

HANS-H. STROH und HANS-G. SCHARNOW

Zur Kondensation von Carbonylverbindungen mit Hydrazinen, XIII¹⁾

Über die Reaktion von Alkyl- und Aarylhydrazinen mit Zuckern²⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie, Pädagogische Hochschule Potsdam-Sanssouci
(Eingegangen am 3. Dezember 1964)

Alkyl- und Aarylhydrazine kondensieren in Methanol oder 50-proz. Äthanol analog den Arylhydrazinen bevorzugt mit Mannose, Galaktose, Rhamnose und Arabinose zu gut kristallisierenden Hydrazonen. Die Bildung von Hydrazonen der Glucose, Ribose und Lyxose läßt sich chromatographisch nachweisen, während Fructose und Sorbose keine Kondensation eingehen. An einigen Beispielen wird gezeigt, daß die Zucker-alkylhydrazone vorwiegend in der acyclischen Form vorliegen.

Während einzelne Monoalkyl- und asymm. Dialkylhydrazine, vornehmlich Methyl- und *N,N*-Dimethylhydrazin, zur Kondensation mit Aldehyden und Ketonen eingesetzt wurden³⁾, liegen über die Reaktion dieser Hydrazine mit Monosacchariden keine Untersuchungen vor. Es wird lediglich berichtet, daß *N-p*-Tolyl-*D*-isoglucosamin mit Methylhydrazin in heißem, wäßr.-essigsäurem Medium zum entsprechenden Oson dehydrierbar ist⁴⁾.

Die bisher schlecht zugänglichen Alkylhydrazine können durch in neuerer Zeit erschlossene Synthesewege⁵⁻⁷⁾ in annehmbaren Ausbeuten dargestellt werden. Die für unsere Untersuchungen benötigten Monoalkylhydrazine (Alkyl = C₁–C₆) wurden mit Ausnahme des Methylhydrazins nach dem von A. N. KOSST und Mitarbeitern⁶⁾ entwickelten und von uns durch Verdünnung des zum Hydrazinhydrat zutropfenden Alkylhalogenids mit Äthanol verbesserten Verfahren in 40–70-proz. Ausbeute erhal-

¹⁾ XII. Mitteil.: H.-H. STROH, A. ARNOLD und H.-G. SCHARNOW, Chem. Ber. **98**, 1404 [1965].

²⁾ Auszug aus der Dissertat. H.-G. SCHARNOW, Pädagog. Hochschule Potsdam 1964.

³⁾ Vgl. TH. CURTIUS und Mitarbb., Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 3234 [1902]; H. STAUDINGER und O. KUPFER, ebenda **45**, 501 [1912]; B. HOWK und S. ELWAIN, J. Amer. chem. Soc. **55**, 3372 [1933]; F. KLAGES, G. NOBER, F. KIRCHER und M. BOCK, Liebigs Ann. Chem. **547**, 1 [1941]; R. H. WILEY, S. C. SLAYMAKER und H. KRAUS, J. org. Chemistry **22**, 204 [1957]; B. W. JOFFE und K. N. SELENIN, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **141**, 1369 [1961], C. **1964**, 77.

⁴⁾ F. WEYGAND und A. BERGMANN, Chem. Ber. **80**, 255 [1947].

⁵⁾ Vgl. O. WESTPHAL, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 759 [1941]; CIBA-AG, Dtsch. Bundes-Pat. 890648, C. **1954**, 11310; L. AUDRIETH und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **76**, 4869 [1954], **77**, 3131 [1955], **78**, 563 [1956]; H. H. SISLER und Mitarbb., ebenda **76**, 3909 [1954], **78**, 3874 [1956]; E. SCHMITZ und R. OHME, Chem. Ber. **94**, 2166 [1961]; J. FUGGER, J. M. TIEN und J. M. HUNSBERGER, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1843 [1955].

⁶⁾ A. N. KOSST und Mitarbb., Nachr. Moskauer Univ. (phys.-math.-nat. Ser.) **14**, 225 [1959], C. **1961**, 12826; J. allg. Chem. [russ.] **30**, 3280 [1960], C. **1961**, 13522; **32**, 874 [1962], C. **1963**, 14669.

⁷⁾ B. W. JOFFE, J. allg. Chem. [russ.] **28**, 1296 [1958], C. **1960**, 9869.

ten. Die Gewinnung des Methylhydrazins (Ausb. 54%) erfolgte durch Umsetzung von Benzalazin mit Dimethylsulfat und nachfolgende Hydrolyse des quartären Ammoniumsalzes⁸⁾. Zur Herstellung der *N,N*-Dialkylhydrazine eignete sich am besten die von B. W. JOFFE⁷⁾ eingeführte Methode der Reduktion von *N*-Nitrosodialkylaminen mit Zinkamalgam in salzsaurer Lösung. Die benötigten Dialkylamine mit ungleichen Alkylresten wurden in Anlehnung an ein bekanntes Verfahren⁹⁾ durch Umsetzung von Alkylbromiden mit wäbr. 33-proz. Methylaminlösung im Autoklaven, wodurch der bei Reaktion der Komponenten im Einschlußrohr⁹⁾ auftretende Anteil an tert. Amin weitgehend ausgeschlossen und die Reaktionsdauer auf die Hälfte herabgesetzt werden konnte, in Ausbeuten von 65–85% gewonnen. Die Aralkylhydrazine^{6,10)} konnten mit der zur Synthese der Monoalkylhydrazine angewendeten Methode in 60–75-proz. Ausbeute erhalten werden.

