

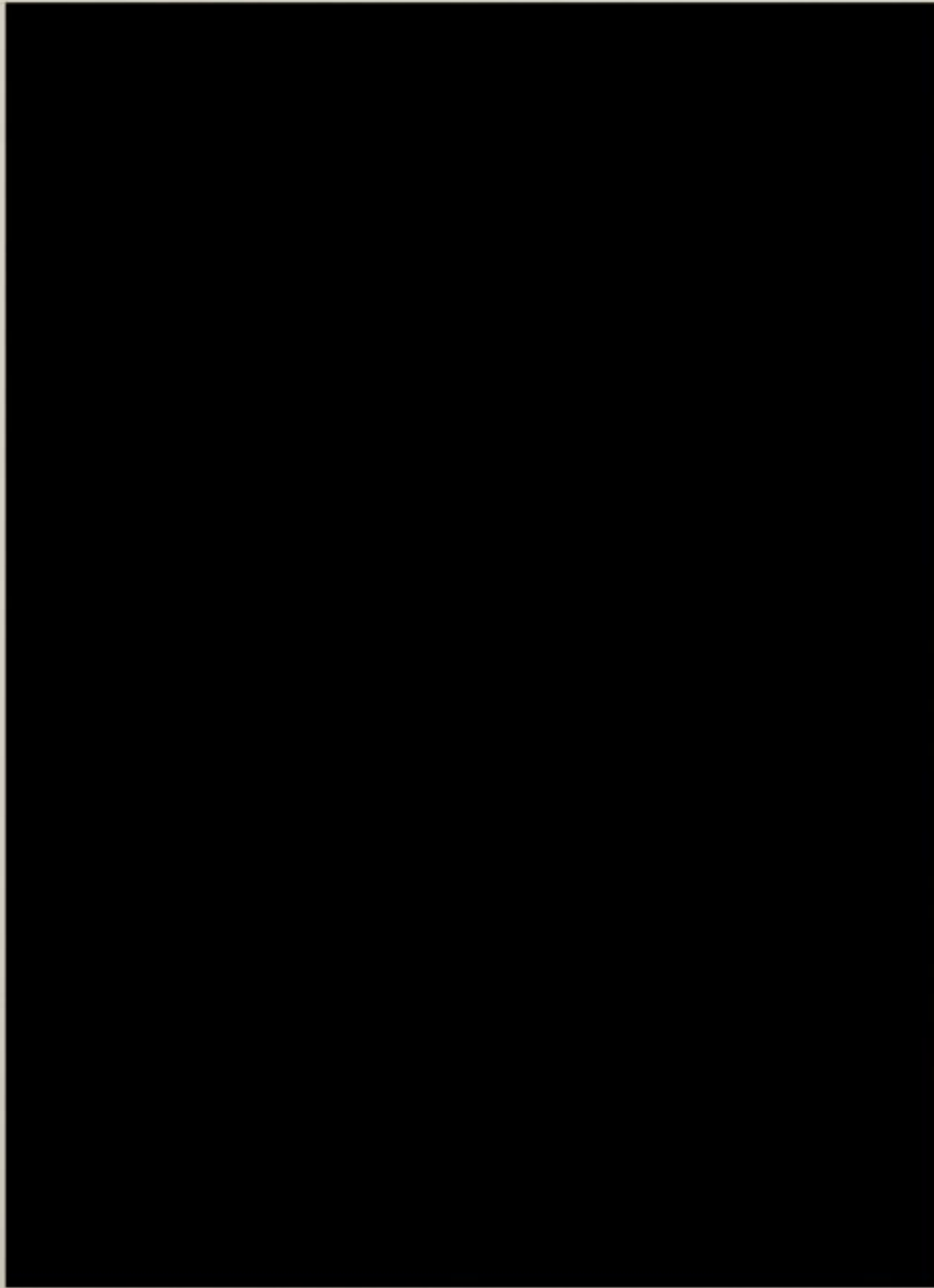
1/2



TU BERGAKADEMIE FREIBERG



61.1844/24.





