Schmp. des Rohproduktes von  $214^{\circ}$  (Zers.) änderte sich durch Umkristallisieren nicht mehr.

$C_{16}H_{22}O_4N_4$  (358.4) Ber. C 60.32 H 6.19 N 15.63 Gef. C 60.35 H 6.29 N 15.75

$[\alpha]_D^{25}$ :  $-95^{\circ}$  bis  $-56^{\circ}$  (Pyridin;  $c = 1.0$ )

Die Tetraacetylverbindung konnte nicht kristallisiert erhalten werden.

D-Fructose-phenylosazon aus *p*-Tolyl-D-iso-glucosamin mit 1 Mol.  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin und 2 Moll. Phenylhydrazin: 2.7 g *p*-Tolyl-D-iso-glucosamin ( $\frac{1}{100}$  Mol) wurden in 50 ccm Wasser und 10 ccm Alkohol gelöst und mit 1.25 ccm Methylphenylhydrazin ( $\frac{1}{100}$  Mol) 10 Min. auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Dann fügte man eine Mischung von 2.2 ccm Phenylhydrazin ( $\frac{2}{100}$  Mol) und 1.8 ccm Eisessig ( $\frac{3}{100}$  Mol) hinzu und erhitzte weitere 25 Minuten. Die Abscheidung des Osazons setzte rasch ein. Die Rohausb. betrug 77% d.Th.; Schmp.  $198^{\circ}$  (Zers.); nach dem Umkristallisieren lag der Schmp. bei  $206^{\circ}$ .

$[\alpha]_D^{25}$ :  $-90^{\circ}$  bis  $-46^{\circ}$  (Pyridin;  $c = 1.0$ )

Die Tetraacetylverbindung wurde wie üblich hergestellt. Die methanol. Lösung schied geringe Mengen gelber Prismen vom Schmp.  $133^{\circ}$  aus. Der Misch-Schmp. mit authentischer Tetraacetylverbindung des Mischosazons A zeigte keine Erniedrigung.

$[\alpha]_D^{25}$ :  $-60^{\circ}$  (Chlf.;  $c = 1.0$ )

I-[Methyl-phenyl]-2-phenyl-fructosazon (Mischosazon A) aus D-Glucose mit 1 Mol. Phenylhydrazin und 2 Moll.  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin (II): 1.8 g D-Glucose ( $\frac{1}{100}$  Mol) wurden in 50 ccm Wasser und 10 ccm Alkohol gelöst und mit 1.1 ccm Phenylhydrazin ( $\frac{1}{100}$  Mol) 10 Min. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Darauf fügte man eine Mischung von 2.5 ccm Methylphenylhydrazin ( $\frac{2}{100}$  Mol) und 1.8 ccm Eisessig hinzu und erhitzte weitere 2 Stunden. Das Reaktionsgemisch färbte sich dunkelrot, blieb aber völlig klar. Beim Abkühlen kristallisierte das Mischosazon A in einer Ausb. von 50% d.Theorie. Der Schmp. von  $188^{\circ}$  (Zers.) erhöhte sich nach dem Umkristallisieren aus einem Gemisch Alkohol/Wasser/Pyridin (3:1:1) auf  $192^{\circ}$ .

$[\alpha]_D^{25}$ :  $-60^{\circ}$  bis  $+7^{\circ}$  (Pyridin;  $c = 1.0$ )

Die Tetraacetylverbindung erstarrte unter Wasser kristallin. Aus Methanol gelbe Prismen vom Schmp.  $133^{\circ}$ ; Ausb. 65% d.Theorie.

