

KARL SCHRIEVER und RÜDIGER TOUSSAINT

Zur Reduktion der Iso- und Heteropolysäuren, III¹⁾

Zur Existenz von Schwefelmolybdänblau

Aus dem Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München
(Eingegangen am 12. August 1958)

Bei der Reduktion schwefelsaurer Molybdat-Lösungen bestimmter Konzentrationsverhältnisse von Schwefelsäure zu Molybdat entsteht ätherlösliches *Schwefelmolybdänblau*, $(\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{MoO}_3 \cdot 3\text{MoO}_2\text{OH})$, dessen Absorptionsspektrum ein Maximum bei 600 bis 610m μ aufweist. Für die Darstellung werden mehrere Wege, z.B. durch Umlagerung des „DENIGÈS'schen instabilen Molybdänblaus“, aufgezeigt. Das Kaliumsalz ist — wie das Ammoniumsalz — schwer löslich und läßt sich besonders rein darstellen.

Während die Ätherlöslichkeit reduzierter Stufen der Heteropolysäuren, beispielsweise der Dodekamolybdato-phosphorsäure, schon länger bekannt ist, war man bisher der Meinung²⁾, daß die bei der Reduktion von Molybdat in saurer, z.B. schwefelsaurer Lösung, entstehenden farbigen Verbindungen in Äther unlöslich seien, unter Umständen durch Äther sogar ausgeflockt würden.

Diese Annahme bedarf einer grundlegenden Korrektur. Bei bestimmten Konzentrationsverhältnissen von Molybdat und Schwefelsäure zueinander können wir — ohne Zugewesen der allgemein üblichen Heteroatome wie Phosphor, Silicium, Arsen, Germanium und Bor — einen ätherlöslichen Molybdänblau-Komplex darstellen. Die Verbindung ist schwefelhaltig; ihre Entstehung läßt sich so deuten, daß sich die reduzierten Stufen des Molybdäns um den Schwefel der Schwefelsäure lagern und einen echten Komplex bilden, in welchem das Sulfat-Ion erst nach Zerstörung des Komplexes nachweisbar ist.

Für die Ätherlöslichkeit scheint die Anwesenheit eines Heterozentralatoms erforderlich zu sein; wir konnten bisher kein ätherlösliches Molybdänblau darstellen, das nur aus den Elementen Molybdän, Sauerstoff und Wasserstoff besteht. Der vorliegende Molybdänblau-Komplex stellt eine Verbindung dar, die ähnlich wie das Phosphormolybdänblau³⁾ gebaut ist, sie wäre also als *Schwefelmolybdänblau* zu bezeichnen.

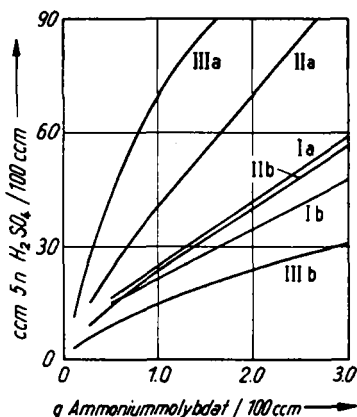
Das ätherlösliche Schwefelmolybdänblau kann auf mehreren Wegen dargestellt werden. Grundbedingung für alle Methoden ist das Vorliegen bestimmter Konzentrationsverhältnisse von Molybdat zu Schwefelsäure; die Reaktionstemperatur spielt eine bedeutende Rolle.

¹⁾ II. Mittel.: K. SCHRIEVER, E. BAMANN und R. TOUSSAINT, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 291/63, 321 [1958].

²⁾ Siehe: GMELINS Handbuch der Anorgan. Chemie, Berlin 1935, System-Nr. 53, S. 135 und 140; W. FRESENIUS und G. JANDER, Handbuch der Analyt. Chemie, Band Va β , bearbeitet von R. KLEMENT, Berlin 1953, S. 82.