Bei der Kondensation von Monosacchariden mit Alkyl- und Aralkylhydrazinen (Molverhältnis 1:1.5) in siedendem Methanol bzw. 50-proz. Äthanol zeigten die Zucker ein unterschiedliches Reaktionsverhalten. Allgemein bildeten *D*-Mannose, *D*-Galaktose, *L*-Rhamnose und *L*-Arabinose in Ausbeuten von 70–100% gut kristallisierende Alkyl- sowie Aralkylhydrazone (*D*-Mannose, *D*-Galaktose), während sich von *D*-Ribose (Methyl- und *n*-Butylhydrazon) und *D*-Lyxose (*N,N*-Dipropylhydrazon) nur vereinzelt Kondensationsprodukte isolieren ließen (vgl. Tab. 3, 4 und 5). Die Bildung von Alkyl- und Aralkylhydrazonen der *D*-Glucose und *D*-Xylose sowie der nicht präparativ gewinnbaren Reaktionsprodukte der übrigen Zucker konnte papierchromatographisch in der früher beschriebenen Weise¹¹⁾ nachgewiesen werden. Eine Ausnahme bildeten die Ketosen *D*-Fructose und *L*-Sorbose, die unter gleichen Reaktionsbedingungen nicht mit den untersuchten Hydrazinen kondensierten. Diese Ergebnisse stimmen mit den an den Umsetzungen von Zuckern mit Arylhydrazinen aufgefundenen Regelmäßigkeiten¹²⁾ weitgehend überein.

Während die Zucker-methylhydrazone hygroskopisch sind und vorwiegend größere Schmelzpunktintervalle aufweisen, zeigen alle anderen Alkyl- und Aralkylhydrazone diese Eigenschaften nicht. Alle Hydrazone sind nur im Exsikkator über Phosphor(V)-oxid oder Calciumchlorid längere Zeit beständig. Die Löslichkeit der niederen Zuckeralkylhydrazone in Wasser ist derjenigen der entsprechenden Monosaccharide sehr ähnlich und nimmt mit wachsender C-Atomzahl des Alkylrestes ab. Alle Zuckerhydrazone werden in wäbr. Lösung sehr leicht hydrolytisch gespalten.

Zur Prüfung möglicher Zusammenhänge zwischen Basenstärke und Kondensationsfähigkeit der Hydrazine ermittelten wir die noch unbekanntenen Basizitätskonstanten einiger Verbindungen in 0.1–0.01 *n* wäbr. Lösung durch potentiometrische Titration mit Salzsäure gleicher Normalität. Aus den bei 25° mittels einer symm. angeordneten Glaselektrodenkette (pH-Automat nach SCHWABE) erhaltenen Halbneutralisations-

⁸⁾ J. THIELE, Liebigs Ann. Chem. 376, 239 [1910].

⁹⁾ O. WESTPHAL und D. JERSCHEL, Ber. dtsh. chem. Ges. 73, 1002 [1940].

¹⁰⁾ I. I. GRANDBERG und A. N. KOSST, Nachr. Moskauer Univ. (phys.-math.-nat. Ser.) 10, 119 [1955], C. 1958, 1003.

¹¹⁾ H.-H. STROH, E. DOMANN und E. HASCHKE, Z. Chem. 2, 338 [1962].

¹²⁾ Vgl. II. Mittel.: H.-H. STROH, Chem. Ber. 91, 2645 [1958]; IV. Mittel.: H.-H. STROH und E. ROPTE, ebenda 93, 1148 [1960]; VII. Mittel.: H.-H. STROH und H. LAMPRECHT, ebenda 96, 651 [1963]; VIII. Mittel.: H.-H. STROH und B. IHLO, ebenda 96, 658 [1963].

punkten errechneten sich die in Tab. 1 zusammengestellten pK_b -Werte. Danach zeigen die Monoalkylhydrazine mit wachsender C-Atomzahl eine Basizitätsabnahme, die durch Einführung eines zweiten Alkyls am α -N-Atom bzw. einer Phenylgruppe in den Alkylrest vertieft wird. Dagegen nimmt die Basenstärke in der Reihe Benzyl-, β -Phenyläthyl- und γ -Phenylpropyl-hydrazin zu.

Tab. 1. pK_b -Werte einiger Alkyl- und Aralkylhydrazine in 0.1 *n* Lösung

$$\begin{array}{c} \text{R}-\text{N}-\text{NH}_2 \\ | \\ \text{R}' \end{array}$$

R	R'	pK_b (25°)	pK_b (30°)
H	H	6.05 ¹³⁾	5.93 ¹⁴⁾
CH ₃	H	—	6.13 ¹⁴⁾
C ₂ H ₅	H	6.05	6.01 ¹⁴⁾
n-C ₃ H ₇	H	6.08	—
n-C ₄ H ₉	H	6.18	—
n-C ₅ H ₁₁	H	6.25 ^{a)}	—
CH ₃	CH ₃	—	6.79 ¹⁴⁾
CH ₃	C ₂ H ₅	6.70	—
CH ₃	n-C ₃ H ₇	6.65	—
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	—	6.29 ¹⁴⁾
n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	7.00	—
C ₆ H ₅ CH ₂	H	7.65 ^{a)}	—
C ₆ H ₅ —[CH ₂] ₂ —	H	7.25 ^{a)}	—
C ₆ H ₅ —[CH ₂] ₃ —	H	7.20 ^{a)}	—

a) Messung erfolgte in 0.01 *n* Lösung.