20/56

„ÜBER DIE BEDEUTUNG DER OSONHYDRAZONE ALS AUSGANGSSTOFFE
FÜR NEUARTIGE SYNTHESSEN IN DER ZUCKERCHEMIE“

Der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
an der Bergakademie Freiberg

zur

Erlangung des Grades eines Dr. rer. nat.
genehmigte

D i s s e r t a t i o n

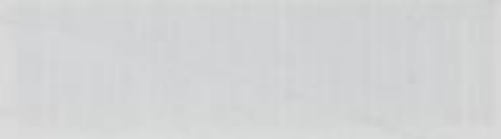
vorgelegt

von

Dipl.-Chem. Maria W i n t e r
aus Freudenberg

1961

IN BERGAKADEMIE FREIBERG



1844

BERGAKADEMIE FREIBERG
UNIVERSITÄT FREIBERG



61. 1844/2

4°

Dekan: Prof. Dr. rer. nat. A. Watznauer

Referent: Prof. Dr. rer. nat. habil. G. Henseke

Korreferent: Prof. Dr. habil. R. Mayer

Mündliche Prüfung am

G l i e d e r u n g
- - - - -

	Seite
I. Einleitung	1
II. Theoretischer Teil	
1. Primäre Osonhydrazone	6
2. Die Konstitution der Osonhydrazone	14
3. Oson-formazane und Osazon-formazane	21
4. Mischosazone und Osotriazole	42
5. Zusammenfassung	62
III. Beschreibung der Versuche	63

1122

1. Einleitung

II. Hauptteil

1. Allgemeine Grundlagen

2. Die Entwicklung der Technik

3. Die Entwicklung der Wirtschaft

4. Die Entwicklung der Kultur

5. Die Entwicklung der Politik

III. Zusammenfassung und Ausblick

I. Einleitung

Die Zucker und ihre Abkömmlinge haben in den letzten Jahrzehnten zunehmende Bedeutung für Synthesen gewonnen ¹⁾. Als besonders reaktionsfähige Zuckerderivate gelten seit ihrer Entdeckung durch E. F i s c h e r ²⁾ die Osone, obwohl ihre praktische Verwendung bisher an der mangelnden Kristallisationsfähigkeit und der großen Empfindlichkeit dieser Verbindungen scheiterte. Zwar erhält man unter bestimmten Reaktionsbedingungen diese Substanzen als farblose hygroskopische Pulver ^{2,3)}, die unter Luftabschluß längere Zeit beständig sind. Bis heute ist es aber nicht gelungen, die Osone in reiner Form kristallisiert zu isolieren. Die Ursache dieses Verhaltens erblickten einige Autoren ⁴⁾ darin, daß die Osone keine einheitlichen Substanzen darstellen, sondern als Gemische tautomerer bzw. stereomerer Verbindungen vorliegen.

Dagegen gelang es, Osone in Form ihrer Derivate kristallisiert zu erhalten. Z. B. beschreiben S. B a y n e , G. A. C o l l i e und J. A. F e w s t e r ⁵⁾ die Darstellung von 1.2;2.3;5.6-Tri- und 1.2;2.3-Di-isopropyliden-glucosonhydrat und K. M a u r e r und Mitarbb. konnten Tetraacetyl-glucosonhydrat ⁶⁾, Tetraacetyl-galaktosonhydrat ⁷⁾

- 1) H. V o g e l , Österr. Chem. Z. 53, 201 [1952]; Ju. A. S h a d a n o w u. G. N. D o r o f e j e n k o , Usspechi Chimii 27, 179 [1958].
- 2) Ber. dtsh. chem. Ges. 21, 2632 [1888].
- 3) Y. I n o u s , K. O n o d e r a u. I. K a r a s a w a , J. agric. chem. Soc. Japan 25, 75 [1951]; vgl. C. A. 48, 2001 i [1954]; S. G a h l e r , Diplomarb. Univ. Greifswald 1958.
- 4) H. O h l e , Die Chemie der Monosaccharide und der Glykolyse, I. F. B e r g m a n n , München 1931; F. P e t u e l y , Mh. Chem. 83, 765 [1952].
- 5) J. chem. Soc. [London] 1952, 2766.
- 6) Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 1316 [1927]; 62, 332 [1929]; 63, 25 [1930]; 64, 281 [1931].
- 7) K. M a u r e r u. A. M ü l l e r , Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 2069 [1930].

und Triacetyl-glucosonhydrat ⁸⁾ synthetisieren. Ein weiteres kristallisiertes Osonderivat ist das von H. O h l e und I. B e l l ⁹⁾ gewonnene 1-Phenyl-glucoson.