$[\alpha]_D^{25}$ :  $-60^{\circ}$  (Chlf.;  $c = 1.0$ )

Mischosazon A aus *D*-Fructose mit 1 Mol. Phenylhydrazin und 2 Moll.  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin (II): 1.8 g Fructose ( $1/100$  Mol) wurden in 50 ccm Wasser und 10 ccm Alkohol gelöst und mit 1.1 ccm Phenylhydrazin ( $1/100$  Mol) 10 Min. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Dann gab man 2.5 ccm Methylphenylhydrazin ( $2/100$  Mol) und 1.8 ccm Eisessig hinzu und erhitze weitere 2 Stunden. Die Ausb. betrug 50% d.Theorie. Der Schmp. von  $190^{\circ}$  (Zers.) erhöhte sich nach dem Umkristallisieren auf  $192^{\circ}$ .

$[\alpha]_D^{20}$ :  $-58^{\circ}$  bis  $+2^{\circ}$  (Pyridin;  $c = 1.0$ )

Die Tetraacetylverbindung kristallisierte aus Methanol zu gelben Prismen vom Schmp.  $133^{\circ}$ .

$[\alpha]_D^{20}$ :  $-59^{\circ}$  (Chlf.;  $c = 1.0$ )

Mischosazon A aus *p*-Tolyl-*D*-iso-glucosamin mit 1 Mol. Phenylhydrazin und 2 Moll.  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin (II): 2.7 g Isoamin ( $1/100$  Mol) wurden in 50 ccm Wasser und 10 ccm Alkohol gelöst und mit 1.1 ccm Phenylhydrazin 10 Min. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Dann fügte man 2.5 ccm Methylphenylhydrazin und 1.8 ccm Eisessig hinzu und erhitze weitere 30 Minuten. Das rotbraun gefärbte Reaktionsgemisch schied beim Abkühlen das Osazon aus. Der Kristallbrei wurde scharf abgesaugt und mehrmals mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausb. 52% d.Theorie; Schmp.  $190^{\circ}$  (Zers.). Nach dem Umkristallisieren erhöhte sich der Schmp. auf  $194^{\circ}$ .

$[\alpha]_D^{20}$ :  $-60^{\circ}$  bis  $+5^{\circ}$  (Pyridin;  $c = 1.0$ )

Die Tetraacetylverbindung wurde aus Methanol zu derben Prismen vom Schmp.  $133^{\circ}$  umkristallisiert.

$[\alpha]_D^{20}$ :  $-60^{\circ}$  (Chlf.;  $c = 1.0$ )

Mischosazon A aus *p*-Tolyl-*D*-iso-glucosamin mit 1 Mol. Phenylhydrazin, 1 Mol. Hydrazinhydrat und 1 Mol.  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin: Darstellung wie im vorstehenden Versuch. Die Ausb. an Mischosazon A betrug über 50% d.Theorie. Der Schmp. lag nach dem Umkristallisieren bei  $194^{\circ}$  (Zers.).

$[\alpha]_D^{20}$ :  $-59^{\circ}$  bis  $+5^{\circ}$  (Pyridin;  $c = 1.0$ )

Die Tetraacetylverbindung kristallisierte aus Methanol in gelben Prismen vom Schmp.  $132^{\circ}$ .

$[\alpha]_D^{20}$ :  $-60^{\circ}$  (Chlf.;  $c = 1.0$ )

Mischosazon A aus *D*-Mannose-phenylhydrazon und 2 Moll.  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin (II): 5.4 g *D*-Mannose-phenylhydrazon ( $2/100$  Mol) wurden in 80 ccm Wasser und 20 ccm Alkohol mit 3.6 ccm Eisessig und 5 ccm Methylphenylhydrazin ( $4/100$  Mol) 3 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Beim Abkühlen schieden sich 2.1 g (30% d.Th.) Mischosazon A vom Schmp.  $191^{\circ}$  ab (Zers.). Nach dem Umkristallisieren lag der Schmp. bei  $193^{\circ}$ ; keine Erniedrigung mit authent. Mischosazon A.

$[\alpha]_D^{20}$ :  $-60^{\circ}$  bis  $+4^{\circ}$  (Pyridin;  $c = 1.0$ )

Die Tetraacetylverbindung erstarrte unter Wasser bereits kristallin. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol gelbe Prismen vom Schmp.  $133^{\circ}$ ; Ausb. 65% d.Theorie.