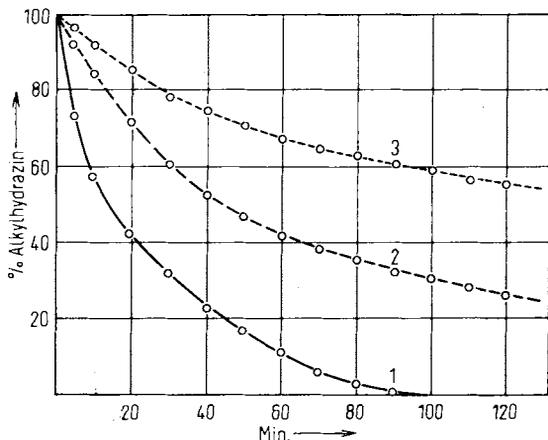
In ersten Versuchen¹⁵⁾ konnte durch jodometrische Bestimmung der zeitlichen Änderung der Hydrazin- und Hydrazonkonzentrationen gezeigt werden, daß die Geschwindigkeit der Kondensation von L-Arabinose mit Äthyl-, Propyl- und Butylhydrazin in 0.1 *m*, acetatgepuffertem 88-proz. Methanol (Molverhältnis Zucker:Hydrazin:Puffer = 1:1:1) bei 25° in der angegebenen Reihenfolge mit fallender Basizität der Hydrazine abnimmt (vgl. Abbild. 1). Demnach besteht eine Abhängigkeit des Kondensationsverhaltens der Hydrazine von deren Basizität, die noch eingehender untersucht wird.

Zur Klärung der Struktur der Kondensationsprodukte dienten die IR- und UV-Absorptionsspektren verschiedener Alkylhydrazone. Wie aus Tab. 2 ersichtlich, weisen die IR-Spektren der untersuchten Monoalkylhydrazone deutliche Maxima im Frequenzbereich 1613–1638/cm und die der asymm. Dialkylhydrazone, nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben, bei 1594–1619/cm auf. Diese stimmen mit den für die $\nu_{C=N}$ -Frequenz aliphatischer Aldehyd-methylhydrazone (1604–1612/cm) und

¹³⁾ N. YNI, Bull. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 20, 256 [1941]; J. org. Chemistry 23, 1587 [1958].

¹⁴⁾ R. L. HINMAN, J. org. Chemistry 23, 1587 [1958].

¹⁵⁾ H.-H. STROH und P. GOLÜKE, unveröffentlicht.



Abbild. 1. Kondensation von L-Arabinose mit Äthylhydrazin (Kurve 1), Propylhydrazin (2) und Butylhydrazin (3) in 0,1 *m*, acetatgepuffertem 88-proz. Methanol

-dimethylhydrazone (1585–1610/cm)¹⁶⁾ sowie der Zucker-hydrazone (1613 bis 1630/cm)^{1,17)} angeführten Banden unterschiedlicher Intensität größenordnungsmäßig überein. Da die gleichen Zucker-mono- und Zucker-dialkylhydrazone ähnlich den

Tab. 2. $\nu_{C=N}$ -Frequenzen einiger Zucker-alkylhydrazone in cm^{-1} (KBr)

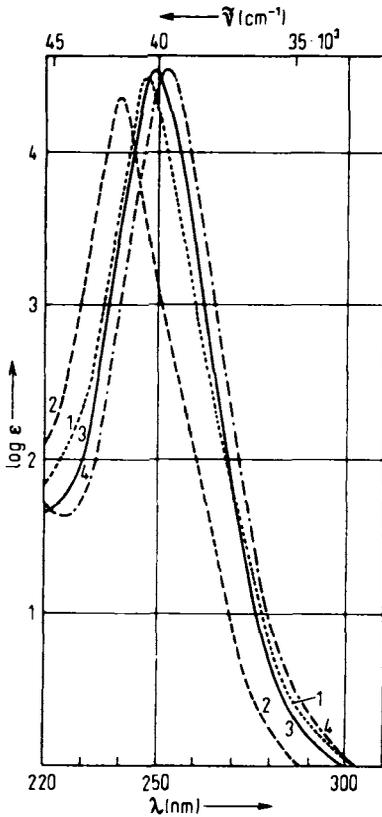
Zucker	Äthyl- hydrazin	Butyl- hydrazin	Pentyl- hydrazin	<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -butyl- hydrazin	<i>N,N</i> -Di- propyl- hydrazin
D-Galaktose	1638	1637	1635	1619	1595
D-Mannose	1613	1615	1617	1608	1608
L-Rhamnose	1628	—	1635	1611	1608
L-Arabinose	1631	1632	1631	1594	1604
D-Lyxose	—	—	—	—	1607
D-Ribose	—	1621	—	—	—