³⁾ Vgl.: E. BAMANN, K. SCHRIEVER, A. FREYTAG und R. TOUSSAINT, Liebigs Ann. Chem. 605, 65 [1957].

So erhält man bei der Reduktion schwefelsaurer Molybdat-Lösungen mit einer (hydrogensulfithaltigen) 1-Amino-2-hydroxy-naphthalin-sulfonsäure-(4)-Lösung bei entsprechend gewählten Reaktionsbedingungen ätherlösliches Schwefelmolybdänblau, dessen Bildungsbereich, wie erwähnt, von dem Verhältnis der Reaktionspartner und der Temperatur abhängt; der Existenzbereich des Schwefelmolybdänblaus wird mit zunehmender Temperatur vergrößert (Abbild. 1). Außerhalb dieses Bereiches bildet sich im allgemeinen einfaches Molybdänblau (nicht ätherlöslich, nur aus den Elementen Molybdän, Sauerstoff und Wasserstoff bestehend) oder es tritt keine Blaufärbung auf.



Abbild. 1. Bildungsbereich des ätherlöslichen Schwefelmolybdänblaus bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit vom Verhältnis der Konzentrationen der Schwefelsäure zum Molybdat: im Bereich der Kurven Ia und Ib bei 37°, der Kurven IIa und IIb bei 50°, der Kurven IIIa und IIIb bei 95°

Die Existenz des Schwefelmolybdänblaus unter diesen Reaktionsbedingungen wurde bisher, vor allem wohl infolge der geringen Bildungsgeschwindigkeit, nicht beobachtet. Das Entstehen von *einfachem Molybdänblau* wird bereits unmittelbar nach der Zugabe des Reduktionsmittels sichtbar. Im Existenzbereich des *ätherlöslichen Schwefelmolybdänblaus* zeigt sich, besonders bei niedrigen Reaktionstemperaturen, zunächst keine Blaufärbung; erst nach einigen Stunden oder sogar Tagen ist das Farboptimum erreicht.

Bei einer weiteren Darstellungsmethode für das ätherlösliche Schwefelmolybdänblau gehen wir vom „DENIGÈS'schen instabilen Molybdänblau“¹⁾ aus. Bei der Hydrolyse dieser Verbindung werden die partiell reduzierten Molybdänsäure-Aggregate frei, die sich beim Erhitzen wieder zusammenlagern. Es kommt jedoch nicht zur Rückbildung von „instabilem Molybdänblau“, sondern zur Umgruppierung zum ätherlöslichen Schwefelmolybdänblau.

Die Umwandlung des „DENIGÈS'schen instabilen Molybdänblaus“ in das Schwefelmolybdänblau ist auch ohne vorherige Hydrolyse möglich; es ergibt sich hiermit ein drittes Verfahren:

Bei der Zugabe von Alkohol zum „DENIGÈS'schen instabilen Molybdänblau“ bildet sich ein Anlagerungskomplex, in welchem die Bindungsverhältnisse derart verändert sind, daß bei der nachfolgenden Wasserzugabe keine Entfärbung (wie beim „DENIGÈS'schen instabilen Molybdänblau“ ohne Alkoholzusatz), sondern eine Umlagerung zum Schwefelmolybdänblau eintritt. Das Präparat läßt sich wie bei den beiden zuvor beschriebenen Darstellungsmethoden durch Ausschütteln gewinnen⁴⁾.

⁴⁾ Das Ausschütteln erfolgt am besten mit n-Butanol oder n-Pentanol, da die Löslichkeit in diesen Lösungsmitteln größer ist als in Äther.

