

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

$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{MoO}_3 \cdot 3\text{MoO}_2\text{OH}$  Ber. Mol.-Gew. 1397 Gef. Mol.-Gew.  $1321 \pm 40$

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 ( $2\text{S}$  auf  $18\text{MoO}_3$ ) kann ausgeschlossen werden.

## HANS-HARTWIG STROH

Zur Kondensation von Carbonylverbindungen mit Hydrazinen, II<sup>1)</sup>

### 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 Oxoform zurückgeführt. Einige der untersuchten Hydrazine lassen sich zur Abtrennung von bestimmten Aldosen aus Zuckergemischen verwenden.

Wie bereits mitgeteilt<sup>1)</sup> kondensieren *p*-Tolylhydrazin und  $\alpha$ -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-phenylhydrazin<sup>2)</sup> wie Phenylhydrazin<sup>3)</sup> mit Aldosen und Ketosen Hydrazone bilden.

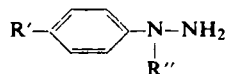
Es lag die Vermutung nahe, daß *p*-Substituenten des Phenylhydrazins die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Hydrazine gegenüber Zuckern beeinflussen. Weiterhin war zu erwarten, daß negativierende Substituenten (Gruppe 1) das oben geschilderte spezifische Verhalten der Hydrazine bewirken, während positivierende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

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

<sup>2)</sup> 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.

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

Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, wurde die Kondensationsfähigkeit mit Zuckern in essigsaurer Lösung bei Zimmertemperatur von folgenden Hydrazinen<sup>4)</sup> untersucht:



Gruppe 1: R' = -CH<sub>3</sub>, -OCH<sub>3</sub>, -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R'' = H

Gruppe 2: R' = -NO<sub>2</sub>, -CO<sub>2</sub>H, -CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -Br; R'' = H

Diese Versuche ergaben, daß die Hydrazine der Gruppe 1 nur mit Zuckern der bereits erwähnten Konfigurationstypen, wie Mannose, Galaktose, Fucose, Rhamnose und Arabinose kondensieren. Die Hydrazine der Gruppe 2 reagieren zwar mit allen geprüften Zuckern, bevorzugen aber im allgemeinen die gleichen Monosaccharide wie die Hydrazine der Gruppe 1.

Ersetzt man in den substituierten Phenylhydrazinen das  $\alpha$ -ständige H-Atom (R'') durch Methylgruppen, dann wird die Reaktionsspezifität der Hydrazine der Gruppe 1 noch verstärkt. Die alkylsubstituierten Phenylhydrazine der Gruppe 2 sowie  $\alpha$ -Methylphenylhydrazin nähern sich in ihrer Kondensationsfähigkeit mit Zuckern dem Verhalten der Hydrazine der Gruppe 1. Im  $\alpha$ -Äthyl- und  $\alpha$ -n-Propyl-*p*-tolylhydrazin bleibt die Reaktionsspezifität gegenüber Monosacchariden erhalten. Tab. 1 (S. 2649) zeigt in einer Übersicht die Ergebnisse.

Außerdem kondensiert D-Mannose mit den monosubstituierten Hydrazinen beider Gruppen sowie mit Phenylhydrazin unter den gewählten Bedingungen schneller und in besserer Ausbeute als D-Galaktose. Die asymm. disubstituierten Hydrazine bilden dagegen mit Galaktose leichter Hydrazone als mit Mannose.

Nach Untersuchungen von M. L. WOLFROM und C. C. CHRISTMAN<sup>5)</sup> leiten sich D-Galaktose-phenylhydrazon und D-Galaktose- $\alpha$ -benzylphenylhydrazon von der offenkettigen Form des Zuckers ab. J. COMPTON und M. L. WOLFROM<sup>6)</sup> stellten durch Kondensation von  $\alpha$ -Methylphenylhydrazin mit Tetraacetyl-D-galaktopyranose, Tetraacetyl-D-galaktofuranose und Pentaacetyl-*al*-D-galaktose und anschließende Acetylierung in allen Fällen das gleiche Pentaacetyl-D-galaktose- $\alpha$ -methylphenylhydrazon her. Daraus schlossen die Autoren, daß diesem Hydrazon eine acyclische Struktur zuzuordnen ist. Bei Umsetzung von Pentaacetyl-*al*-D-galaktose und Tetraacetyl-*al*-L-arabinose mit  $\alpha$ -Methyl-*p*-tolylhydrazin erhielten wir die gleichen acylierten Hydrazone, die durch Acetylierung des Galaktose- und Arabinose- $\alpha$ -methyl-*p*-tolylhydrazons resultierten.

Nimmt man auf Grund dieser Ergebnisse an, daß die Kondensation zwischen Hydrazin und Zucker in erster Linie mit der Oxoforn der Monosaccharide erfolgt, dann sind die Zucker bevorzugt, die sich in wäßriger Lösung besonders leicht von der

<sup>4)</sup> Mit Ausnahme von  $\alpha$ -Äthyl-*p*-tolylhydrazin,  $\alpha$ -n-Propyl-*p*-tolylhydrazin und  $\alpha$ -Methyl-*p*-carbäthoxyphenylhydrazin sind alle untersuchten Hydrazine beschrieben (vgl. Beilstein IV, Bd. 15, Hauptwerk, S. 117, 434, 468, 510, 597, 631, I. E. W., S. 27, 117, 130, 153, 188, 206, II. E. W., S. 50, 160, 183, 233, 275, 297).

<sup>5)</sup> J. Amer. chem. Soc. 53, 3413 [1931].

<sup>6)</sup> J. Amer. chem. Soc. 56, 1157 [1934].

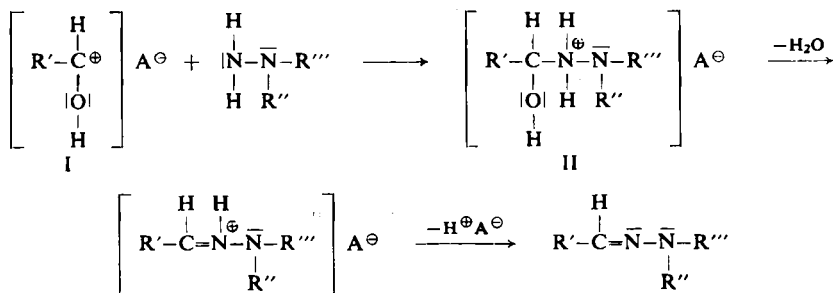
<sup>7)</sup> S. M. CANTOR und Q. P. PENISTON, J. Amer. chem. Soc. 62, 2113 [1940]; M. BREZINA und P. ZUMAN, Die Polarographie in der Medizin, Biochemie und Pharmazie, Geest & Portig, Leipzig, 1956, S. 253; B. N. STEPANENKO und O. SSERDIUK, C. 1951 II, 3453.