Methyl- und Dimethylhydrazonen aliphatischer Aldehyde (λ_{max} 233–241 nm, $\log \epsilon$ 3.6–4.0)¹⁶⁾ bei $\lambda_{\text{max}} = 240$ –252 nm stark absorbieren (vgl. Abbild. 2), können möglicherweise durch N–H-Deformationsschwingungen verursachte Banden im Gebiet 1590–1650/cm¹⁸⁾ weitgehend ausgeschlossen werden. Diese Resultate und die hohen Extinktionskoeffizienten in den UV-Maxima der Zucker-alkylhydrazone ($\log \epsilon$ 4.3–4.53) sowie die gleichfalls sehr große Absorptionsintensität der Butylhydrazone der Pentamethyl-*al*-D-galaktose (Abbild. 2, Kurve 1) und -*al*-D-mannose lassen den Schluß zu, daß zumindest die spektrophotometrisch untersuchten Hydrazone vorwiegend in der acyclischen Struktur vorliegen.

¹⁶⁾ R. H. WILEY und G. IRICK, *J. org. Chemistry* **24**, 1925 [1959].

¹⁷⁾ R. S. TIPSON, *J. org. Chemistry* **27**, 2272 [1962].

¹⁸⁾ P. A. GIGUÈRE und I. D. LIU, *J. chem. Physics* **20**, 136 [1952]; D. W. E. AXFORD, G. J. JANZ und K. E. RUSSELL, ebenda **19**, 704 [1951].



Abbild. 2
 UV-Absorptionsspektren von
 Pentamethyl-*al*-D-galaktose-butylhydrazon
 (Kurve 1), L-Arabinose-butylhydrazon (2),
 D-Galaktose-[*N*-methyl-*N*-butyl-hydrazon] (3)
 und D-Galaktose-[*N,N*-dipropyl-hydrazon] (4)
 in $10^{-5} m$ methanol. Lösung
 (Universalspektrophotometer VEB Carl Zeiss, Jena)

Die Verwendung der Hydrazine zur Abtrennung und Identifizierung bestimmter Aldosen aus Zuckergemischen ist sehr begrenzt. Zwar lassen sich D-Mannose und D-Galaktose unter den gewählten Versuchsbedingungen mit Alkyl- und *N,N*-Dialkylhydrazinen als spontan kristallisierende Hydrazone nahezu quantitativ abscheiden, jedoch sind ihnen leichter zugängliche Hydrazine¹²⁾ vorzuziehen. Da einige Alkylhydrazine auf Monoaminoxidase hemmend¹⁹⁾ wirken, können ihre leicht hydrolysierbaren Zucker-Kondensationsprodukte gegebenenfalls pharmakologisch interessant sein.

Wir danken den Damen I. WENDEL und R. HABISCH, II. Chemisches Institut, Humboldt-Universität Berlin, für die Anfertigung der IR-Absorptionsspektren.

¹⁹⁾ F. FLÜGEL, *Psychiat. et Neurol.* **140**, 152 [1960]; A. PLETSCHER, ebenda **140**, 246 [1960].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Monoalkylhydrazine: Zu 500 g 100-proz. *Hydrazinhydrat* tropft man im Verlauf von 3 Stdn. unter kräftigem Turbinieren (Temp. $< 30^{\circ}$) die Lösung von 1 Mol *Alkylbromid* in 100 ccm Äthanol. Nach weiterem 2stdg. Rühren bei Raumtemp. trennt man das Alkylhydrazin durch 24stdg. Extraktion mit absol. Äther vom Hydrazinhydrat ab. Danach wird der Äther verdampft und das Alkylhydrazin nach Zusatz von Bariumoxid über eine VIGREUX-Kolonnen destilliert. Die Ausbeuten betragen für *Äthyl-* 41, *Propyl-* 66, *Butyl-* 71, *Pentyl-* 41 und *Hexylhydrazin* 40%.

Methyl-alkyl-amine: 150 g wäbr. 33-proz. *Methylamin*-Lösung (1.0 Mol) läßt man mit einem Gemisch von 1.0 Mol *Alkylbromid* und 100 ccm Äthanol 8 Stdn. bei 100° und 5 at reagieren. Nach dem Erkalten säuert man unter guter Kühlung mit halbkonz. Salzsäure an und engt i. Vak. bis zum Auftreten weißer Nebel ein. Das beim Erkalten auskristallisierende *Aminhydrochlorid* wird abgetrennt, mit Äthanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute an *Äthyl-* 64, *Propyl-* 77 und *Butyl-methyl-aminhydrochlorid* 85%.

Gewinnung der Zuckerhydrazone

A. Die Lösung von 3.3 mMol *Zucker* und 5.0 mMol *Alkylhydrazin* in 6–8 ccm 50-proz. Äthanol wird 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Den nach Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. resultierenden Sirup verreibt man mit Äther zu einer kristallinen Masse, die durch mehrfaches Digerieren mit Äther/Äthanol (Entfernung von unumgesetztem Zucker und Hydrazin) gereinigt wird. Danach wäscht man die Substanz mit Äther und trocknet im Vakuumexsikkator über Phosphor(V)-oxid.