Für Synthesen sind die genannten Osonderivate indessen nicht geeignet, da ihre Herstellung schwierig ist. Es war deshalb von Bedeutung, daß es H. O h l e und Mitarbb. ¹⁰⁾ gelang, für das bereits von E. F i s c h e r beschriebene D-Fructoson-1-methylphenylhydrazon ¹¹⁾ ein ergiebigeres Darstellungsverfahren zu finden. In ähnlicher Weise stellten G. H e n s e k e und W. L i e b e n o w ¹²⁾ mit verschiedenartigen asymmetrisch disubstituierten aromatischen Hydrazinen kristallisierte Osonhydrazone von Hexosen und Pentosen dar.

Die Osonhydrazone der Zucker sind kristallisierte Substanzen, die leicht darstellbar und zu weiteren Umsetzungen gut geeignet sind. Man kann grundsätzlich zwei Reaktionstypen unterscheiden. Bei Kondensationen in essigsaurer oder neutraler Lösung verbleibt der Hydrazinrest am C-Atom 1 des Moleküls. Z. B. erhält man durch Umsetzung von asymmetrischen Osonhydrazonen mit primären Hydrazinen in essigsaurer Lösung gemischte Osazone. Dagegen weisen die Osonhydrazone in mineralsaurer Lösung die gleichen Eigenschaften wie die freien Osone auf und sind daher gut zu Synthesen von stickstoffhaltigen Heterocyclen geeignet. So läßt sich aus dem D-Fructoson-1-methylphenylhydrazon mit o-Phenylendiamin-hydrochlorid unter Abspaltung des Hydrazinrestes das schon lange bekannte 2-[D-arabo-Tetrahydroxy-butyl]-chinoxalin ¹³⁾ in nahezu quantitativer Aus-

8) K. M a u r e r u. W. P e t s c h , Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 2011 [1931].

9) Liebigs Ann. Chem. 492, 1 [1931].

10) H. O h l e , G. H e n s e k e u. A. C z y z e w s k i , Chem. Ber. 86, 316 [1953].

11) Ber. dtsh. chem. Ges. 21, 2631 [1888]; E. F i s c h e r u. E. F. A r m s t r o n g , ebenda 35, 3141 [1902].

12) Chem. Ber. 87, 1068 [1954]; vgl. W. L i e b e n o w , Dissertation Univ. Greifswald 1954.

13) G. H e n s e k e u. M. W i n t e r , Chem. Ber. 89, 956 [1956].

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

beute gewinnen. Für die Darstellung von Chinoxalinen ist es von besonderer Bedeutung, daß sich die Osonhydrazone auch mit substituierten Phenylendiaminderivaten kondensieren ¹³⁾. Weiter erweisen sich die asymmetrischen Osonhydrazone für die Synthesen höherkondensierter Chinoxalinsysteme ¹⁴⁾ als sehr geeignet, die durch weitere Einwirkung von Phenylhydrazin zu höherkondensierten Flavazolen ¹⁵⁾ umgesetzt werden können. In gleicher Weise lassen sich aus Osonhydrazonen und Pyrimidinbasen Pteridine erhalten ¹³⁾.

Von besonderem Interesse sind Osonhydrazone in theoretischer Hinsicht, da bereits E. F i s c h e r ¹⁶⁾ bei der Formulierung des Reaktionsmechanismus der Osazonbildung diese Verbindungen als mögliche Zwischenprodukte in Betracht zog. Es gelang ihm jedoch nicht, diese Osonhydrazone bei der Osazonreaktion zu fassen. Erst in neuester Zeit isolierten F. W e y g a n d und H. G. R o s e n b a u e r ¹⁷⁾ bei der Umsetzung von p-Tolyl-D-isoglucosamin mit Phenylhydrazin unter den Bedingungen der Osazonbildung das D-Fructoson-1-phenylhydrazon.