$[\alpha]_D^{20}$ :  $-59^{\circ}$  (Chlf.;  $c = 1.0$ )

*D*-Galaktose-phenylosazon aus *D*-Galaktose-methylphenylhydrazon mit 2 Moll. Phenylhydrazin<sup>12)</sup>: 5 g Galaktose-methylphenylhydrazon wurden in 150 ccm Alkohol mit 5 g Phenylhydrazin und 3 ccm Eisessig 20 Stdn. zum Sieden erhitzt. Darauf verdünnte man das Reaktionsgemisch mit Wasser und ließ über Nacht stehen. Es kristallisierte ausschließlich *D*-Galaktose-phenylosazon vom Schmp.  $190$  bis  $191^{\circ}$ . Die Ausb. betrug 30% d.Theorie.

$[\alpha]_D^{20}$ :  $+80^{\circ}$  (Pyridin;  $c = 1.0$ )

Die Tetraacetylverbindung wurde wie üblich durch Acetylierung in Pyridin mit Acetanhydrid erhalten. Aus Methanol gelbe Kristalle vom Schmp.  $172^{\circ}$ .

$[\alpha]_D^{20}$ :  $+110^{\circ}$  (Chlf.;  $c = 1.0$ )

<sup>12)</sup> Vergl. E. E. u. E. G. V. Percival, J. chem. Soc. [London] 1941, 750.

1-[Methyl-phenyl]-2-phenyl-D-galaktosazon aus D-Galaktose mit 1 Mol. Phenylhydrazin und 2 Moll.  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin (V): 5.4 g D-Galaktose ( $\frac{3}{100}$  Mol) wurden in 30 ccm Alkohol und 30 ccm Wasser gelöst und mit 7.5 ccm Methyl-phenylhydrazin ( $\frac{6}{100}$  Mol) und 3.3 ccm Phenylhydrazin ( $\frac{3}{100}$  Mol) bei Gegenwart von 5.4 ccm Eisessig ( $\frac{6}{100}$  Mol) auf dem Ultrarotstrahler 3 Stdn. zum gelinden Sieden erhitzt. Das dunkelrotbraun verfärbte Reaktionsgemisch wurde mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und über Nacht stehengelassen. Man saugte scharf ab und wusch den Kristallkuchen gründlich mit Äther. Die Ausb. betrug 5.2 g (46% d.Th.). Der Schmp. lag bei 158–160° (Zers.). Das Rohprodukt wurde mit 100 ccm Methanol aufgeköcht und vom Ungelösten heiß abgesaugt. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation blieb ein Rückstand von etwa 0.4 g, der sich bei 220° zersetzte. Die alkohol. Auszüge schieden 4 g Galaktose-Mischosazon vom Schmp. 172° aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren erhöhte sich der Schmp. auf 178°.

$[\alpha]_D^{18}$ : +108° (Pyridin;  $c = 1.0$ )

Die Tetraacetylverbindung von V wurde wie üblich dargestellt und kristallisierte aus Alkohol in verfilzten gelben Nadeln vom Schmp. 186°.

$[\alpha]_D^{18}$ : +86° (Chlf.;  $c = 1.0$ )

1-[Methyl-phenyl]-2-phenyl-D-galaktosazon aus *p*-Toluidin-D-galaktosid mit 1 Mol. Phenylhydrazin und 2 Moll.  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazin (V): Das *p*-Toluidin-D-galaktosid wurde nach einer Vorschrift von F. Weygand<sup>13)</sup> dargestellt. Das von uns erhaltene Produkt schmolz bei 173° (Zers.) (Lit. 155°).