B. Die gleichen Substanzmengen, in 10 ccm Methanol gelöst, werden 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Darauf gießt man das warme Reaktionsgemisch zur Verdunstung des Lösungsmittels auf ein Uhrglas, wobei einige Hydrazone kristallisieren. Die sirupösen Rückstände werden durch häufiges Digerieren mit absol. Äther und danach mit Äther/Äthanol (3 : 1) zur Kristallisation gebracht. Darauf kristallisiert man 2 mal aus Methanol um und trocknet im Vakuumexsikkator über Phosphor(V)-oxid.

Die wichtigsten Daten und Analysenergebnisse sind in den Tab. 3, 4 und 5 zusammengestellt.

2.3.4.5.6-O-Pentamethyl-al-D-galaktose-butylhydrazon: Man erwärmt 0.40 g *Pentamethyl-al-D-galaktose*²⁰⁾ mit 0.40 g *Butylhydrazin* 45 Min. auf 70° und bewahrt anschließend das Reaktionsprodukt 24 Stdn. im Vakuumexsikkator über Phosphor(V)-oxid auf. Durch Destillation im Kragenkolben (Badtemperatur $90-105^{\circ}$, 0.5 Torr) wird ein hellgelbes Öl (Ausb. 100 mg = 20%) erhalten.

$C_{15}H_{32}N_2O_5$ (320.5) Ber. N 8.74 $5OCH_3$ 48.24 Gef. N 8.56 OCH_3 47.8

2.3.4.5.6-O-Pentamethyl-al-D-mannose-butylhydrazon: Darstellung wie vorstehend. Aus 0.40 g *Pentamethyl-al-D-mannose*²⁰⁾ Ausb. 125 mg (25%) hellgelbes Öl (Badtemperatur 80 bis 95° , 0.5 Torr).

$C_{15}H_{32}N_2O_5$ (320.5) Ber. N 8.74 $5OCH_3$ 48.24 Gef. N 8.49 OCH_3 47.9

Quantitative Bestimmung des Kondensationsverlaufes: Die Lösung von 1.5 g *L-Arabinose* (10 mMol) in 12 ccm Wasser wird mit Methanol auf 50 ccm aufgefüllt. Ferner löst man 10 mMol *Alkylhydrazin* in 10 ccm Methanol, fügt 10 ccm 1 *m* methanol. Acetatpufferlösung hinzu und ergänzt mit Methanol zu 50 ccm. Nach Vereinigung der auf 25° temperierten Lösungen in einem 200-ccm-Meßkolben (Reaktionsstart) schüttelt man das Reaktionsgefäß unter N_2 -Atmosphäre in einem Thermostaten. Die zu bestimmten Zeiten entnommenen

²⁰⁾ H. ZINNER, Chem. Ber. **84**, 780 [1951]; P. A. LEVENE und G. M. MEYER, J. biol. Chemistry **69**, 175 [1926], **74**, 695 [1927].