Die Existenz des Anlagerungskomplexes beweisen die Absorptionsspektren: das bei $660\text{m}\mu$ liegende Maximum des „instabilen Molybdänblaus“ wird durch die Alkoholzugabe in den Bereich von 820 bis $840\text{m}\mu$ verschoben. Dies bedeutet in Analogie zu den Beobachtungen von G. JANDER und K. F. JAHR⁵⁾ (Verschiebung des Maximums verschieden aggregierter Polymolybdänsäuren mit zunehmendem Molekulargewicht in den Bereich größerer Wellenlängen) eine Vergrößerung des Moleküls durch die Anlagerung des Alkohols. Nach Wasserzusatz rückt das Maximum wieder in den Bereich kleinerer Wellenlängen, der Anlagerungskomplex wird unter Ablösung des Alkohols in das Schwefelmolybdänblau umgelagert.

Die Darstellung des „DENIGÈS'schen instabilen Molybdänblaus“ ist an bestimmte Schwefelsäure- und Molybdatkonzentrationen gebunden¹⁾. Erhöht man die Molybdatkonzentration bedeutend, so tritt in Konkurrenz zu der Entstehung von „instabilem Molybdänblau“ diejenige von ätherlöslichem Schwefelmolybdänblau. So kann man bei der Reduktion nahezu gesättigter schwefelsaurer Molybdatlösungen Schwefelmolybdänblau in großen Mengen abtrennen; die Verbindung ist auf diesem vierten Wege, der für die präparative Darstellung empfohlen wird, kristallin zu erhalten.

Das ätherlösliche Schwefelmolybdänblau ist ein dunkelblaues, fast schwarzes, amorphes (aus organischen Lösungsmitteln) bzw. kristallines (aus wäßriger Lösung), hygroskopisches Pulver. Das Absorptionsspektrum der wäßrigen Lösung besitzt ein breites Maximum bei 600 bis $610\text{m}\mu$.

Die reine Verbindung löst sich sowohl in Wasser als auch in Alkoholen (Methanol, Äthanol, n-Propanol, n-Butanol, n-Pentanol) sehr leicht. Geringer ist die Löslichkeit in Eisessig, Äther und Aceton. Das kristalline Präparat weist gegenüber solchen, die aus organischen Lösungsmitteln umkristallisiert wurden, eine geringere Löslichkeit in höheren Alkoholen auf. Als Ursache dafür kann das Vorliegen von Verunreinigungen im kristallinen Schwefelmolybdänblau angesehen werden; an das Vorhandensein eines Unterschieds im Kristallwassergehalt muß ebenfalls gedacht werden; Kristallwasserbestimmungen führten infolge der Labilität der Präparate bisher nicht zu eindeutigen Ergebnissen. In wäßriger Lösung bestehen keine Löslichkeitsunterschiede, die Spektren sind identisch.

Das ätherlösliche Schwefelmolybdänblau wandelt sich mit konz. Schwefelsäure in das „DENIGÈS'sche instabile Molybdänblau“ um, und zwar in der Kälte langsam, beim Erhitzen innerhalb weniger Minuten.

Das Verhältnis von Schwefel zu Molybdän im ätherlöslichen Schwefelmolybdänblau ist $1:9$; 3 Mo^{VI} sind zu Mo^{V} reduziert. Im Ammoniumsalz kommen auf 9 Molybdän 5 NH_4^{\oplus} , die Säure ist also mindestens 5-basig. Auf Grund des festgestellten Molekulargewichtes von etwa 1300 entspricht das Schwefelmolybdänblau vermutlich der Summenformel $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{MoO}_3 \cdot 3\text{MoO}_2\text{OH}$. Die Existenz anderer (niederer oder höherer) Reduktionsstufen des Schwefelmolybdänblaus konnte ausgeschlossen werden.

Die Alkalisalze, besonders das Kalium- und das Ammoniumsalz, sind in Wasser schwer löslich. Das Schwefelmolybdänblau ist in Alkalien weitgehend stabil.

Eine unserem ätherlöslichen Schwefelmolybdänblau ähnliche Verbindung wurde bisher nur von V. AUGER⁶⁾ beschrieben. Der Autor versuchte, das „DENIGÈS'sche instabile Molybdänblau“ zu stabilisieren und fügte zu diesem Zweck Essigsäure hinzu. Die ausgefallenen Kristalle sollen die Formel $\text{SO}_3 \cdot \text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{MoO}_3 \cdot 4\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ besitzen. Eine Re-

⁵⁾ Kolloid-Z., Beihefte **41**, 1, 297 [1934/1935].