Dieses Osonhydrazon mit einem primären Hydrazinrest wurde zuerst von G. H e n s e k e und M. W i n t e r auf anderem Wege erhalten ¹³⁾. Bei Kondensationsreaktionen zeigt das primäre Osonhydrazon das gleiche Verhalten wie die asymmetrisch disubstituierten Osonhydrazone. In essigsaurer Lösung erhält man z. B. mit Phenylhydrazin oder Thiosemicarbazid Osazone und bei der Einwirkung von Phenylendiaminen in mineral-saurer Lösung die oben beschriebenen Chinoxalin-derivate ¹³⁾.

Als echte Hydrazone mit einem primären Hydrazinrest sind diese Verbindungen der Formazanreaktion zugänglich.

14) G. H e n s e k e u. W. L e m k e , Chem. Ber. 91, 101 [1958].

15) G. H e n s e k e u. W. L e m k e , Chem. Ber. 91, 113 [1958].

16) Ber. dtsh. chem. Ges. 20, 881 [1887]; 23, 2118 [1890].

17) F. W e y g a n d u. H. G. R o s e n b a u e r , priv. Mitteilung.

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Man erhält einen völlig neuen Typ eines Zuckerformazans, wobei zugleich wichtige Erkenntnisse über die Konstitution der Osonhydrazone gewonnen werden können.

Das D-Fructoson-1-phenylhydrazon hat seit seiner Auffindung dazu beigetragen, theoretische Fragen der Zuckerchemie einer Klärung näherzubringen. So zogen L. M e s t e r und A. M a j o r ¹⁸⁾ die Umsetzung des D-Fructoson-N.N'-diphenylformazans mit Phenylhydrazin zur Identifizierung des Formazans vom D-Fructose-phenylosazon heran. F. W e y g a n d und Mitarbb. ¹⁹⁾ verwendeten die Kondensation des 1-Phenylhydrazons mit ¹⁴C-markiertem Phenylhydrazin und die weitere Umsetzung des erhaltenen Osazons mit Kupfersulfat zur Klärung des Reaktionsmechanismus der Osotriazolbildung. Außerdem hat das D-Fructoson-1-phenylhydrazon als Ausgangsstoff für neuartige Synthesen Bedeutung erlangt. Bei der Umsetzung von α -Methylphenylhydrazin mit D-Fructoson-1-phenylhydrazon in neutralem Medium erhält man je nach der Menge des verwendeten asymmetrisch disubstituierten Hydrazins Rubazonsäurederivate ²⁰⁾.

Es erschien deshalb lohnend, sich dieser Verbindungs-
klasse in einer weiteren experimentellen Arbeit zu widmen.
Das Ziel der folgenden Untersuchungen war es:

1. Osonhydrazone verschiedener Monosaccharide mit primären aromatischen Hydrazinen darzustellen.
2. Die erhaltenen Osonhydrazone durch Kupplung mit Benzoldiazoniumsalzen zu bisher unbekanntem Osonformazanen umzusetzen und zugleich mit Hilfe dieser

18) J. chem. Soc. [London] 1956, 3227.

19) F. W e y g a n d , H. G r i s e b a c h , K.-D. K i r c h n e r u. M. H a s e l h o r s t , Chem. Ber. 88, 487 [1955]; vgl. F. W e y g a n d , H. S i m o n u. J. F. K l e b e , Chem. Ber. 91, 1572 [1958].

20) U. M ü l l e r , Diplomarb. Univ. Greifswald 1957; vgl. auch G. H e n s e k e u. M. B a u t z e , Chem. Ber. 88, 62 [1955]; G. H e n s e k e , U. M ü l l e r , H. E n g e l m a n n u. I. D e m u t h , Angew. Chemie 71, 70 [1959]; H. E n g e l m a n n , Diplomarb. Univ. Greifswald 1958.

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or title.

Main body of faint, illegible text, appearing to be several paragraphs of a document.

Continuation of faint, illegible text in the middle section of the page.

Faint, illegible text at the bottom of the page, possibly a footer or concluding remarks.

Reaktion die Konstitution der Osonhydrazone einer Klärung näherzubringen.