8.1 g *p*-Toluidin-D-galaktosid ( $\frac{3}{100}$  Mol) wurden in 30 ccm Wasser und 30 ccm Alkohol gelöst und mit 3.3 ccm Phenylhydrazin ( $\frac{3}{100}$  Mol) 10 Min. erhitzt. Dann fügte man 7.5 ccm Methylphenylhydrazin ( $\frac{6}{100}$  Mol) und 5.4 ccm Eisessig hinzu und erhitzte weitere  $2\frac{1}{2}$  Stdn. auf dem Ultrarotstrahler zum gelinden Sieden. Das dunkelbraun gefärbte Reaktionsgemisch erstarrte zu einem Brei hellgelber Nadeln, die scharf abgesaugt und gründlich mit Äther gewaschen wurden. Die Ausbeute betrug 30% d.Th.; Schmp. 169° (Zers.). Das Rohprodukt wurde in Methanol rasch zum Sieden erhitzt und vom ungelösten Rückstand heiß abgesaugt. Der alkohol. Auszug schied das Mischosazon vom Schmp. 174° ab. Nach häufigem Umkristallisieren aus Alkohol/Wasser erhöhte sich der Schmp. auf 180° (Zers.).

$[\alpha]_D^{18}$ : +110° (Pyridin;  $c = 1.0$ )

Die Tetraacetylverbindung kristallisierte aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 186°.

$[\alpha]_D^{18}$ : +85° (Chlf.;  $c = 1.0$ )

Phenyl-D-galaktose-osotriazol aus V: 4 g V und 3.1 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  wurden in 240 ccm Wasser 1 Stde. zum gelinden Sieden erhitzt. Die Lösung wurde filtriert und das Filtrat bis auf 5 ccm i.Vak. eingeeengt, mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt und zur Kristallisation in den Eisschrank gestellt. Man kristallisierte aus wenig Wasser und schließlich aus Methanol/Benzol um und erhielt das Osotriazol in farblosen Blättchen vom Schmp. 110°. Es ist nach Schmp., Misch-Schmp. und optischer Drehung identisch mit Phenyl-D-galaktose-osotriazol, dargestellt aus D-Galaktose-phenylsazon.

Methylphenyl-phenyl-hexosazon vom Schmp. 227°: Bei der Darstellung von V aus D-Galaktose oder aus *p*-Toluidin-D-galaktosid entstand als Nebenprodukt in geringer Menge eine in Alkohol relativ schwer lösliche Verbindung. Das leuchtend goldgelbe, mehrfach aus Alkohol/Pyridin umkristallisierte Produkt zeigte einen Schmp. von 227° (Zers.). Berechnet für ein Hexose-methylphenyl-phenylsazon:

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_4$  (372.4) Ber. C 61.27 H 6.49 N 15.05 Gef. C 61.50 H 6.15 N 14.91

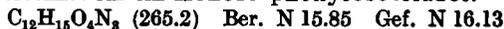
$[\alpha]_D^{18}$ : -240° (Pyridin;  $c = 1.0$ )

Die Acetylverbindung wurde in üblicher Weise erhalten. Aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmp. 148°.

$[\alpha]_D^{18}$ : +90° (Chlf.;  $c = 1.0$ )

<sup>13)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 1666 [1939].

Osootriazol: 0.5 g der Verbindung vom Schmp. 227° und 0.4 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  wurden in 10 ccm Wasser und 10 ccm Alkohol 30 Min. zum Sieden erhitzt. Man filtrierte, engte das Filtrat i. Vak. stark ein und schüttelte den wäßr. Rückstand mehrfach mit Chloroform aus. Beim langsamen Eindunsten kristallisierten farblose Nadeln, die bei 100° schmolzen. Berechnet für ein Hexose-phenylosotriazol:



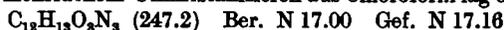
$[\alpha]_D^{18}$ : -60° (Methanol;  $c = 1.0$ )

3.6-Anhydro-D-tagatose-1-[methyl-phenyl]-2-phenyl-osazon (VII): Zu 4 g der Tetraacetylverbindung von V in 300 ccm Aceton gab man 50 ccm einer 8-proz. Natronlauge und ließ das Gemisch einen Tag bei Raumtemperatur stehen. Beim Verdünnen mit der 4fachen Menge Wasser schied sich die Anhydroverbindung gallertig ab. Aus Alkohol/Benzol gelbe Nadeln vom Schmp. 172–173°.