Cyclo-Halbacetalform in die Aldehydform umwandeln. Diese Umwandlungsgeschwindigkeit nimmt bei  $p_H$  7.0 und  $25^\circ$  wie folgt zu<sup>7)</sup>:

Aldohexosen: Glucose < Mannose < Galaktose < Allose  
Aldopentosen: Xylose < Arabinose < Lyxose < Ribose

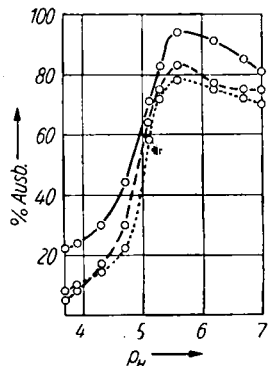
Unter Berücksichtigung dieses Gesichtspunktes wird die bevorzugte Kondensation der Hydrazine mit Galaktose, Mannose, Arabinose verständlich. Aus dem gleichen Grund reagiert D-Galaktose leichter mit den asymm. disubstituierten Hydrazinen als D-Mannose. Die Bevorzugung der Mannose vor Galaktose bei der Reaktion der monosubstituierten Phenylhydrazine mit diesen Zuckern ist dagegen in der geringen Löslichkeit der Mannosehydrazone begründet.

Für die säurekatalysierte Kondensation zwischen Aldosen und substituierten Hydrazinen kann man nach Untersuchungen von H. MEERWEIN und Mitarbeitern über die Semicarbazonbildung<sup>8)</sup> folgenden Reaktionsmechanismus annehmen:



$\text{R}' = \text{C}_4\text{H}_9\text{O}_4, \text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_4, \text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_5$ ;  $\text{R}'' = \text{H}, \text{CH}_3$ ;  $\text{R}''' = \text{Phenyl, substituierter Phenylrest}$

Einerseits fördern die  $\text{H}^\oplus$ -Ionen die Ausbildung der Carbeniumform des Zuckers (I), andererseits die Bildung von Hydrzoniumionen. Die Hydrzoniumsalze sind aber nicht befähigt, eine Addition im obigen Sinne einzugehen. Demnach müßte die Kondensation zwischen Zucker und Hydrazin in einem bestimmten  $p_H$ -Bereich besonders begünstigt sein. Nach Versuchen von G. R. ARDAGH und F. C. RUTHERFORD<sup>9)</sup> liegen die Geschwindigkeitsmaxima für die Reaktionen zwischen Phenylhydrazin und Galaktose, Glucose sowie Fructose in Phosphat- bzw. Acetat-Puffergemischen bei  $25^\circ$  zwischen  $p_H$  4 und 5. Die Kondensationsgeschwindigkeit nimmt in der Reihenfolge Galaktose, Glucose, Fructose ab. Die Hydrzonbildung verläuft in Phosphatpuffern schneller als in Acetatpuffern gleicher Molarität. Eine Steigerung der Pufferkonzentration bewirkt eine Zunahme der Kondensationsgeschwindigkeit. Wir fanden, daß die Reaktion zwischen Galaktose, Mannose, Arabinose einerseits und  $\alpha$ -Methyl-*p*-tolylhydrazin andererseits in Phosphat-Puffergemischen bei  $20^\circ$  im  $p_H$ -Bereich 5–6 ihren Maximalwert erreicht (Abbild.).



Bildung der  $\alpha$ -Methyl-*p*-tolylhydrazone von D-Galaktose (—○—), D-Mannose (---) und L-Arabinose (·····) in 0.2m Phosphat-Puffergemischen

<sup>8)</sup> Chem. Ber. 89, 2061 [1956].

<sup>9)</sup> J. Amer. chem. Soc. 57, 1085 [1935].

Schwächer basische Hydrazine müssen daher besser zur Kondensation geeignet sein als stärker basische. Erstere neigen in saurer Lösung weniger zur Salzbildung, und aus ihren Additionsprodukten (II) können leichter Protonen abgespalten werden.

Aus  $p_H$ -Messungen an 0.1molaren wäßrigen Hydrazoniumchlorid-Lösungen (Tab. 1) ergibt sich, daß monosubstituierte Hydrazine stärkere Hydrolyse erleiden als die entsprechenden asymm. disubstituierten Hydrazine. Letztere zeigen bis auf  $\alpha$ -Methyl-*p*-brom-phenylhydrazin und  $\alpha$ -Methyl-*p*-carbäthoxy-phenylhydrazin die bereits erwähnte Reaktionsspezifität gegenüber Zuckern. Die beiden sich abweichend verhaltenden Hydrazine reagieren zwar stärker basisch als ihre methylfreien Derivate, weisen aber eine geringere Basizität als Phenylhydrazin auf. Aus diesem Grund ist die Reaktionsspezifität der beiden Basen nicht so stark ausgeprägt wie bei den übrigen untersuchten asymm. disubstituierten Hydrazinen. Phenylhydrazine, die in *p*-Stellung positivierende Substituenten enthalten, sind schwächer basisch als Phenylhydrazin und reagieren wie letzteres mit allen geprüften Zuckern unter Hydrazonbildung. Stärker basisch als Phenylhydrazin sind dagegen die monosubstituierten Hydrazine der Gruppe 1, die nur mit Aldosen bestimmter Konfigurationen kondensieren.