⁶⁾ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **202**, 1180 [1936].

⁷⁾ V. AUGER und N. IVANOFF, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **209**, 216 [1939].

produktion dieser Befunde war nicht möglich, experimentelle Angaben fehlen in der Arbeit. Ähnliches gilt für spätere Angaben⁷⁾.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Bildungsbereich des Schwefelmolybdänblaus bei der Reduktion schwefelsaurer Molybdatlösungen niedriger Konzentrationen an Schwefelsäure und an Molybdat

Versuchsansätze: Ammoniummolybdat, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, löst man in $5n$ H_2SO_4 und füllt mit Wasser auf 95 ccm auf; die zu verwendenden Mengen ergeben sich aus Abbild. 1. Der Ansatz wird auf die entsprechende Temperatur gebracht und mit 5 ccm Reduktionsmittel-Lösung versetzt.

Reduktionsmittel: 0.25 g 1-Amino-2-hydroxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) in 100 ccm einer 7.5 g Natriumpyrosulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) und 2.0 g Natriumsulfit ($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) enthaltenden, wäßrigen Lösung.

Durchführung: Die Festlegung des Bildungsbereiches von Schwefelmolybdänblau erfolgt durch Prüfung der Ätherlöslichkeit der gefärbten Verbindungen sowie durch deren Identifizierung mittels Absorptionsspektrums. Entsprechend den unterschiedlichen Bildungsgeschwindigkeiten ist — zum Erhalten der Farboptima — bei 37 und bei 50° eine Reaktionszeit von 3 Tagen, bei 95° eine solche von 5 Std. erforderlich (Abbild. 1).

2. Abhängigkeit der Entstehung des Schwefelmolybdänblaus vom Konzentrationsverhältnis Schwefelsäure zu Molybdat bei der Hydrolyse und nachfolgendem Erhitzen von „DENIGÈS'schem instabilem Molybdänblau“

Versuchsansätze: Die Darstellung von „DENIGÈS'schem instabilem Molybdänblau“ erfolgt durch Auflösen verschiedener Mengen an Molybdän(VI)-oxyd (5; 6; 7; 10; 20 g) in konz. Schwefelsäure (Gesamtvolumen 100 ccm) und durch nachfolgende Reduktion mittels metall. Molybdäns (150; 180; 210; 300; 600 mg) bei 80° (Reduktionszeit $\frac{1}{4}$ Stde.). Das entstandene „instabile Molybdänblau“ hydrolysiert man durch Zugabe verschiedener Mengen dest. Wassers. Beim Erhitzen dieser Lösungen (1 Stde. bei 95°) tritt unter bestimmten Konzentrationsverhältnissen von Schwefelsäure zu Molybdat Schwefelmolybdänblau auf, dessen Identität durch Ätherlöslichkeit und Spektrum nachgewiesen wird.

Abbild. 2. Entstehung von Schwefelmolybdänblau in Abhängigkeit vom Konzentrationsverhältnis Schwefelsäure zu Molybdat: a) bei der Hydrolyse und nachfolgendem Erhitzen

von Lösungen des „DENIGÈS'schen instabilen Molybdänblaus“ (Kurve I: Ausgangslösung 5 g MoO_3 in 100 ccm konz. Schwefelsäure enthaltend, reduziert mit 150 mg metall. Molybdäns; Kurve II: 6 g MoO_3 , 180 mg Mo; Kurve III: 7 g MoO_3 , 210 mg Mo; Kurve IV: 10 g MoO_3 , 300 mg Mo; Kurve V: 20 g MoO_3 , 600 mg Mo); b) zum Vergleich durch Reduktion schwefelsaurer Molybdatlösungen bei 95° (Kurven VI und VII^{*)})