Tab. 3. Physikalische Daten und Analysen der Zucker-monoalkylhydrazone

	Ver- fahren % Ausb.	Kristallform	Schmp.	[α] _D ^{20 a)}	R _F ^{b)}	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
							C	H	N
<i>Methylhydrazone</i>									
D-Mannose	A 91	mikrokristallin (Äther/Äthanol)	92–108°	nicht best.	0.37	C ₇ H ₁₆ N ₂ O ₅ (208.2)	Ber. 40.37	7.75	
							Gef. 40.15	7.59	
D-Galaktose	A 88	mikrokristallin (Äther/Äthanol)	88–110°	+ 16.5°	0.23	C ₇ H ₁₆ N ₂ O ₅ (208.2)	Ber. 40.37	7.75	13.46
							Gef. 40.11	7.74	13.98
D-Ribose	A 59	mikrokristallin (Äther/Äthanol)	87–88°	nicht best.	nicht best.	C ₆ H ₁₄ N ₂ O ₄ (178.2)	Ber. 40.45	7.86	15.72
							Gef. 40.46	7.71	16.19
L-Arabinose	A 100	mikrokristallin (Äther/Äthanol)	60–74°	+ 15.5°	0.47	C ₆ H ₁₄ N ₂ O ₄ (178.2)	Ber. 40.45	7.86	
							Gef. 40.73	7.58	
L-Rhamnose	A 90	unregelmäßige Kristalle (Äther/Äthanol)	67–68°	+ 14.9°	0.37	C ₇ H ₁₆ N ₂ O ₄ (192.2)	Ber. 43.74	8.39	14.57
							Gef. 43.61	8.33	14.84
<i>Äthylhydrazone</i>									
D-Mannose	A 100	unregelmäßige Kristalle (Methanol)	114–115.5°	– 3.5°	0.40	C ₈ H ₁₈ N ₂ O ₅ (222.3)	Ber. 43.23	8.16	12.61
							Gef. 43.53	7.95	12.43
D-Galaktose	A 91	unregelmäßige Kristalle (Methanol)	122.5–123.5°	+ 19.0°	0.45	C ₈ H ₁₈ N ₂ O ₅ (222.3)	Ber. 43.23	8.16	12.61
							Gef. 43.47	8.17	12.59
L-Arabinose	A 100	Blättchen (Äther/Äthanol)	85–86°	nicht best.	0.40	C ₇ H ₁₆ N ₂ O ₄ (192.2)	Ber. 43.74	8.39	14.57
							Gef. 43.41	8.21	14.50
L-Rhamnose	B 97	unregelmäßige Kristalle (Äther/Äthanol)	84–84.5°	+ 23.5°	0.38	C ₈ H ₁₈ N ₂ O ₄ (206.3)	Ber.		13.58
							Gef.		13.36
<i>Propylhydrazone</i>									
D-Mannose	A 87	Blättchen (Methanol)	118–119°	– 6.5°	0.41	C ₉ H ₂₀ N ₂ O ₅ (236.3)	Ber. 45.74	8.53	11.85
							Gef. 45.49	8.67	11.60
D-Galaktose	A 91	unregelmäßige Kristalle (Methanol)	123–124.5°	+ 29.75°	0.46	C ₉ H ₂₀ N ₂ O ₅ (236.3)	Ber. 45.74	8.53	11.85
							Gef. 45.55	8.24	11.69
L-Arabinose	A 96	Blättchen (Äther/Äthanol)	86–87.5°	+ 16.0°	0.44	C ₈ H ₁₈ N ₂ O ₄ (206.3)	Ber. 46.57	8.79	13.58
							Gef. 46.72	8.93	13.15
L-Rhamnose	B 90	unregelmäßige Kristalle (Äther/Äthanol)	85°	+ 29.5°	0.40	C ₉ H ₂₀ N ₂ O ₄ (220.3)	Ber. 49.00	9.15	12.72
							Gef. 48.74	9.02	12.73
<i>Butylhydrazone</i>									
D-Mannose	B 100	Nadeln, Blätt- chen (Methanol)	118–120.5°	– 11.5°	0.51	C ₁₀ H ₂₂ N ₂ O ₅ (250.3)	Ber. 47.99	8.86	11.19
							Gef. 48.25	8.59	11.05
D-Galaktose	B 100	glänzende Blätt- chen (Methanol)	129.5–132°	+ 11.75°	0.47	C ₁₀ H ₂₂ N ₂ O ₅ (250.3)	Ber. 47.99	8.86	11.19
							Gef. 47.95	8.84	11.26
D-Ribose	A 96	unregelmäßige Kristalle (Äther/Äthanol)	94–95°	nicht best.	nicht best.	C ₉ H ₂₀ N ₂ O ₄ (220.3)	Ber. 49.00	9.15	12.72
							Gef. 48.94	9.40	13.02
L-Arabinose	A 70	Blättchen (Methanol)	90–91°	+ 14.4°	0.48	C ₉ H ₂₀ N ₂ O ₄ (220.3)	Ber. 49.00	9.15	12.72
							Gef. 48.82	9.33	12.44
L-Rhamnose	B 91	unregelmäßige Kristalle (Äther/Äthanol)	89°	+ 9.0°	0.48	C ₁₀ H ₂₂ N ₂ O ₄ (234.3)	Ber. 51.26	9.47	11.96
							Gef. 51.07	9.63	12.17

a) Dimethylsulfoxid, c = 2; D-Galaktose-methyl- und -n-pentylhydrazon c = 1.

b) n-Butanol/Aceton/Wasser (2 : 7 : 1), FN 12-Papier (VEB Spezialpapierfabrik Niederschlag/Erzgeb.).

Tab. 3 (Fortsetzung)

Verfahren % Ausb.	Kristallform	Schmp.	$[\alpha]_D^{20}$ a)	R_F b)	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
						C	H	N
<i>Pentylhydrazone</i>								
D-Mannose	B Blättchen, 67 Nadeln (Methanol)	122.2–123.5°	–9.5°	0.62	C ₁₁ H ₂₄ N ₂ O ₅ (264.3)	Ber. 49.99	9.15	10.60
						Gef. 49.69	9.01	10.90
D-Galaktose	B Blättchen 91 (Methanol)	130.5–132°	+10.0°	0.51	C ₁₁ H ₂₄ N ₂ O ₅ (264.3)	Ber. 49.99	9.15	10.60
						Gef. 50.11	8.90	10.33
L-Arabinose	B Blättchen 85 (Methanol)	90.5–92°	+5.3°	0.73	C ₁₀ H ₂₂ N ₂ O ₄ (234.3)	Ber. 51.26	9.47	11.96
						Gef. 51.35	9.56	12.14
L-Rhamnose	B unregelmäßige 56 Kristalle (Äther/Äthanol)	93.5°	+17.8°	0.62	C ₁₁ H ₂₄ N ₂ O ₄ (248.3)	Ber. 53.23	9.74	11.28
						Gef. 53.35	9.73	10.98
<i>Hexylhydrazone</i>								
D-Mannose	B Nadeln, Blättchen 62 (Methanol)	123–124°	–9.3°	0.80	C ₁₂ H ₂₆ N ₂ O ₅ (278.4)	Ber. 51.78	9.42	10.06
						Gef. 51.50	9.44	9.96
D-Galaktose	B glänzende Blättchen 92 (Methanol)	132–133°	+17.0°	0.64	C ₁₂ H ₂₆ N ₂ O ₅ (278.4)	Ber. 51.78	9.42	10.06
						Gef. 52.04	9.56	10.39
L-Arabinose	B Blättchen 85 (Methanol)	94.5–96°	+19.5°	0.80	C ₁₁ H ₂₄ N ₂ O ₄ (248.3)	Ber. 53.23	9.74	11.28
						Gef. 52.88	9.82	10.93

a) Dimethylsulfoxid, $c = 2$; D-Galaktose-methyl- und -n-pentylhydrazon $c = 1$.

b) n-Butanol/Aceton/Wasser (2: 7: 1), FN 12-Papier (VEB Spezialpapierfabrik Niederschlag/Erzgeb.).