Die unterschiedliche Basizität der untersuchten Hydrazine kann folgendermaßen gedeutet werden:

Positivierende Substituenten (Br, NO<sub>2</sub>, COOH, COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) verstärken den basizitätsvermindernden Einfluß des Phenylrestes. Infolgedessen reagieren die monosubstituierten Hydrazine der Gruppe 2 schwächer basisch als Phenylhydrazin. Negativierende Substituenten (CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) verringern den Elektronenzug des Phenylrestes. Aus diesem Grunde sind *p*-Methyl-, *p*-Methoxy- und *p*-Äthoxy-phenylhydrazin stärker basisch als Phenylhydrazin. In den asymm. disubstituierten Hydrazinen wirken die elektronenabstoßenden Alkylgruppen in  $\alpha$ -Stellung dem positivierenden Einfluß des *p*-substituierten Phenylrestes entgegen. Daher weisen diese Hydrazine eine größere Basizität auf als die entsprechenden monosubstituierten Phenylhydrazine. Der basische Charakter der  $\alpha$ -Alkyl-*p*-tolylhydrazine nimmt mit dem wachsenden negativierenden Effekt der Alkylgruppen in der Reihenfolge Methyl-, Äthyl-, *n*-Propyl zu.

Die geringe Neigung der Ketosen zur Kondensation mit den untersuchten Hydrazinen kann nicht befriedigend erklärt werden. Es wird vermutet, daß neben der Carbeniumform noch andere nicht additionsfähige Formen auftreten.

Diese Erscheinungen sowie das unterschiedliche Verhalten der Aldosen bei der Kondensation mit Hydrazinen können endgültig erst gedeutet werden, wenn noch größeres Versuchsmaterial vorliegt.

Im Rahmen dieser Arbeit hat sich ergeben, daß  $\alpha$ -Methyl-*p*-tolylhydrazin nicht nur zur Isolierung bestimmter Aldosen<sup>1)</sup>, sondern auch zur Abtrennung von Pentaacetyl-*al*-D-galaktose bzw. Tetraacetyl-*al*-L-arabinose aus Gemischen mit Pentaacetyl-*al*-D-glucose benutzt werden kann. Letztere läßt sich nicht in fester Form abscheiden. Das gleiche Hydrazin bildet auch mit 2,3;5,6-Di-aceton-D-mannose in 35-proz. Ausbeute ein kristallisiertes Hydrazon. Damit ist ein weiterer Beweis für das Vorliegen einer freien glykosidischen Gruppe am C-Atom 1 dieses Zuckerderivates gegeben.  $\alpha$ -Methyl-*p*-carbäthoxy-phenylhydrazin eignet sich zur Abschei-

Tab. 1. Hydrazonbildung der untersuchten Hydrazine und  $pH$ -Werte der 0.1 *m* Hydrazoniumchlorid-Lösungen

R'	R''	D-Mannose		D-Galaktose		L-Rhamnose		L-Fucose		L-Arabinose		D-Glucose		D-Fructose		L-Sorbose		D-Xylose		$pH$ a)	
		A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B		
H	H	80	1	20	60	10	24h	25	10h	20	15h	10	90	15	90	30	10h	20	10h	3.40	
H	CH <sub>3</sub>	65	25	95	5	—	—	60	45	65	15	—	—	—	—	—	—	—	—	3.55	
Monosubstituierte Phenylhydrazine:																					
Gruppe 1:																					
CH <sub>3</sub>	H	80	5	65	35	60	25	65	20	50	40	—	—	—	—	—	—	—	—	3.45	
OCH <sub>3</sub>	H	75	6	40	20h	60	20h	30	15h	40	90	—	—	—	—	—	—	—	—	3.45	
OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	70	6h	55	7h	30	15h	35	12h	35	8h	—	—	—	—	—	—	—	—	3.50	
Gruppe 2:																					
COOH	H	80	3	60b)	4h	25	3h	10	4h	20	20h	45	3h	25	7h	10	6h	20	20h	2.40	
NO <sub>2</sub>	H	85	30	55	60	35	15h	50	4h	45	50	15	10h	20	90	20	90	20	15h	2.50	
COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	75	1	30	6	15	20	60	15	70	10	20	18h	20	4h	15	3h	15	18h	2.90	
Br	H	100	3	60	10	80	3h	65	10	100	8	30	8h	35	20	15	2h	20	4h	3.05	
asymm. disubstituierte Hydrazine:																					
Gruppe 1:																					
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	85	20	85	5	60	2h	50	2h	80	5	—	—	—	—	—	—	—	—	3.55	
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	45	2h	50	10	—	—	55	25	60	3	—	—	—	—	—	—	—	—	3.70	
CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	45	15	45	3	—	—	25	20	60	10	—	—	—	—	—	—	—	—	3.75	
OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	65	15	65	5	30	60	40	60	60	3h	—	—	—	—	—	—	—	—	3.75	
OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	35	5	40	3	30	60	35	20	35	5	—	—	—	—	—	—	—	—	3.95	
Gruppe 2:																					
COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	75	50	100	5	75	45	40	2h	100	15	—	—	20	2h	—	—	—	—	3.20	
Br	CH <sub>3</sub>	90	5	95	1	50	15	60	2	70	1	—	—	10	90	—	—	55	20	3.35	

A = Ausbeute in % B = Beginn der Abscheidung in Min. (h = Stdn.)

a) gemessen bei 20° mit Jenaer Glaselektroden-Messkette und  $pH$ -Meßverstärker Typ MV 11 (Clamann & Grabner, Dresden)

b) durch 15 Min. langes Erhitzen in sied. Äthanol erhalten; in essigsaurer Lösung erstarrte das Reaktionsgemisch in kurzer Zeit gallertartig

dung von Mannose, Galaktose, Rhamnose und Arabinose aus Gemischen mit Glucose und Xylose. Die Trennung von Xylose und Glucose gelingt mit  $\alpha$ -Methyl-*p*-brom-phenylhydrazin, da nur erstere aus dem Gemisch als Hydrazon abgetrennt werden kann. D-Mannose kann unter bestimmten Bedingungen mit *p*-Methoxy-phenylhydrazin aus Mischungen mit allen geprüften Zuckern in 80-proz. Ausbeute als reines Hydrazon erhalten werden.

Durch Spaltung mit Benzaldehyd nach A. HERZFELD<sup>10)</sup> lassen sich aus den  $\alpha$ -Methyl-*p*-carbäthoxy-phenylhydrazonen, D-Xylose- $\alpha$ -methyl-*p*-brom-phenylhydrazon und D-Mannose-*p*-methoxy-phenylhydrazon die Zucker zurückgewinnen. Somit können diese Hydrazine außer zur Abtrennung auch zur Isolierung bestimmter Aldosen aus Zuckergemischen herangezogen werden.