— Bildung von Schwefelmolybdänblau
 - - - - - Keine Bildung von Schwefelmolybdänblau
 · · · · · Grenzen des Entstehungsbereiches des Schwefelmolybdänblaus gemäß Abschnitt 1

Wie Abbild. 2 zeigt, decken sich die Konzentrationsverhältnisse, bei denen sich das Schwefelmolybdänblau bildet, mit denen der im Abschnitt I beschriebenen Methode. Um die

^{*)} Die Kurven VI und VII der Abbild. 2 sind mit den Kurven IIIa und IIIb der Abbild. 1 identisch.

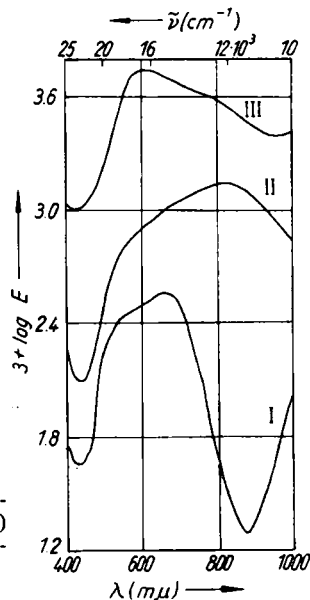
Ergebnisse beider Methoden vergleichen zu können, wird bei der Wiedergabe die Konzentration an Molybdän(VI)-oxyd auf die entsprechende Ammoniummolybdat-Konzentration sowie die vorliegende Menge an Säure in die Anzahl der ccm 5 n H₂SO₄ pro 100 ccm Ansatz umgerechnet.

3. Umwandlung von „DENIGÈS'schem instabilem Molybdänblau“ in das Schwefelmolybdänblau unter dem Einfluß von Alkohol

Die Darstellung des „DENIGÈS'schen instabilen Molybdänblaus“ erfolgt durch Reduktion einer Lösung von 5 g MoO₃ in konz. Schwefelsäure (Gesamtvolumen 100 ccm) mittels 10 mg metall. Molybdäns (1/4 Stde. bei 80°).

Zu 10 ccm dieser Lösung gibt man bei Zimmertemperatur 30 ccm Alkohol; die entstehende Anlagerungsverbindung wird durch Zugabe von 40 ccm dest. Wassers in Schwefelmolybdänblau umgewandelt. Das Präparat kann durch Ausschütteln mit n-Butanol gewonnen werden; der Zusatz von Natriumchlorid begünstigt die Ausbeute.

Die Absorptionsspektren vor und nach der Zugabe des Alkohols zeigen die Existenz der Anlagerungsverbindung.



Abbild. 3. Absorptionsspektrum*) des „DENIGÈS'schen instabilen Molybdänblaus“ vor (Kurve I) und nach (Kurve II) der Zugabe des Alkohols sowie Spektrum*) des ätherlöslichen Schwefelmolybdänblaus (Kurve III)

Die oben angegebenen Mengenverhältnisse lassen die direkte Messung der Spektren zu; will man Schwefelmolybdänblau in größeren Mengen darstellen, so geht man von höheren Konzentrationen an „instabilem Molybdänblau“ aus.

4. Darstellung von Schwefelmolybdänblau durch Reduktion einer schwefelsauren, gesättigten Molybdat-Lösung

30 g Natriummolybdat, Na₂MoO₄·2H₂O, werden mit dest. Wasser bis zum Gesamtvolumen von 50 ccm versetzt. Nach der Zugabe von 25 ccm konz. Schwefelsäure und von 900 mg metall. Molybdän erwärmt man 1 Stde. auf 80–90°. Nach dieser Zeit ist das Reduktionsmittel vollständig umgesetzt. Beim Abkühlen fällt ein großer Teil des entstandenen Schwefelmolybdänblaus kristallin aus und kann durch Abzentrifugieren gewonnen werden. Das Zentrifugat wird durch Lösen in Wasser, Ausschütteln dieser Lösung mit n-Butanol und Abdampfen des Butanols i. Vak. gereinigt.