Tab. 4. Physikalische Daten und Analysen der Zucker-dialkylhydrazone

Verfahren % Ausb.	Kristallform ^{a)}	Schmp.	$[\alpha]_D^{20}$ c)	R_F d)	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
						C	H	N
<i>N,N-Dimethyl-hydrazone</i>								
D-Mannose	B Blättchen ^{b)} 86	123–125°	+16.75°	0.31	C ₈ H ₁₈ N ₂ O ₅ (222.3)	Ber. 43.23	8.16	12.61
						Gef. 43.22	8.15	12.66
D-Galaktose	B Blättchen ^{b)} 95	129–131°	+ 8.75°	0.35	C ₈ H ₁₈ N ₂ O ₅ (222.3)	Ber. 43.23	8.16	12.61
						Gef. 43.11	8.20	12.27
L-Arabinose	B Nadeln ^{b)} 84	93–94.5°	+18.1°	0.51	C ₇ H ₁₆ N ₂ O ₄ (192.2)	Ber. 43.74	8.39	14.57
						Gef. 43.96	8.56	14.85
L-Rhamnose	B Blättchen ^{b)} 80	88–90.5°	–8.0°	0.58	C ₈ H ₁₈ N ₂ O ₄ (206.3)	Ber. 46.57	8.79	13.58
						Gef. 46.20	8.90	13.24
<i>N,N-Diäthyl-hydrazone</i>								
D-Mannose	B Blättchen 100	98–99°	+11.20°	0.56	C ₁₀ H ₂₂ N ₂ O ₅ (250.3)	Ber. 47.99	8.86	11.19
						Gef. 47.84	8.79	10.96
D-Galaktose	B Nadeln 100	119–121°	+11.25°	0.58	C ₁₀ H ₂₂ N ₂ O ₅ (250.3)	Ber. 47.99	8.86	11.19
						Gef. 48.18	8.84	11.30
L-Arabinose	B Nadeln 100	103.5–104°	+13.7°	0.66	C ₉ H ₂₀ N ₂ O ₄ (220.3)	Ber. 49.00	9.15	12.72
						Gef. 49.27	9.42	13.06
L-Rhamnose	B Blättchen ^{b)} 81	103–104°	–2.5°	0.66	C ₁₀ H ₂₂ N ₂ O ₄ (234.3)	Ber. 51.26	9.47	11.96
						Gef. 50.92	9.37	12.11

a) Aus Methanol umkristallisiert.

b) Nach vorherigem Verreiben des Sirups mit Äther und anschließender Kristallisation aus Methanol.

c) Pyridin, $c = 2$.

d) 96-proz. Äthanol/Benzol (3: 1), Schleicher & Schüll-Papier 2043 bM.

Tab. 4 (Fortsetzung)