Herrn Prof. Dr. L. REICHEL danke ich herzlich für anregende Diskussionen und für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit, Herrn H. E. NIKOLAJEWSKI für seine tatkräftige Unterstützung bei der Darstellung der benötigten Präparate.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*N*-Äthyl-*p*-toluidin<sup>11)</sup>: 107 g *p*-Toluidin (1 Mol) und 172 g Äthyljodid (1.1 Mol) werden 2 Stdn. zum gelinden Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten nimmt man das erstarrte Reaktionsgemisch in Wasser auf und dekantiert von einer kleinen Menge Äthyljodid. Anschließend scheidet man die Base durch 30-proz. Natronlauge ab und extrahiert sie mit Äther. Nach dem Verdampfen des Äthers geht das Äthyltoluidin als orangefarbene Flüssigkeit bei 217–218° über. Ausb. 101 g (75% d. Th.).

*N*-Nitroso-*N*-äthyl-*p*-toluidin: 101 g Äthyltoluidin werden in 900 ccm 2 *n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eingetragen und unter Eiskühlung durch Zutropfen von 51.7 g Natriumnitrit in 150 ccm Wasser nitrosiert. Das aus diesem Gemisch mit Äther extrahierte Nitrosamin geht bei 143°/17 Torr als orangegelbes Öl über. Ausb. 72 g (59% d. Th.).

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O (164.2) Ber. C 65.83 H 7.37 N 17.05 Gef. C 65.68 H 7.22 N 16.91

$\alpha$ -Äthyl-*p*-tolylhydrazin: Man versetzt eine Suspension von 60 g Nitrosoverbindung in einem Gemisch von 135 ccm Wasser, 135 ccm Äthanol und 125 ccm Eisessig unter Rühren bei 20–25° allmählich mit 142 g Zinkstaub bei Zimmertemp. und läßt 1 Stde. stehen. Dann trennt man vom Zinkschlamm ab und zieht diesen 2 mal mit 10-proz. Essigsäure aus. Aus den vereinigten Auszügen und dem Filtrat scheidet man das Hydrazin durch Natronlauge ab und nimmt es in Äther auf. Die äther. Lösung wird mit 10-proz. Salzsäure behandelt, der saure Auszug mit Äther ausgeschüttelt, die Base abgeschieden und in Äther aufgenommen. Nach dem Verdampfen des Äthers wird das Hydrazin i. Vak. destilliert. Farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>17</sub> 126–128°. Ausb. 29.5 g (54% d. Th.).

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> (150.2) Ber. C 71.97 H 9.39 N 18.64 Gef. C 72.02 H 9.51 N 18.35

Das Hydrazoniumchlorid wird durch Lösen in Äthanol, Zugabe von überschüssiger äthanol. Salzsäure und Versetzen mit Äther erhalten. Prismen vom Schmp. 133–134°.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>·HCl (186.7) Ber. C 57.90 H 8.08 N 15.00 Cl 19.01  
Gef. C 57.78 H 7.96 N 14.82 Cl 19.21

<sup>10)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 442 [1895]; Chem. Ber. 90, 357 [1957].

<sup>11)</sup> Das Äthyl-*p*-toluidin ist beschrieben (vgl. Beilstein IV, Bd. 12, Hauptwerk, S. 904, I. E. W., S. 414, II. E. W., S. 492); seine Darst. wurde verbessert.

*N*-[*n*-Propyl]-*p*-toluidin<sup>12)</sup>: Man erhitzt 107 g *p*-Toluidin (1 Mol) und 135 g *n*-Propylbromid (1.1 Mol) 5 Stdn. zum gelinden Sieden. Die Base wird aus dem Reaktionsgemisch, wie bei Äthyltoluidin beschrieben, isoliert. Orangefarbene Flüssigkeit, Sdp. 231—233°, Ausb. 93 g (62% d. Th.).

*N*-Nitroso-*N*-[*n*-propyl]-*p*-toluidin: Dargestellt wie Äthylverbindung. Orangefarbenes Öl, Sdp. 151—152°/18 Torr, Ausb. 64% d. Th.

$C_{10}H_{14}N_2O$  (178.2) Ber. C 67.39 H 7.51 N 15.71 Gef. C 67.22 H 7.38 N 15.53

$\alpha$ -[*n*-Propyl]-*p*-tolylhydrazin: Dargestellt wie Äthylverbindung. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 133—135°/17 Torr, Ausb. 48% d. Th.

$C_{10}H_{16}N_2$  (164.2) Ber. C 73.14 H 9.80 N 17.05 Gef. C 72.91 H 9.63 N 16.86

Hydrazoniumchlorid: Blättchen (Methanol-Äther), Schmp. 123—124°.

$C_{10}H_{16}N_2 \cdot HCl$  (200.7) Ber. C 59.84 H 8.52 N 13.95 Cl 17.67  
Gef. C 59.71 H 8.48 N 13.62 Cl 17.49

$\alpha$ -Methyl-*p*-carbäthoxy-phenylhydrazin: Aus *p*-Methylnitrosamino-benzoesäure-äthylester<sup>13)</sup> durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in wäbr.-äthanol. Suspension. Das nach der üblichen Aufarbeitung erhaltene Öl erstarrt zu einer festen Masse. Durch Lösen in Methanol, Versetzen mit Wasser bis zur schwachen Trübung und Aufbewahren im Kühlschrank werden glänzende Blättchen vom Schmp. 66° erhalten. Ausb. 42% d. Th.

$C_{10}H_{14}N_2O_2$  (194.2) Ber. C 61.82 H 7.27 N 14.42 Gef. C 61.65 H 7.12 N 14.59

Hydrazoniumchlorid: Nadeln (Methanol-Äther), Schmp. 167—168° (Zers.).

$C_{10}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl$  (230.7) Ber. C 52.04 H 6.55 N 12.14 Cl 15.38  
Gef. C 51.87 H 6.58 N 11.92 Cl 15.66

#### Hydrazoniumchloride von:

*p*-Methoxy-phenylhydrazin: Blättchen (Methanol-Äther), Schmp. 169°.

$C_7H_{10}N_2O \cdot HCl$  (174.6) Ber. C 48.11 H 6.35 N 16.03 Cl 20.39  
Gef. C 48.02 H 6.37 N 15.91 Cl 20.56

$\alpha$ -Methyl-*p*-methoxy-phenylhydrazin: Blättchen (Äthanol-Äther), Schmp. 143—144°.