Durch Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration kann die Menge der auskristallisierenden Verbindung vermehrt werden; man läuft jedoch Gefahr, daß man in den Bildungsbereich des „DENIGÈS'schen instabilen Molybdänblaus“ gelangt, das Schwefelmolybdänblau daher durch adsorbiertes „instabiles Molybdänblau“ verunreinigt ist.

*) Zeiß-Spektralphotometer mit Monochromator M4QII; Kurven I und III: Schichtdicke 1.0 cm; Kurve II: 0.1 cm. Spektrum des Schwefelmolybdänblaus (Kurve III) in wäßriger Lösung (50 mg in 100 ccm Lösung).

5. Umwandlung des Schwefelmolybdänblaus in das
„DENIGÈS'sche instabile Molybdänblau“

Man löst 0.4 g Schwefelmolybdänblau in 2 ccm dest. Wasser und erhitzt nach Zugabe von 5 ccm konz. Schwefelsäure zum Sieden. Nach dem Abkühlen läßt sich das entstandene „DENIGÈS'sche instabile Molybdänblau“ zum einen durch das Verschwinden der Farbe bei der Hydrolyse mit Wasser, zum anderen durch das Absorptionsspektrum identifizieren.

6. Zusammensetzung des Schwefelmolybdänblaus

a) *Nachweis des Zentralatoms:* Die wäßrige Lösung des Schwefelmolybdänblaus gibt mit Bariumchlorid keinen Niederschlag: die Lichtdurchlässigkeit bleibt unverändert. Nach der oxydativen Zerstörung des Farbkomplexes läßt sich das Sulfat-Ion auf dem üblichen Wege nachweisen.

b) *Kaliumsalz:* 2 g der nach den Angaben des Abschn. 4 abzentrifugierten Kristalle werden in etwa 40 ccm Wasser gelöst und mit 60 ccm n-Butanol ausgeschüttelt. Nach Abtrennung der wäßrigen Phase versetzt man die Butanol-Lösung mit so viel 10-proz. Natriumacetatlösung, bis das Schwefelmolybdänblau vollständig in die wäßr. Phase übergegangen ist. Nach dem Eintragen der wäßr. Lösung in 15-proz. Kalilauge fällt das Kaliumsalz sofort aus; es wird nach dem Abzentrifugieren und Auswaschen mit Alkohol und Äther i. Vak. getrocknet.

Die Proben c—e wurden sowohl mit dem Kaliumsalz als auch mit der freien Säure durchgeführt.

c) *Bestimmung des Sulfats:* Gravimetrisch als BaSO_4 aus der mit H_2O_2 aufoxydierten Lösung.

d) *Bestimmung des MoO_3 :* Durch Ausfällen von MoS_3 aus alkalischer, vorher aufoxydierter Lösung und Glühen zu MoO_3 .

e) *Bestimmung des Reduktionsgrades:* Oxydimetrisch mit $n/10$ KMnO_4 .

f) *Ergebnisse zu c—e:*

Analyse von	mg BaSO_4	mg MoO_3	ccm $n/10$ KMnO_4	Molares Ver- hältnis $\text{SO}_4 : \text{MoO}_3$	Anzahl der MoV- Teilchen im Molekül
Präparat a					
609.2 mg Kaliumsalz	86.8	494.7	11.45	1:9.24	2.99
Präparat b					
481.4 mg freie Säure	79.4	435.0	10.03	1:8.88	2.98

g) *Bestimmung des Verhältnisses NH_4^\oplus zu MoO_3 im Ammoniumsalz:* Das Ammoniumsalz wird analog dem Kaliumsalz dargestellt; an Stelle von Natriumacetat wird Ammoniumacetat und statt Kalilauge 10-proz. NH_4OH -Lösung verwendet.

