

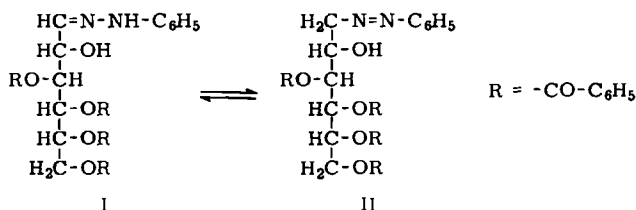
FRITZ MICHEEL und INGOLF DIJONG

Notiz über die Struktur der Aldose-phenylhydrazone

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster/Westf.

(Eingegangen am 21. April 1964)

In einigen kürzlich erschienenen Mitteilungen über 3-Desoxy-3-aryl-azo-4.6-benzal- α -D-glucoside vermuten GUTHRIE und Mitarb.^{1,2)}, daß die Änderung des Drehwertes bei offenkettigen Zucker-phenylhydrazonen nicht, wie bisher angenommen³⁾, auf dem Übergang in eine ringförmige Struktur beruht. Aus der dabei auftretenden Gelbfärbung schließen die Autoren, daß sich offenkettige Zucker-phenylhydrazone in die tautomeren Phenylazoverbindungen umlagern. Dies hat uns veranlaßt, unsere eigenen Beobachtungen hierüber mitzuteilen. Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Mechanismen der Amadori-Umlagerung⁴⁾ und der Osazonreaktion⁵⁾ haben wir das Phenylhydrazone der 3.4.5.6-Tetrabenzoyl- α -D-glucose (I) dargestellt. Unter vorsichtigen Bedingungen erhält man I in fast farblosen Kristallen (Schmp. 126–128°; $[\alpha]_D^{25}$: +59°). Beim Erwärmen in Äther/Dioxan (nicht absol.) lagert sich I in die gelbe tautomere Azoverbindung II um (Schmp. 179–180°; $[\alpha]_D^{25}$: -7°).



I ist in absol. Dioxan in der Kälte beständig, während sich II teilweise wieder zu I tautomerisiert. Umgekehrt liegt das Gleichgewicht in Dioxan/Wasser praktisch vollständig auf seiten der Azoverbindung II. Bei der Umlagerung von I bildet sich neben II stets eine weitere Komponente mit sehr ähnlichem R_F -Wert, die wir noch nicht abgetrennt haben.

Nach Untersuchungen von R. O'CONNOR⁶⁾ an Phenylhydrazonen einfacher Aldehyde und Ketone liegen in frisch bereiteten Lösungen die Hydrazoformen vor, die sich in Abhängigkeit vom Lösungsmittel mit verschiedenen Geschwindigkeiten in die Azoformen umlagern. Die UV-Spektren der Hydrazoverbindungen zeigen alle ein Maximum bei ca. 270 $m\mu$ ($\epsilon = 18000$), aber keine Absorption bei 400–420 $m\mu$. Dagegen besitzen die Azoverbindungen Maxima bei 265 $m\mu$ ($\epsilon = 7700-10000$) und 401–408 $m\mu$ ($\epsilon = 125-150$).

Die UV-Spektren von I und II stimmen überein mit den Spektren der Phenylhydrazone bzw. Phenylazoverbindungen aus einfachen Aldehyden und Ketonen. Im Gegensatz zu diesen liegt beim Tetrabenzoyl- α -D-glucose-phenylhydrazone das Gleichgewicht bei Raumtemperatur in absol. Lösungsmitteln (Dioxan/Methanol) vorwiegend auf seiten der Hydrazo-

¹⁾ G. J. F. CHITTENDEN und R. D. GUTHRIE, J. chem. Soc. [London] **1963**, 3658.

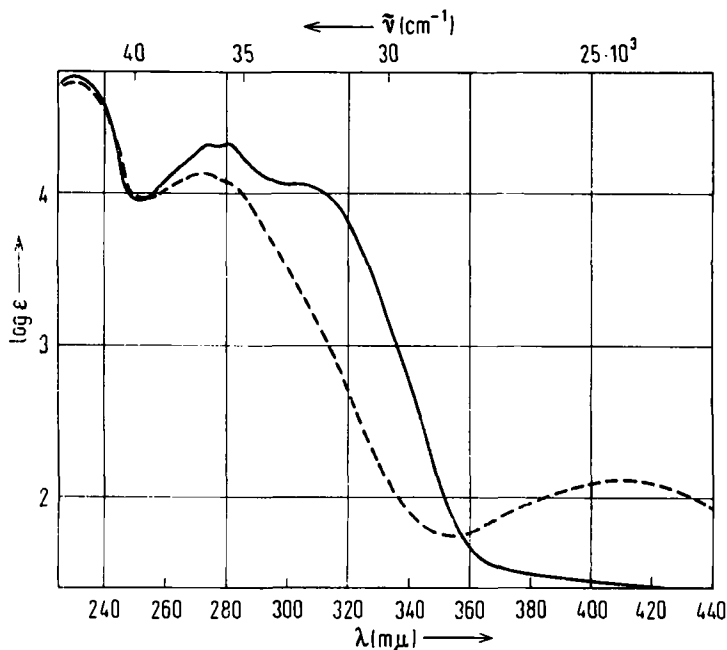
²⁾ G. J. F. CHITTENDEN und R. D. GUTHRIE, J. chem. Soc. [London] **1964**, 1045.