$[\alpha]_D^{18}$ : +98° (Aceton;  $c = 1.0$ );  $[\alpha]_D^{18}$ : +70° (Pyridin;  $c = 1.0$ )

Die Verbindung ist nach Schmp. und optischer Drehung identisch mit dem von den englischen Autoren beschriebenen Anhydroderivat.

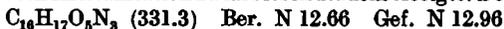
3.6-Anhydro-D-tagatose-phenylosotriazol (VIII): 2.5 g VII wurden in 100 ccm Wasser und 60 ccm Alkohol mit 1.5 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$   $\frac{1}{2}$  Stde. zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch färbte sich zunächst dunkelrot, hellte sich aber wieder auf. Man filtrierte vom kupferhaltigen Niederschlag ab, engte i. Vak. ein und schüttelte den wäßr. Rückstand mehrfach mit Chloroform aus. Beim langsamen Eindunsten kristallisierten farblose Nadeln. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Chloroform lag der Schmp. bei 103°.



$[\alpha]_D^{18}$ : +40° (Chlf.;  $c = 1.0$ )

Das Produkt ist nach Schmp. und optischer Drehung identisch mit dem von E. Hardegger<sup>9)</sup> auf anderem Wege dargestellten 3.6-Anhydro-D-tagatose-phenylosotriazol.

Die Diacetylverbindung von VIII, die wie üblich in Pyridin mit Acetanhydrid dargestellt wurde, schied sich beim Eintropfen der Reaktionslösung in Wasser zunächst ölig ab. Man löste das Öl in wenig Alkohol und ließ diese Lösung erneut in Wasser eintropfen, worauf rasch Kristallisation zu farblosen Nadeln erfolgte. Der Schmp. lag bei 42°.



$[\alpha]_D^{18}$ : +10° (Chlf.;  $c = 1.0$ )

## 12. Hans-Werner Wanzlick, Gottfried Gollmer und Heinz Milz: Neue Wege zum Cyclopenten-(1)-on-(3)<sup>1)</sup>

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität  
Berlin-Charlottenburg]

(Eingegangen am 25. Oktober 1954)

Ausgehend vom 2-Chlor-cyclopentanon-(1) wird Cyclopenten-(1)-on-(3) nach zwei neuen Verfahren dargestellt. Einige physikalische und chemische Eigenschaften des ungesättigten Ketons werden beschrieben.

Anknüpfend an frühere erfolglose Versuche, Cyclopenten-(1)-on-(3) durch Chlorwasserstoffabspaltung aus 2-Chlor-cyclopentanon-(1) zu erhalten<sup>2,3)</sup>, wurden zwei Verfahren ausgearbeitet, die es gestatten, Cyclopentenon in beliebiger Menge und mit guten Ausbeuten darzustellen.

<sup>1)</sup> Vorläufige Mitteil.: Angew. Chem. **66**, 306 [1954].

<sup>2)</sup> Vergl. E. Dane u. K. Eder, Liebigs Ann. Chem. **589**, 207 [1939]. Dort ältere Literaturangaben.

<sup>3)</sup> Nach Abschluß der eigenen Untersuchungen wurde uns bekannt, daß die direkte Chlorwasserstoffabspaltung kürzlich gelungen ist (E. J. Carey u. K. Osugi, Pharmac. Bull. **1**, 99 [1953]). Die äußerst heftig verlaufende, von Verharzung begleitete Umsetzung (mit Kollidin) gelingt aber nur in kleinen Ansätzen.