	Ver- fahren % Ausb.	Kristallform ^{a)}	Schmp.	[α] _D ^{20°} ^{b)}	R _F ^{d)}	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
							C	H	N
<i>N,N-Dipropyl-hydrazone</i>									
D-Mannose	B 88	Blättchen	124–126°	+23.75°	0.73	C ₁₂ H ₂₆ N ₂ O ₅ (278.4)	Ber. 51.78 Gef. 51.88	9.42 9.31	10.06 9.82
D-Galaktose	B 85	Nadeln	123–124°	+12.1°	0.82	C ₁₂ H ₂₆ N ₂ O ₅ (278.4)	Ber. 51.78 Gef. 51.93	9.42 9.20	10.06 10.40
L-Arabinose	B 92	Nadeln	107.5°	+20.0°	0.78	C ₁₁ H ₂₄ N ₂ O ₄ (248.4)	Ber. 53.23 Gef. 52.90	9.74 9.53	11.28 11.11
D-Lyxose	B 10	Blättchen	88–90°	nicht best.	0.76	C ₁₁ H ₂₄ N ₂ O ₄ (248.4)	Ber. Gef.		11.28 11.56
<i>N,N-Dibutyl-hydrazone</i>									
D-Mannose	B 90	Blättchen	127–128°	+6.75°	0.64	C ₁₄ H ₃₀ N ₂ O ₅ (306.4)	Ber. 54.92 Gef. 55.14	9.87 9.67	9.14 9.26
D-Galaktose	B 90	Nadeln	114–115°	+7.75°	0.79	C ₁₄ H ₃₀ N ₂ O ₅ (306.4)	Ber. 54.92 Gef. 54.63	9.87 9.56	9.14 9.26
L-Arabinose	B 95	Nadeln	101–101.5°	+12.5°	0.86	C ₁₃ H ₂₈ N ₂ O ₄ (276.4)	Ber. 56.49 Gef. 56.34	10.20 10.22	10.12 10.29
<i>N-Methyl-N-äthyl-hydrazone</i>									
D-Galaktose	B 98	Blättchen ^{b)}	115–116.5°	+12.5°	0.41	C ₉ H ₂₀ N ₂ O ₅ (236.3)	Ber. 45.74 Gef. 45.51	8.53 8.54	11.85 11.79
L-Rhamnose	B 85	Blättchen ^{b)}	111–113°	–2.0°	0.72	C ₉ H ₂₀ N ₂ O ₄ (220.3)	Ber. 49.00 Gef. 48.98	9.15 8.97	12.72 12.43
<i>N-Methyl-N-propyl-hydrazone</i>									
D-Mannose	B 97	Blättchen	113–114°	+10.0°	0.52	C ₁₀ H ₂₂ N ₂ O ₅ (250.3)	Ber. 47.99 Gef. 48.04	8.86 9.00	11.19 10.81
D-Galaktose	B 94	Nadelbüschel	116–117°	+12.5°	0.57	C ₁₀ H ₂₂ N ₂ O ₅ (250.3)	Ber. 47.99 Gef. 48.01	8.86 9.02	11.19 10.93
L-Arabinose	B 100	Nadeln	107–109°	+11.3°	0.57	C ₉ H ₂₀ N ₂ O ₄ (220.3)	Ber. 49.00 Gef. 48.76	9.15 8.97	12.72 12.82
L-Rhamnose	B 78	Blättchen	112–113.5°	–1.5°	0.72	C ₁₀ H ₂₂ N ₂ O ₄ (234.4)	Ber. 51.26 Gef. 50.97	9.47 9.54	11.96 12.15
<i>N-Methyl-N-butyl-hydrazone</i>									
D-Mannose	B 98	Blättchen	107–108°	+15.0°	0.62	C ₁₁ H ₂₄ N ₂ O ₅ (264.3)	Ber. 49.99 Gef. 50.25	9.15 9.31	10.60 10.80
D-Galaktose	B 97	Nadeln	118–119.5°	+11.25°	0.62	C ₁₁ H ₂₄ N ₂ O ₅ (264.3)	Ber. 49.99 Gef. 50.01	9.15 9.10	10.60 10.79
L-Arabinose	B 96	Nadeln	106–107.5°	+16.3°	0.71	C ₁₀ H ₂₂ N ₂ O ₄ (234.3)	Ber. 51.26 Gef. 51.47	9.47 9.28	11.96 11.64
L-Rhamnose	B 94	Blättchen	113–114°	–1.0°	0.87	C ₁₁ H ₂₄ N ₂ O ₄ (248.4)	Ber. 53.23 Gef. 52.99	9.74 9.51	11.28 11.48

a) Aus Methanol umkristallisiert.

b) Nach vorherigem Verreiben des Sirups mit Äther und anschließender Kristallisation aus Methanol.

c) Pyridin, $c = 2$.

d) 96-proz. Äthanol/Benzol (3:1), Schleicher & Schüll-Papier 2043 bM.

Tab. 5. Physikalische Daten und Analysen der Zucker-aralkylhydrazone

	Verfahren % Ausb.	Schmp. ^{a)}	[α] _D ²⁰ b)	R _F ^{c)}	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Analyse			
						C	H	N	
<i>Benzylhydrazone</i>									
D-Mannose	B	148–149.5°	–9.65°	0.45	C ₁₃ H ₂₀ N ₂ O ₅ (284.3)	Ber.	54.92	7.09	9.85
	88					Gef.	55.17	7.28	9.81
D-Galaktose	B	144–145°	nicht best.	0.56	C ₁₃ H ₂₀ N ₂ O ₅ (284.3)	Ber.	54.92	7.09	9.85
	90					Gef.	54.70	7.28	9.61
<i>β-Phenyl-äthylhydrazone</i>									
D-Mannose	B	139–140.5°	–6.75°	0.53	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₅ (298.3)	Ber.	56.39	7.43	9.39
	90					Gef.	56.72	7.42	9.42
<i>γ-Phenyl-propylhydrazone</i>									
D-Mannose	B	133–134°	–11.25°	0.50	C ₁₅ H ₂₄ N ₂ O ₅ (312.4)	Ber.	57.67	7.75	8.97
	95					Gef.	57.41	7.77	8.67
D-Galaktose	B	128–129°	+48.75°	0.59	C ₁₅ H ₂₄ N ₂ O ₅ (312.4)	Ber.	57.67	7.75	8.97
	95					Gef.	57.86	7.97	8.71

a) Durchweg Blättchen (aus Methanol/Benzol 1:1).

b) Pyridin, $c = 2$.

c) 96-proz. Äthanol/Benzol (3:1), Schleicher & Schüll-Papier 2043 bM.

Proben (5 ccm) läßt man innerhalb von 20 Sek. unter Schwenken in ein Gemisch von 25 ccm 0.1 *n* methanol. Jodlösung und 200 ccm Wasser einfließen. Nach einer Min. wird das unverbrauchte Jod mit 0.1 *n* Na₂S₂O₃ gegen Stärke zurücktitriert. Aus der verbrauchten Jodmenge läßt sich der Hydrazingehalt mit Hilfe zuvor unter gleichen Bedingungen für bekannte Hydrazin/Hydrazon-Gemische gemessener Jodwerte ermitteln. Die Ergebnisse (Mittelwerte von 3 Meßreihen) zeigt Abbild. 1.