³⁾ L. MESTER und A. MAJOR, J. Amer. chem. Soc. **77**, 4297 [1955].

⁴⁾ F. MICHEEL und I. DIJONG, Liebigs Ann. Chem. **658**, 120 [1962].

⁵⁾ F. MICHEEL und I. DIJONG, Experientia [Basel] **19**, 338 [1953]; Liebigs Ann. Chem. **669**, 136 [1963].

⁶⁾ J. org. Chemistry **26**, 4375 [1961].



UV-Spektren der Tautomeren I und II in Dioxan
 (— Hydrasoform I, λ_{\max} : 274, 281 $m\mu$ ($\epsilon = 21100$);
 --- Azoform II, λ_{\max} : 273 $m\mu$ ($\epsilon = 13600$), 410 $m\mu$ ($\epsilon = 132$))

form I. Das IR-Spektrum von I in Kaliumbromid zeigt neben der OH-Bande bei 3530/cm eine gut ausgeprägte NH-Bande bei 3320/cm, die im Spektrum der Azoform II nicht mehr auftritt.

Zum Vergleich haben wir das Methylphenylhydrazon der 3.4.5.6-Tetrabenzoyl-*al*-D-glucose dargestellt. Hier ist die Hydraso-azo-Tautomerie nicht mehr möglich und erwartungsgemäß ist das völlig farblose Methylphenylhydrazon stabil.

Unseres Wissens ist hiermit erstmals⁷⁾ die Umlagerung des offenkettigen Phenylhydrazons einer Aldose in die tautomere Azoform nachgewiesen worden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

3.4.5.6-Tetrabenzoyl-*al*-D-glucose-phenylhydrazon (I): 1.0 g Tetrabenzoyl-*al*-D-glucose und 0.9 ccm Phenylhydrazin werden in 20 ccm absol. Dioxan 10 Min. bei Raumtemperatur und anschließend 10 Min. bei 50° unter Stickstoff gerührt. Von wenig Ungelöstem wird abfiltriert, das Filtrat sofort mit 100 ccm Äther und bis zur beginnenden Kristallisation mit Petroläther versetzt. Über Nacht wird gekühlt und anschließend werden die fast farblosen Kristalle abgesaugt. Es wird mit Äther/Petroläther (1 : 1) gewaschen. Ausb. 0.6–0.8 g. Schmp. 126–128° (Zers.), $[\alpha]_D^{25}$: $+59 \pm 2^\circ$ ($c = 0.71$; absol. Dioxan); $+43.5^\circ \xrightarrow{18 \text{ Tage}} -13.0^\circ$ ($c = 0.51$; Dioxan/Wasser (4 : 1)).

$C_{40}H_{34}N_2O_9$ (686.7) Ber. C 69.96 H 5.00 N 4.08 Gef. C 70.09 H 5.28 N 4.09

⁷⁾ vgl. F. MICHEEL, Chemie der Zucker und Polysaccharide, 2. Aufl., Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1956, S. 54.

Umlagerung der Hydratform I in die Azoform II: I wird in 100 ccm Äther unter Zusatz von wenig Dioxan erhitzt, bis alles gelöst ist. Anschließend wird Petroläther bis zur beginnenden Kristallisation zugegeben. Das Verfahren wird zwei- bis dreimal wiederholt. Gelbe Nadeln, Schmp. 179–180° (Zers.; Bräunung ab 145°), $[\alpha]_D^{24}$: -6 bis $-8^\circ \xrightarrow[6 \text{ Tage}]{+29^\circ}$ $+29^\circ$ ($c = 0.8$; Dioxan).

Bei der Umlagerung von I bildet sich neben II eine weitere, sauerstoffreichere Komponente mit ähnlichem R_F -Wert (0.32; 0.36; Chromatographie an Kieselgel; Cyclohexan/Diisopropyläther/Pyridin, 4 : 4 : 2). Infolgedessen liegen die gefundenen Werte der Elementaranalyse unter den berechneten.

3.4.5.6-Tetrabenzoyl-al-D-glucose-methylphenylhydrazon: 1.0 g *Tetrabenzoyl-al-D-glucose* wird mit 1.0 ccm α -Methyl-phenylhydrazin in 20 ccm Dioxan 10 Min. auf dem Dampfbad erhitzt. Von wenig Ungelöstem wird abfiltriert. Auf Zusatz von Äther scheidet sich wenig eines farblosen Produktes ab, das verworfen wird. Anschließend wird mit Petroläther bis zur beginnenden Kristallisation versetzt. Aufarbeitung wie bei I beschrieben. Ausb. 0.9 g (farblose Nadeln). Es wird aus Äther/Dioxan/Petroläther umkristallisiert. Schmp. 138–139°, $[\alpha]_D^{24}$: $+59.4^\circ$ ($c = 0.96$; Dioxan).

$C_{41}H_{36}N_2O_9$ (700.7) Ber. C 70.27 H 5.18 N 4.00 Gef. C 70.00 H 4.85 N 4.19