

Die Werte entsprechen der Addition von 1 Mol. Wasser an das Ausgangschinon. Die Darstellung eines Semicarbazons mißlang (Rotfärbung). UV-Spektrum (in Methanol): λ_{\max} 226 (4.23), 250 (4.10), 360 (4.11) μ .

Umsetzung von IIc mit Salzsäure in Aceton: Die Lösung von 100 mg IIc in Aceton wird mit 2 ccm 2*n* HCl versetzt. Nach 2–3 Stdn. ist die Lösung hellgrün geworden. Das Aceton wird i. Vak. teilweise entfernt, dann die Lösung mit Wasser verdünnt, wobei sich 50 mg farblose Nadelchen abscheiden; die gleichen Formen werden nach Umkristallisieren aus Chloroform + Petroläther oder aus Benzol erhalten. Der Stoff (XIV?) sintert bei 267–269° unter Dunkelfärbung, ohne zu schmelzen. In einem Ansatz mit einer größeren Menge IIc betrug die Ausbeute 48 % d. Th. Kein Verlust bei 60°/12 Torr.

$C_{28}H_{32}N_2O_8$ (524.6)

Ber. C 64.08 H 6.14 N 5.34 $2OC_2H_5$ 17.18 $7 C-CH_3$ 20.0

Gef. *) C 63.91, 64.21 H 6.12, 5.85 N 5.18, 5.23 OC_2H_5 14.80 $C-CH_3$ 15.7, 15.8**)
63.80, 63.81 6.10, 6.20

*) Proben aus drei verschiedenen Ansätzen

***) Oxydation mit 4*n* Chromschwefelsäure bei 140–150° nach WIESENBERGER.

Der farblose Stoff ist in Methanol deutlich schwerer löslich als die Dihydroxyverbindung IVc, in Chloroform jedoch leichter löslich. XIV (?) benötigt zum Unterschied von IVc bei 20° 10000–50000 Raumteile Methanol zum Inlösungehen.

GÜNTER HENSEKE, ULRICH MÜLLER und GERD BADICKE

Über Osonhydrazone, X¹⁾

Notiz zur Struktur des Percivalschen Di-anhydro-hexosazons

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald
(Eingegangen am 10. Mai 1958)

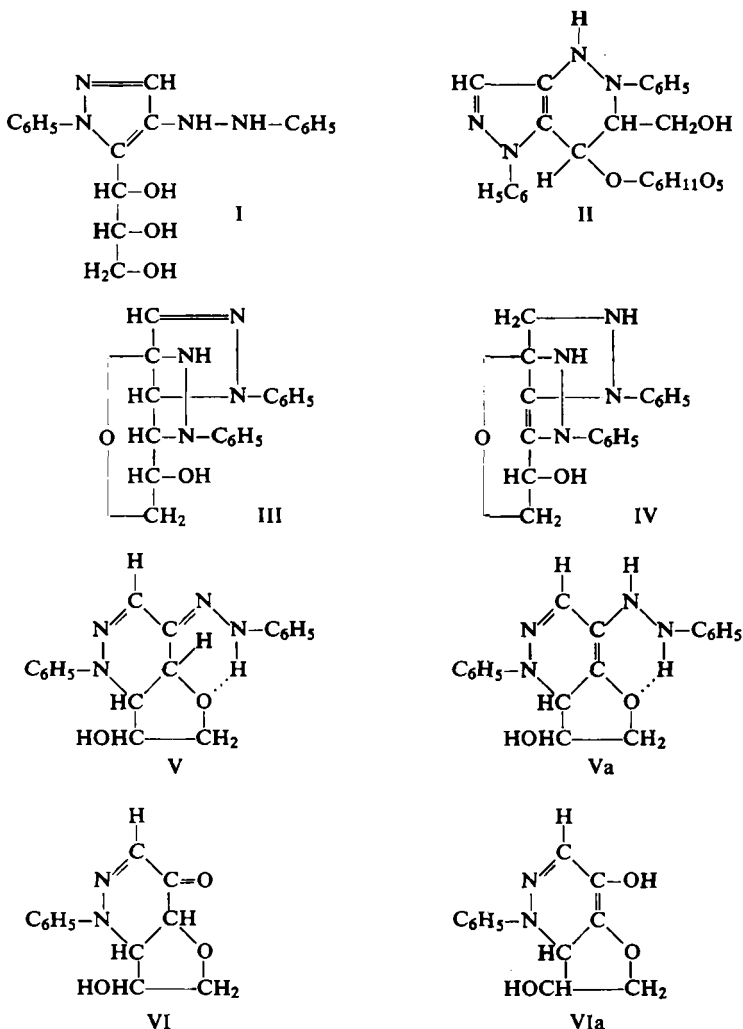
Die hydrolytische Abspaltung eines Phenylhydrazinrestes aus dem von PERCIVAL mit zwei hydrierten Pyrazolringen formulierten Di-anhydro-hexosazon führte zu einem Di-anhydro-osonhydrazon. Da dieses Ergebnis eine Di-pyrazolverbindung ausschließt, wird für das Di-anhydro-hexosazon eine neue Struktur diskutiert.