3. Durch Umsetzung der Osonhydrazone mit primären aromatischen Hydrazinen neuartige Mischosazone zu synthetisieren, die zwei verschiedenartige primäre Hydrazinreste im Molekül enthalten.
4. Mit Hilfe der Osotriazolbildung die Stellung der Hydrazinreste in diesen Mischosazonen zu ermitteln und zugleich auf präparativem Wege weitere Beweise für den Verlauf der Osotriazolbildung zu gewinnen.

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or title.

Main body of faint, illegible text, appearing to be several lines of a document or letter.

II. Theoretischer Teil

1. Primäre Osonhydrazone

Osonhydrazone mit asymmetrisch disubstituierten aromatischen Hydrazinresten erhält man ohne Schwierigkeiten durch Umsetzung einer essigsäuren Osonlösung mit den entsprechenden sekundären Hydrazinen. Primäre Arylhydrazine reagieren dagegen in essigsaurer Lösung bis zur Stufe des Osazons ¹²⁾ weiter. Das abweichende Verhalten der asymmetrisch disubstituierten Hydrazine kann nicht mit einer sterischen Hinderung erklärt werden, da Osazone mit sekundären aromatischen Hydrazinen ²¹⁾ bekannt sind.

Zieht man die von E. F i s c h e r ²²⁾ für die Osone vorgeschlagene Struktur einer offenkettigen Dicarbonylverbindung in Betracht, so kann man die unterschiedliche Reaktionsfähigkeit von Aldehyd- und Ketogruppen gegenüber den genannten Hydrazinen für die Osonhydrazon- bzw. Osazonbildung verantwortlich machen. Bereits J. v. B r a u n ²³⁾ beobachtete, daß asymmetrisch disubstituierte Hydrazine mit Ketonen viel träger als mit Aldehyden reagieren. Kompliziertere asymmetrisch disubstituierte Hydrazine von der Art des 4.4'-Bis-[α -methyl-hydrazino]-diphenyl-methans reagieren mit Ketogruppen überhaupt nicht mehr, während mit einer D-Fructosonlösung Kondensation zum Bis-[D-fructoson]-hydrazon eintritt ¹²⁾.

Eine Strukturaufklärung der Osone ist bisher nicht gelungen, obwohl sich zahlreiche Autoren darum bemüht haben. K. C. D i x o n und K. H a r r i s o n ²⁴⁾ schließen

-
- 21) C. N e u b e r g , Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 962 [1902];
R. O f n e r , Mh. Chem. 27, 76 [1906]; G. H e n s e k e
u. H. K ö h l e r , Liebigs Ann. Chem. 614, 105 [1958];
vgl. auch H. K ö h l e r , Diplomarb. Univ. Greifswald
1957.
22) Ber. dtsh. chem. Ges. 21, 2631 [1888].
23) Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 2170 [1908].
24) Biochem. J. 26, 1954 [1932].