Die Ermittlung des MoO_3 -Gehaltes erfolgt wie oben (d) beschrieben, die des NH_3 -Gehaltes durch acidimetrische Bestimmung des aus dem Ammoniumsalz mit Natronlauge freigesetzten Ammoniaks.

Analyse von	mg NH_3	mg MoO_3	Molares Verhältnis $\text{NH}_3 : \text{MoO}_3$
Präparat a (271.1 mg)	15.00	234.0	4.878 : 9
Präparat b (184.7 mg)	9.84	156.2	4.795 : 9

h) Das *Molekulargewicht* wird kryoskopisch in Phenol bestimmt. Gefrierpunkterniedrigung einer 2.9-proz. Lösung der freien Säure: $0.165^\circ \pm 0.005^\circ$.

$H_2SO_4 \cdot 6 MoO_3 \cdot 3 MoO_2OH$ Ber. Mol.-Gew. 1397 Gef. Mol.-Gew. 1321 ± 40

Auf Grund des niedrigen Wertes läßt sich das Molekulargewicht nur annähernd bestimmen; zusammen mit den unter f) aufgeführten Ergebnissen wird jedoch die wiedergegebene Formel für das Schwefelmolybdänblau wahrscheinlich. Das Vorliegen einer dimeren Molekel ($2S$ auf $18 MoO_3$) kann ausgeschlossen werden.

HANS-HARTWIG STROH

Zur Kondensation von Carbonylverbindungen mit Hydrazinen, II¹⁾

Einfluß der Substituenten auf die Reaktion substituierter Phenylhydrazine mit Zuckern

Aus dem Institut für Chemie an der Landw.-Gärtner. Fakultät
der Humboldt-Universität, Berlin

(Eingegangen am 30. Juli 1958)

Die Prüfung einer Reihe substituierter Phenylhydrazine auf ihre Kondensationsfähigkeit mit Monosacchariden ergab, daß stärker basische Hydrazine nur mit Aldosen bestimmter Konfiguration Hydrazone bilden. Schwächer basische Hydrazine kondensieren dagegen mit allen geprüften Aldosen und Ketosen. Die unterschiedliche Reaktionsfähigkeit der Zucker wird auf die Geschwindigkeit ihrer Umwandlung von der Cyclo- in die Oxoforn zurückgeführt. Einige der untersuchten Hydrazine lassen sich zur Abtrennung von bestimmten Aldosen aus Zuckergemischen verwenden.

Wie bereits mitgeteilt¹⁾ kondensieren *p*-Tolylhydrazin und α -Methyl-*p*-tolylhydrazin nicht mit Ketosen, sondern nur mit Aldosen, die an den drei der Oxogruppe folgenden CHOH-Gruppen mindestens zwei zueinander benachbarte Hydroxygruppen mit gleicher Konfiguration aufweisen, zu Hydrazone. Andererseits ist aus der Literatur bekannt, daß *p*-Nitro-phenylhydrazin und *p*-Brom-phenylhydrazin²⁾ wie Phenylhydrazin³⁾ mit Aldosen und Ketosen Hydrazone bilden.

Es lag die Vermutung nahe, daß *p*-Substituenten des Phenylhydrazins die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Hydrazine gegenüber Zuckern beeinflussen. Weiterhin war zu erwarten, daß negativierende Substituenten (Gruppe 1) das oben geschilderte spezifische Verhalten der Hydrazine bewirken, während positivierende Substituenten (Gruppe 2) die Reaktionsfähigkeit des Phenylhydrazins verstärken.

¹⁾ Als I. Mitteil. gilt: H.-H. STROH, Chem. Ber. **90**, 352 [1957].

²⁾ A. W. VAN DER HAAR, Anleitung zum Nachweis, zur Trennung und Bestimmung der Monosaccharide und Aldehydsäuren, Borntraeger-Verlag, Berlin 1920, S. 182–191 bzw. 157 bis 161.

³⁾ E. FISCHER, Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 579 [1884]; **20**, 821 [1887].