$C_8H_{12}N_2O \cdot HCl$  (188.6) Ber. C 50.90 H 6.41 N 14.84 Cl 18.82  
Gef. C 50.75 H 6.58 N 14.67 Cl 19.08

*p*-Äthoxy-phenylhydrazin: Blättchen (Methanol-Äther), Schmp. 162° (Zers.).

$C_8H_{12}N_2O \cdot HCl$  (188.6) Gef. C 50.86 H 6.29 N 14.59 Cl 18.64

*p*-Carboxy-phenylhydrazin: Nadeln (Wasser), Schmp. 235—236°.

$C_7H_8N_2O_2 \cdot HCl$  (188.6) Ber. C 44.57 H 4.81 N 14.85 Cl 18.82  
Gef. C 44.38 H 4.87 N 14.67 Cl 18.69

*p*-Nitro-phenylhydrazin: Orangefarbene Blättchen (Äthanol), Schmp. 184° (Zers.).

$C_6H_7N_3O_2 \cdot HCl$  (189.6) Ber. C 38.01 H 4.25 N 22.16 Cl 18.17  
Gef. C 38.14 H 4.21 N 21.98 Cl 18.33

*p*-Brom-phenylhydrazin: Glänzende Blättchen (50-proz. Äthanol), Schmp. 213—214° (Zers.).

$C_6H_7BrN_2 \cdot HCl$  (223.5) Ber. C 32.24 H 3.61 N 12.58 Gef. C 32.19 H 3.52 N 12.36

<sup>12)</sup> Das *n*-Propyl-*p*-toluidin ist beschrieben (vgl. Beilstein IV, Bd. 12, Hauptwerk, S. 904); seine Darst. wurde vereinfacht.

<sup>13)</sup> Dargestellt nach: F. KLAUS und O. BAUDISCH, Ber. dtsh. chem. Ges. 51, 1045 [1918].

*α-Methyl-p-brom-phenylhydrazin*: Blättchen (Äthanol-Äther), Schmp. 182–183° (Zers.).

$C_7H_9BrN_2 \cdot HCl$  (237.5) Ber. C 35.39 H 5.25 N 11.79 Gef. C 35.24 H 5.23 N 11.51

*Pentaacetyl-D-galaktose-α-methyl-p-tolyldiazon*: 780 mg *Pentaacetyl-al-D-galaktose* (0.002 Mol)<sup>14)</sup> in 10 ccm Methanol werden bei Zimmertemp. mit einer Lösung von 518 mg *Hydrazoniumchlorid* (0.003 Mol) und 408 mg krist. Natriumacetat in 15 ccm Methanol versetzt. Nach 24 Stdn. gießt man das Reaktionsgemisch in 100 ccm Wasser. Das sich bald abscheidende Hydrazon wird nach 4 Stdn. abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Blättchen vom Schmp. 149°,  $[\alpha]_D^{20}$ : +17° (Pyridin,  $c = 1$ ); Ausb. 540 mg (53% d. Th.).

$C_{24}H_{32}N_2O_{10}$  (508.5) Ber. C 56.66 H 6.35 N 5.50 Gef. C 56.82 H 6.39 N 5.43

*Tetraacetyl-L-arabinose-α-methyl-p-tolyldiazon*: Darstellung wie zuvor. Verfilzte Nadeln (Petroläther), Schmp. 93–94°,  $[\alpha]_D^{20}$ : +31° (Pyridin,  $c = 1$ ); Ausb. 46% d. Th.

$C_{21}H_{28}N_2O_8$  (436.5) Ber. C 57.77 H 6.46 N 6.42 Gef. C 57.63 H 6.38 N 6.29

*Acetylierung von D-Galaktose-α-methyl-p-tolyldiazon*: 2 g *Galaktose-hydrazon* werden in einem Gemisch von 100 ccm Pyridin und 100 ccm *Acetanhydrid* gelöst und 16 Stdn. bei Zimmertemp. belassen. Danach gießt man diese Lösung auf Eis, saugt das feste Produkt ab und wäscht mit Wasser. Ausb. 1.3 g (38% d. Th.). Der Misch-Schmp. mit dem auf anderem Weg gewonnenen Hydrazon zeigt keine Depression.

*Acetylierung von L-Arabinose-α-methyl-p-tolyldiazon*: 1.95 g *Arabinose-hydrazon*, in 50 ccm Pyridin und 50 ccm *Acetanhydrid* gelöst, werden wie vorstehend behandelt. Ausb. 1.1 g (35% d. Th.). Misch-Schmp. beider verschieden dargestellter Hydrazone ohne Depression.

Tab. 2. Lösungsmittelmengen für die Umsetzungen zwischen Zuckern und Hydrazinen

	Wasser ccm	Essigs. ccm	Essigs.- Konz. %
<i>Hydrazoniumchloride:</i>			
Phenylhydrazin	15	—	—
α-Methyl-phenylhydrazin	30	—	—
α-Methyl-p-tolyldiazon	30	—	—
α-Methyl-p-methoxy-phenylhydrazin	30	—	—
α-Methyl-p-äthoxy-phenylhydrazin	30	—	—
<i>Freie Hydrazine:</i>			
p-Nitro-phenylhydrazin	—	30	20
p-Brom-phenylhydrazin	—	15	10
α-Methyl-p-brom-phenylhydrazin	—	12.5	13
p-Carboxy-phenylhydrazin	—	12.5	10
p-Carbäthoxy-phenylhydrazin	—	10	28
α-Methyl-p-carbäthoxy-phenylhydrazin	—	17.5	20
α-Äthyl-p-tolyldiazon	—	8	25
α-[n-Propyl]-p-tolyldiazon	—	6	33

*2,3;5,6-Di-aceton-D-mannose-α-methyl-p-tolyldiazon*: Zu einer Lösung von 520 mg *Diaceton-mannose* (0.002 Mol)<sup>15)</sup> in 15 ccm Methanol fügt man eine Lösung von 518 mg *Hydrazoniumchlorid* und 408 mg krist. Natriumacetat in 15 ccm Methanol. Nach 16stdg.

<sup>14)</sup> Dargestellt nach: M. L. WOLFROM, J. Amer. chem. Soc. 51, 2188 [1929]; F. WEYGAND, H. J. BESTMANN und H. ZIEMANN, Chem. Ber. 91, 1040 [1958].