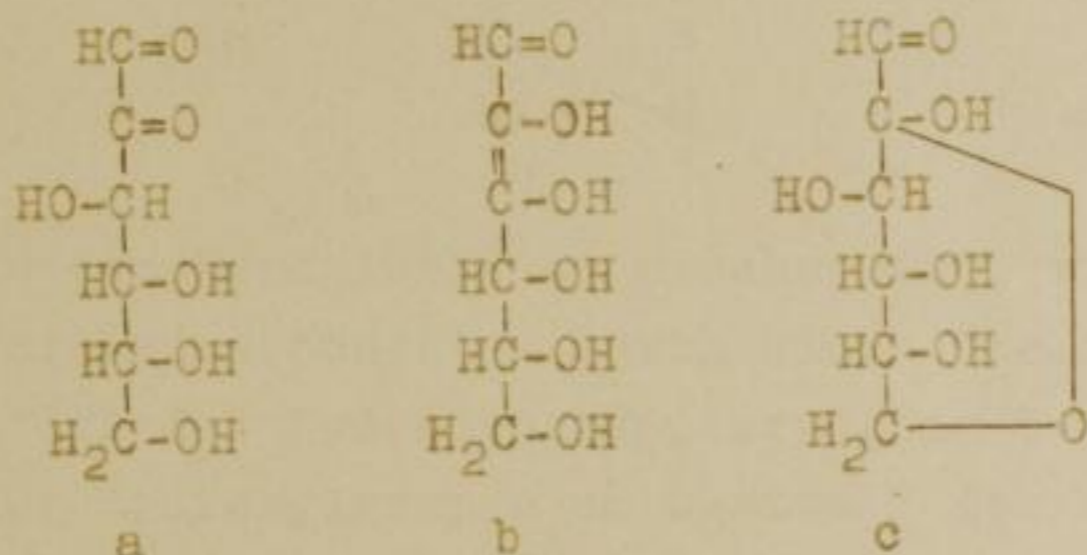
1. Einleitung

Die vorliegende Arbeit ist eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen über die Wirkung der verschiedenen Faktoren auf die Entwicklung der Pflanzen. Die Untersuchungen wurden in der Zeit vom 1. April bis zum 31. Oktober 1900 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Die Untersuchungen wurden in der Zeit vom 1. April bis zum 31. Oktober 1900 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle dargestellt. Die Tabelle zeigt die Wirkung der verschiedenen Faktoren auf die Entwicklung der Pflanzen. Die Faktoren sind die Temperatur, die Feuchtigkeit, die Lichtintensität und die Nährstoffkonzentration. Die Ergebnisse zeigen, dass die Temperatur die wichtigste Rolle spielt. Die Feuchtigkeit hat einen geringeren Einfluss, die Lichtintensität und die Nährstoffkonzentration haben nur einen geringen Einfluss.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Temperatur die wichtigste Rolle spielt. Die Feuchtigkeit hat einen geringeren Einfluss, die Lichtintensität und die Nährstoffkonzentration haben nur einen geringen Einfluss. Die Temperatur beeinflusst die Wachstumsrate der Pflanzen. Die Feuchtigkeit beeinflusst die Wasserhaushaltsregulation der Pflanzen. Die Lichtintensität beeinflusst die Photosynthese der Pflanzen. Die Nährstoffkonzentration beeinflusst die Nährstoffaufnahme der Pflanzen.

aus der Bildung von Schiff'schen Basen und Bisulfitverbindungen auf das Vorliegen einer Ketogruppe bei den Osonen. Auf Grund von Absorptionsmessungen kamen N. B e d n a r c z y k und L. M a r c h l e w s k i ²⁵⁾ später zu dem gleichen Ergebnis (a). Von W. P i g m a n ²⁶⁾ wird als Ursache der Unbeständigkeit der Osone die Struktur eines Endiols des Reduktontyps (b) vorgeschlagen und P. P e t u e l y ²⁷⁾ kam durch Enolisierungsversuche zu dem Ergebnis, daß die Osone Gemische von Isomeren mit einer freien Ketogruppe und einem oder zwei Lactolringen im Molekül darstellen. G. H e n s e k e und W. L i e b e n o w ¹²⁾ diskutieren dagegen auf Grund experimenteller Befunde das Vorliegen einer freien Aldehydgruppe und eines 2.6-Lactolringes (c) im Oson.



Für die Darstellung der Osonhydrazone mit primären Arylhydrazinen muß man deshalb andere Wege einschlagen. Wie ich in meiner Diplomarbeit zeigen konnte, führen zwei Methoden zum Ziel ¹³⁾. Einmal kann man das D-Fructoson-1-phenylhydrazon durch partielle Hydrolyse von D-Fructose-phenylosazon erhalten. Läßt man auf das D-Fructose-phenylosazon verd. Salzsäure und nur 1 Mol Nitrit einwirken, dann wird bevorzugt der Hydrazinrest am C-Atom 2 des Zuckermoleküls unter Bildung von D-Fructoson-1-phenylhydrazon abgespalten. Dieses primäre Osonhydrazon gleicht visuell

25) Biochem. Z. 300, 42 [1938].

26) W. P i g m a n, The Carbohydrates, Academic Press, New York 1957, S. 334.

27) Mh. Chem. 83, 765 [1952].