Bei der alkalischen Verseifung der Tetraacetylverbindungen des D-Fructose-, D-Galaktose- und D-Gulose-phenylosazons erhielt E. G. V. PERCIVAL²⁾ ein identisches D-Anhydro-osazon, das zu einem Monoacetyl- bzw. Monomethylderivat umgesetzt werden konnte. Da sich dieses Anhydro-hexosazon gegenüber der Einwirkung von Benzaldehyd, *p*-Nitrobenzaldehyd und konz. Salzsäure als sehr beständig erwies,

¹⁾ IX. Mitteil.: G. HENSEKE und G. BADICKE, Chem. Ber. **89**, 2910 [1956]; vgl. U. MÜLLER, Diplomarb. Univ. Greifswald 1957.

²⁾ E. E. PERCIVAL und E. G. V. PERCIVAL, J. chem. Soc. [London] **1935**, 1338; **1937**, 1320; **1941**, 750; E. G. V. PERCIVAL, ebenda **1936**, 1770; **1938**, 1984; **1945**, 783; J. R. MUIR und E. G. V. PERCIVAL, ebenda **1940**, 1479.

formulierte PERCIVAL diese Substanz ähnlich den DIELSSchen Anhydro-osazonen³⁾ (I und II) als hydrierte Dipyrazolverbindung (III). Mit Brom erhielt er ein schwerlösliches Dibromderivat, und deshalb zog er auch die Struktur IV in Erwägung. Wir haben das Di-anhydro-hexosazon mit Nitrit und Salzsäure umgesetzt⁴⁾ und dabei ein Di-anhydro-osonhydrazon erhalten, das mit Phenylhydrazin zum Osazon zurückreagiert. Wie bei den Osonhydrazonen der Monosaccharide findet jedoch keine Kondensation mit asymmetrisch disubstituierten Hydrazinen statt.



³⁾ O. DIELS und R. MEYER, Liebigs Ann. Chem. 519, 157 [1935]; O. DIELS, R. MEYER und O. ONNEN, ebenda 525, 94 [1936].

⁴⁾ H. OHLE, G. HENSEKE und A. CZYZEWSKI, Chem. Ber. 86, 316 [1953]; G. HENSEKE und M. WINTER, ebenda 89, 956 [1956]; G. HENSEKE und G. BADICKE, ebenda 89, 2910 [1956].

Dieses Ergebnis führt zu dem Schluß, daß zumindest ein Phenylhydrazinrest an der Anhydro-Bildung nicht beteiligt sein kann. Aus diesem Grunde sind die von PERCIVAL vorgeschlagenen Formeln III und IV abzulehnen. Außerdem schließen auch Modellstudien an Stuart-Briegleb-Kalotten solche Strukturen aus.

Sowohl das Di-anhydro-osazon als auch das Di-anhydro-osonhydrazon bilden keine Formazane⁵⁾. Das Iminowasserstoffatom des am C-Atom 1 der Zuckerkette gebundenen Hydrazinrestes steht nicht mehr zur Verfügung und ist offenbar an der Wasserabspaltung beteiligt.

Wir formulieren das Di-anhydro-hexosazon im Sinne der Formeln V bzw. Va als bicyclisches Ringsystem, das sich durch eine Chelatbindung stabilisiert⁶⁾. Bereits DIELS, MEYER und ONNEN³⁾ zogen für das Di-anhydro-maltosazon (II) einen hydrierten Pyridazinring in Erwägung. Das aus V bzw. Va erhältliche Di-anhydro-osonhydrazon entspricht in seiner Konstitution den Formeln VI bzw. VIa.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Di-anhydro-hexosazon (V bzw. Va): Aus 35 g der amorphen Tetraacetylverbindung des D-Fructose-phenylosazons stellten wir nach der Vorschrift von E. G. V. PERCIVAL²⁾ das krist. Di-anhydro-hexosazon dar.

Di-anhydro-osonhydrazon (VI bzw. VIa): 6.4 g V bzw. Va (0.02 Mol) wurden in einer Mischung von 40ccm Wasser, 80ccm Äthanol und 0.1 Mol Salzsäure suspendiert und tropfenweise mit 0.08 Mol Natriumnitrit in 20ccm Wasser unter Turbinieren bei 40–50° versetzt. Man rührte nach Zugabe der letzten Tropfen Nitritlösung noch kurze Zeit und trennte die abgeschiedene schwarzbraune Masse ab. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol und anschließend aus Wasser erhielt man gelbe Kristalle vom Schmp. 212° (Zers.). Ausb. 0.9 g (20% d. Th.). $[\alpha]_D^{20}$: –61° (Pyridin, $c = 0.3$).

$C_{12}H_{12}N_2O_3$ (232.2) Ber. C 62.06 H 5.22 N 12.06 Gef. C 61.83 H 5.23 N 11.94

Die alkoholische Lösung des Di-anhydro-osonhydrazons reagierte mit Phenylhydrazin und Eisessig beim Erhitzen quantitativ zum Di-anhydro-hexosazon zurück.

⁵⁾ Vgl. L. MESTER und A. MAJOR, J. Amer. chem. Soc. **77**, 4305 [1955].

⁶⁾ G. HENSEKE und H.-J. BINTE, Chimia [Zürich] **12**, 103 [1958].