<sup>15)</sup> Dargestellt nach H. OHLE und G. BEREND, Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 2591 [1925].



Aufbewahren bei Zimmertemp. verdünnt man mit etwa 100 ccm Wasser und läßt über Nacht bei  $-10^{\circ}$  stehen. Die ausgeschiedenen Flocken werden abgesaugt, sofort in 50-proz. Äthanol gelöst und wieder bei  $-10^{\circ}$  aufbewahrt. Durch wiederholtes Lösen und Kühlen der Lösung werden Blättchen vom Schmp.  $88-89^{\circ}$  erhalten.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-48^{\circ}$  (Pyridin,  $c = 1$ ), Ausb. 265 mg (35% d. Th.).

$C_{20}H_{30}N_2O_5$  (378.5) Ber. C 63.45 H 7.99 N 7.40 Gef. C 63.27 H 7.81 N 7.23

*Darstellung der Zuckerhydrazone:* Zur Gewinnung der Hydrazone setzt man jeweils 0.0025 Mol Zucker mit 0.00375 Mol Hydrazin (Verhältnis 1:1.5) in den in Tab. 2 angegebenen Lösungsmittelmengen bei Zimmertemp. um. Bei Anwendung der Hydrazoniumchloride werden diese mit 0.00375 Mol krist. Natriumacetat abgepuffert. Die freien Basen werden mit den Zuckern in verd. Essigsäure wechselnder Konzentration umgesetzt, so daß homogene Lösungen vorliegen. Nach 24 Stdn. werden die abgeschiedenen Hydrazone abgesaugt, mit Wasser gewaschen und umkristallisiert. *p*-Methoxy- und *p*-Äthoxy-phenylhydrazin setzt man wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit in essigsaurer Lösung besser in 70-proz. Äthanol um.

Die wichtigsten Daten sowie Analysenergebnisse der noch nicht beschriebenen Zuckerhydrazone zeigt Tab. 3.

*Bildung von Zucker- $\alpha$ -methyl-*p*-tolylhydrazonen in Puffergemischen:* Für die Puffergemische werden 0.2 *m* Lösungen von Kaliumdihydrogenphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat und Phosphorsäure verwendet. Man löst jeweils 0.001 Mol Zucker und 0.0015 Mol Hydrazoniumchlorid in 20ccm Phosphatpuffer und bewahrt diese Lösungen 6 Stdn. im Thermostat bei  $20^{\circ}$  auf. Die abgeschiedenen Hydrazonmengen werden abgetrennt, gut gewaschen und getrocknet. Die Ausbeuten in der Abbild. (S. 2647) stellen Mittelwerte von je 3 Einzelbestimmungen dar.

*Isolierung des Pentaacetyl-*D*-galaktose- $\alpha$ -methyl-*p*-tolylhydrazons:* 390 mg Pentaacetyl-*D*-galaktose und 390 mg Pentaacetyl-*al-D*-glucose werden in 10 ccm Methanol gelöst und mit einer Lösung von 520 mg Hydrazoniumchlorid und 410 mg krist. Natriumacetat in 15 ccm Methanol versetzt. Nach 24 stdg. Stehenlassen bei Zimmertemp. gießt man das Gemisch in 100 ccm Wasser. Das sich abscheidende Produkt wird wie oben beschrieben aufgearbeitet. Ausb. 215 mg (42% d. Th.), Schmp.  $148-149^{\circ}$ . Misch-Schmp. mit reinem Pentaacetyl-galaktose-hydrazon ohne Depression.

Ebenso gelingt der Nachweis von Tetraacetyl-*al-L*-arabiose neben Pentaacetyl-*al-D*-glucose.

*Isolierung von *D*-Mannose-*p*-methoxy-phenylhydrazon:* Man setzt 180 mg *D*-Mannose (0.001 Mol) und 0.001 Mol eines zweiten Monosaccharids in 10ccm Wasser mit 350 mg Hydrazoniumchlorid und 275 mg krist. Natriumacetat bei Zimmertemp. um. Nach etwa 5 Stdn. werden die Kristalle abgesaugt, mit Wasser gewaschen und umkristallisiert. Ausb. 240 mg (80% d. Th.). Der Misch-Schmp. mit reinem Mannose-hydrazon zeigt keine Erniedrigung.

*Isolierung von *D*-Galaktose- $\alpha$ -methyl-*p*-carbäthoxy-phenylhydrazon:* Je 180 mg Galaktose und Glucose werden mit 300 mg Hydrazin in 7 ccm 20-proz. Essigsäure gelöst. Nach 3–4 Stdn. trennt man das ausgeschiedene Produkt ab, wäscht es gut mit Wasser und kristallisiert es aus Wasser um. Die Ausbeute ist quantitativ. Misch-Schmp. mit reinem Galaktose-hydrazon ohne Depression.

In gleicher Weise kann man Mannose, Rhamnose und Arabiose neben Glucose und Xylose nachweisen.

*Nachweis von *D*-Xylose neben *D*-Glucose:* 150 mg Xylose und 180 mg Glucose werden mit 350 mg  $\alpha$ -Methyl-*p*-brom-phenylhydrazin in 10 ccm 10-proz. Essigsäure bei Zimmertemp. umgesetzt. Nach 4 Stdn. saugt man das abgeschiedene Xylose-hydrazon ab und kristallisiert es nach gründlichem Waschen mit Wasser aus 40-proz. Methanol um. Ausb. 170 mg (50% d. Th.). Misch-Schmp. ohne Erniedrigung.