Faint, illegible text at the top of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

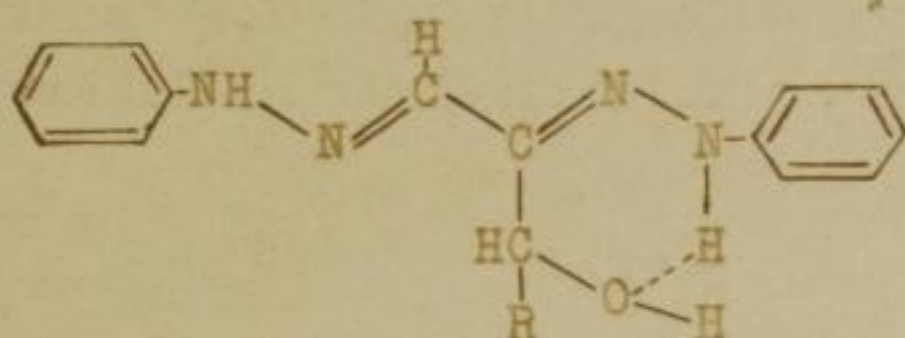
Second block of faint, illegible text in the middle of the page.

Third block of faint, illegible text in the lower middle section of the page.

Final block of faint, illegible text at the bottom of the page.

dem D-Fructose-phenylosazon, unterscheidet sich aber durch seine leichte Löslichkeit in Wasser von diesem. In besserer Ausbeute erhält man die Verbindung, wenn man eine D-Fructosonlösung mit Lauge auf p_H 8 einstellt und mit Phenylhydrazin versetzt. Unter diesen Bedingungen reagiert vorwiegend die Aldehydgruppe, und erst mit mehr als einem Mol Arylhydrazin tritt Kondensation zum Osazon ein.

Nach G. H e n s e k e und H. J. B i n t e ²⁸⁾ kann den Phenylosazonen der Zucker folgende Struktur zugeordnet werden.



Wie aus dem Formelbild zu ersehen ist, wird das konjugierte Bishydrazonsystem durch einen Chelatring vom Iminowasserstoff der Hydrazongruppierung am C-Atom 2 zum Sauerstoff der Hydroxylgruppe am C-Atom 3 der Zuckerkette stabilisiert. In Übereinstimmung mit dieser Annahme weisen Phenylosazone und Mischosazone, bei denen am C-Atom 2 ein primärer Hydrazinrest haftet, ein anderes spektrales Verhalten auf als Osazone mit asymmetrisch disubstituierten Hydrazinen. Da im alkalischen Milieu Chelatringe nicht beständig sind und somit keine Stabilisierung eines sich bildenden Osazonensystems erfolgt, bleibt die Umsetzung von Osonen auch mit primären Hydrazinen unter diesen Bedingungen auf der Stufe des Osonhydrazons stehen.

Zur Darstellung weiterer Osonhydrazone mit primären Hydrazinen wurde auf dieses Verfahren zurückgegriffen. Z. B. erhält man bei der partiellen Hydrolyse von D-Fructose-[p-tolylosazon] durch Einwirkung von 2 Mol Salzsäure und $1 \frac{1}{2}$ Mol Nitrit das D-Fructoson-1-[p-tolyl-

28) *Chimia* 12, 103 [1958].

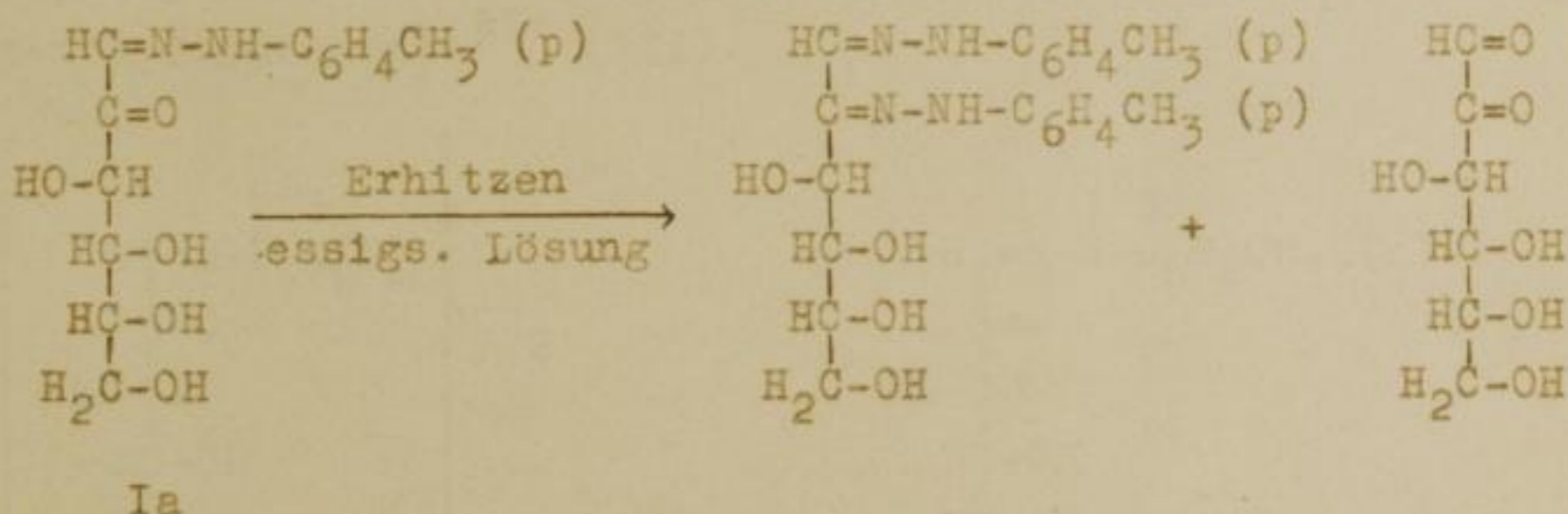
Faint, illegible text at the top of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