Tab. 3. Physikalische Daten und Analyseergebnisse der dargestellten Hydrazone

Hydrazon	Kristallform	Schmp.	$[\alpha]_D^{20}$ *	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Elementaranalyse C H N Br
<b><math>\alpha</math>-Äthyl-p-tolylhydrazone:</b>					
D-Mannose	Blättchen (50-proz. Äthanol)	173°	nicht best.	$C_{15}H_{24}N_2O_5$ (312.2)	Ber. 57.65 7.75 8.97 Gef. 57.54 7.62 8.86
D-Galaktose	Blättchen (Wasser)	169°	-22°	$C_{15}H_{24}N_2O_5$ (312.2)	Ber. 57.65 7.75 8.97 Gef. 57.49 7.71 9.04
L-Fucose	Nadeln (Äthanol)	181—182° (Zers.)	+24°	$C_{15}H_{22}N_2O_4$ (296.2)	Ber. 60.77 8.17 9.45 Gef. 60.83 8.16 9.27
L-Arabinose	Blättchen (Wasser)	151°	nicht best.	$C_{14}H_{22}N_2O_4$ (282.2)	Ber. 59.53 7.86 9.92 Gef. 59.38 7.74 10.06
<b><math>\alpha</math>-(n-Propyl)-p-tolylhydrazone:</b>					
D-Mannose	Nadeln (Äthanol)	165°	+28°	$C_{16}H_{26}N_2O_5$ (326.2)	Ber. 58.86 8.03 8.58 Gef. 58.93 7.88 8.42
D-Galaktose	Veritzte Nadeln (Äthanol)	148—149°	-4°	$C_{16}H_{26}N_2O_5$ (326.2)	Ber. 58.86 8.03 8.58 Gef. 58.71 8.02 8.70
L-Fucose	Nadeln (Äthanol)	169°	-2°	$C_{16}H_{26}N_2O_4$ (310.2)	Ber. 61.89 8.44 9.02 Gef. 61.82 8.31 9.33
L-Arabinose	Nadeln (Äthanol)	147°	-26°	$C_{15}H_{24}N_2O_4$ (296.2)	Ber. 60.77 8.17 9.45 Gef. 60.69 8.21 9.47
<b>p-Methoxy-phenylhydrazone:</b>					
D-Mannose	Glänz. Blättchen (Äthanol)	175—176°	+2°	$C_{13}H_{20}N_2O_6$ (300.3)	Ber. 51.96 6.72 9.32 Gef. 51.92 6.61 9.24
D-Galaktose	Nadeln (Äthanol)	144°	nicht best.	$C_{13}H_{20}N_2O_6$ (300.3)	Ber. 51.96 6.72 9.32 Gef. 51.81 6.80 9.17
L-Rhamnose	Blättchen (Wasser)	106°	-22°	$C_{13}H_{20}N_2O_5$ (284.3)	Ber. 54.89 7.10 9.85 Gef. 54.78 6.98 9.67
L-Fucose	Nadeln (Äthanol)	160—161°	nicht best.	$C_{13}H_{20}N_2O_5$ (284.3)	Ber. 54.89 7.10 9.85 Gef. 54.92 7.22 9.61
L-Arabinose	Nadeln (Äthanol)	147—148°	-1°	$C_{12}H_{18}N_2O_5$ (270.2)	Ber. 53.31 6.70 10.36 Gef. 53.10 6.58 10.17
<b><math>\alpha</math>-Methyl-p-methoxy-phenylhydrazone:</b>					
D-Mannose	Glänz. Blättchen (n-Propanol)	188—189°	$\pm 0^\circ$	$C_{14}H_{22}N_2O_6$ (314.3)	Ber. 53.46 7.06 8.91 Gef. 53.57 6.91 8.69
D-Galaktose	Blättchen (50-proz. Äthanol)	183°	+23°	$C_{14}H_{22}N_2O_6$ (314.3)	Ber. 53.46 7.06 8.91 Gef. 53.28 6.86 8.98
L-Rhamnose	Glänz. Blättchen (Wasser)	147°	-39°	$C_{14}H_{22}N_2O_5$ (298.3)	Ber. 56.34 7.44 9.39 Gef. 56.41 7.32 9.17
L-Fucose	Blättchen (n-Propanol)	164—165°	nicht best.	$C_{14}H_{22}N_2O_5$ (298.3)	Ber. 56.34 7.44 9.39 Gef. 56.25 7.40 9.21
L-Arabinose	Blättchen (50-proz. Äthanol)	172—173°	-24°	$C_{13}H_{20}N_2O_5$ (284.3)	Ber. 54.89 7.10 9.85 Gef. 54.76 6.99 9.64

\* ) Alle Drehwerte wurden in absol. Pyridin ( $c = 1$ ) gemessen.

## 1. Fortsetzung von Tab. 3

Hydrazon	Kristallform	Schmp.	[α] <sub>D</sub> <sup>20</sup> *)	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Elementaranalyse			
					C	H	N	Br
<i>p</i> -Äthoxy-phenylhydrazone:								
D-Mannose	Blättchen (Wasser)	181–182° (Zers.)	nicht best.	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (314.3)	Ber. 53.46	7.06	8.91	—
D-Galaktose	Blättchen (Wasser)	152–154° (Zers.)	nicht best.	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (314.3)	Ber. 53.38	7.08	8.72	—
L-Rhamnose	Blättchen (Wasser)	94–95° (Zers.)	nicht best.	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (298.3)	Ber. 56.34	7.44	9.39	—
L-Fucose	Blättchen (Wasser)	143–144° (Zers.)	nicht best.	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (298.3)	Ber. 56.29	7.34	9.12	—
L-Arabinose	Blättchen (Wasser)	118–119° (Zers.)	nicht best.	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (284.3)	Ber. 54.89	7.10	9.85	—
					Gef. 54.78	7.03	9.72	—
<i>α</i> -Methyl- <i>p</i> -äthoxy-phenylhydrazone:								
D-Mannose	Glänz. Blättchen (50-proz. Äthanol)	187–188° (Zers.)	+24°	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (328.4)	Ber. 54.85	7.36	8.53	—
D-Galaktose	Glänz. Blättchen (30-proz. Iso-Propanol)	190–191° (Zers.)	–11°	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (328.4)	Ber. 54.85	7.36	8.53	—
L-Rhamnose	Glänz. Blättchen (Äthanol)	156–157° (Zers.)	–25°	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (312.4)	Ber. 57.66	7.74	8.97	—
L-Fucose	Glänz. Blättchen (Äthanol)	178–179° (Zers.)	–18°	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (312.4)	Ber. 57.66	7.74	8.97	—
L-Arabinose	Glänz. Blättchen (50-proz. Äthanol)	172–173° (Zers.)	–4°	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (298.3)	Ber. 57.62	7.68	8.75	—
					Ber. 56.34	7.44	9.39	—
					Gef. 56.25	7.27	9.26	—
<i>p</i> -Carbäthoxy-phenylhydrazone:								
D-Mannose	Glänz. Blättchen (50-proz. Äthanol)	202–203°	+11°	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (342.3)	Ber. 52.63	6.47	8.18	—
D-Galaktose	Glänz. Blättchen (50-proz. Äthanol)	176–177°	+15°	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (342.3)	Ber. 52.63	6.47	8.18	—
D-Glucose	Glänz. Blättchen (Äthanol)	191–192°	nicht best.	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (342.3)	Ber. 52.63	6.47	8.18	—
D-Fructose	Nadeln (50-proz. Äthanol)	197–198° (Zers.)	–56°	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (342.3)	Ber. 52.49	6.42	8.01	—
L-Sorbose	Nadeln (50-proz. Äthanol)	190–191° (Zers.)	+14°	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (342.3)	Ber. 52.63	6.47	8.18	—
L-Rhamnose	Blättchen (Wasser)	159–160°	–60°	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (326.3)	Ber. 55.21	6.79	8.58	—
L-Fucose	Blättchen (50-proz. Äthanol)	199–200° (Zers.)	–24°	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (326.3)	Ber. 55.21	6.79	8.58	—
L-Arabinose	Glänz. Blättchen (20-proz. Äthanol)	168–169°	–14°	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (312.3)	Ber. 53.84	6.45	8.97	—
D-Xylose	Prismen (50-proz. Äthanol)	207° (Zers.)	+2 <sup>b</sup>	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (312.3)	Gef. 53.92	6.58	9.03	—
					Ber. 53.84	6.45	8.97	—
					Gef. 53.71	6.37	8.74	—

## 2. Fortsetzung von Tab. 3

Hydrazon	Kristallform	Schmp.	$[\alpha]_D^{20}$	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Elementaranalyse C H N Br
<i>α</i> -Methyl- <i>p</i> -carbäthoxy-phenylhydrazone:					
D-Mannose	Blättchen (Wasser)	170—171°	+57°	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (336.3)	Ber. 53.90 6.79 7.86 Gef. 53.77 6.64 7.71
D-Galaktose	Glanz. Blättchen (Wasser)	179°	-16°	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (336.3)	Ber. 53.90 6.79 7.86 Gef. 53.86 6.76 7.92
D-Fructose	Blättchen (50-proz. Äthanol)	196—197°	nicht best.	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (336.3)	Ber. 53.90 6.79 7.86 Gef. 53.73 6.68 7.67
L-Rhamnose	Blättchen (20-proz. Äthanol)	171—172°	+77°	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (340.3)	Ber. 56.44 7.11 8.23 Gef. 56.30 7.18 7.97
L-Fucose	Blättchen (Äthanol)	173—174°	-14°	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (340.3)	Ber. 56.44 7.11 8.23 Gef. 56.47 7.17 8.27
L-Arabinose	Nadeln (Wasser)	167—168°	-24°	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (326.3)	Ber. 55.18 6.80 8.58 Gef. 55.26 6.74 8.41
<i>α</i> -Methyl- <i>p</i> -brom-phenylhydrazone:					
D-Mannose	Blättchen (50-proz. Methanol)	201°	+18°	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (363.1)	Ber. 42.97 5.26 7.71 22.01 Gef. 42.84 5.27 7.52 21.88
D-Galaktose	Glanz. Blättchen (50-proz. Äthanol)	191°	-25°	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (363.1)	Ber. 42.97 5.26 7.71 22.01 Gef. 42.91 5.19 7.61 22.13
D-Fructose	Blättchen (50-proz. Äthanol)	146° (Zers.)	+35°	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (363.1)	Ber. 42.97 5.26 7.71 22.01 Gef. 42.86 5.23 7.48 21.79
L-Rhamnose	Blättchen (50-proz. Äthanol)	158°	-57°	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (347.1)	Ber. 44.95 5.50 8.07 23.02 Gef. 44.93 5.58 8.18 22.78
L-Fucose	Blättchen (50-proz. Äthanol)	185—186°	-17°	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (347.1)	Ber. 44.95 5.50 8.07 23.02 Gef. 44.89 5.39 7.87 23.11
L-Arabinose	Glanz. Blättchen (50-proz. Äthanol)	177°	-12°	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (333.1)	Ber. 43.24 5.13 8.40 23.99 Gef. 43.19 5.28 8.23 23.78
D-Xylose	Glanz. Blättchen (40-proz. Methanol)	112—113°	+49°	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (333.1)	Ber. 43.24 5.13 8.40 23.99 Gef. 43.16 5.07 8.35 23.92
<i>p</i> -Carboxy-phenylhydrazone:					
D-Mannose	Blättchen (Wasser)	172—173° (Zers.)	+12°	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (314.3)	Ber. 49.65 5.79 8.91 Gef. 49.57 5.68 8.74
D-Galaktose	Blättchen (80-proz. Äthanol)	162—163° (Zers.)	-2°	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (314.3)	Ber. 49.65 5.79 8.91 Gef. 49.68 5.71 8.80
D-Glucose	Nadeln (80-proz. Äthanol)	171—172° (Zers.)	-28°	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (314.3)	Ber. 49.65 5.79 8.91 Gef. 49.62 5.78 8.69
D-Fructose	Prismen (Eisessig)	201—202° (Zers.)	nicht best.	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (314.3)	Ber. 49.65 5.79 8.91 Gef. 49.53 5.65 8.78
L-Sorbose	Blättchen (80-proz. Äthanol)	164—165° (Zers.)	-11°	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (314.3)	Ber. 49.65 5.79 8.91 Gef. 49.48 5.74 8.86
L-Rhamnose	Prismen (80-proz. Äthanol)	140—141° (Zers.)	nicht best.	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (298.3)	Ber. 52.33 6.07 9.39 Gef. 52.29 5.98 9.17
L-Fucose	Blättchen (50-proz. Äthanol)	197—198° (Zers.)	nicht best.	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (298.3)	Ber. 52.33 6.07 9.39 Gef. 52.24 6.09 9.21
L-Arabinose	Prismen (Äthanol)	158° (Zers.)	nicht best.	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (298.2)	Ber. 50.68 5.66 9.85 Gef. 50.55 5.57 9.79
D-Xylose	Blättchen (70-proz. Äthanol)	146° (Zers.)	nicht best.	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (284.2)	Ber. 50.68 5.66 9.85 Gef. 50.62 5.66 9.94