Handwritten signature or name in the center of the page.

Main body of faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the document.

Faint text at the bottom of the page, possibly a date or reference.

hydrazon] (Ia) als eine in gelben Nadeln kristallisierende Substanz vom Schmp. 174° (Zers.). Ebenso gelang die partielle Kondensation einer mit Natronlauge auf p_H 8 eingestellten D-Fructosonlösung mit p-Tolylhydrazin. Die Ausbeuten an D-Fructoson-1-[p-tolylhydrazon] liegen nach dem letzteren Verfahren wesentlich höher. Die gewonnene Substanz gleicht äußerlich dem D-Fructose[p-tolylosazon], ist aber zum Unterschied von diesem gut in Wasser löslich. Beim Erhitzen in essigsaurer Lösung disproportioniert das D-Fructoson-1-[p-tolylhydrazon] (Ia) zum D-Fructose[p-tolylosazon] und D-Fructoson. Durch diese Eigenschaft unterscheiden sich die primären Osonhydrazone von den mit einem asymmetrisch disubstituierten Hydrazinrest.



Die Reaktion zwischen D-Fructosonlösung und p-Tolylhydrazin ist aus folgenden Gründen besonders bemerkenswert.

Es gibt eine Reihe aromatischer Hydrazinderivate, die sich nicht mit Glucose zum Hydrazon kondensieren. Nach A. W. v. d. H a a r ²⁹⁾ setzt sich z. B. p-Tolylhydrazin mit Glucose nicht zum Hydrazon um. H. H. S t r o h ³⁰⁾ kam bei seinen Versuchen mit α-Methyl-p-tolylhydrazin zu dem gleichen Ergebnis. Bei der Umsetzung von 4.4'-Bis-[α-methyl-hydrazino]-diphenylmethan mit Zuckern fand J. v. B r a u n , daß mit Glucose ebenfalls keine Reaktion eintritt. Zur Erklärung dieses Verhaltens geben J. v.

29) Recueil Trav. chim. Pays-Bas 36, 346 [1917],
 30) Chem. Ber. 90, 352 [1957].

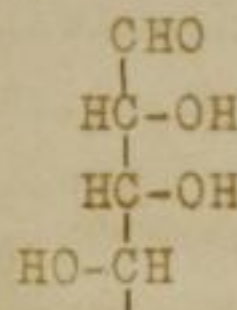
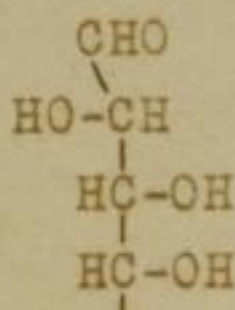
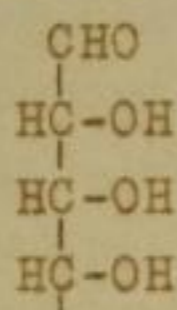
Faint, illegible text at the top of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

Second block of faint, illegible text in the middle of the page.

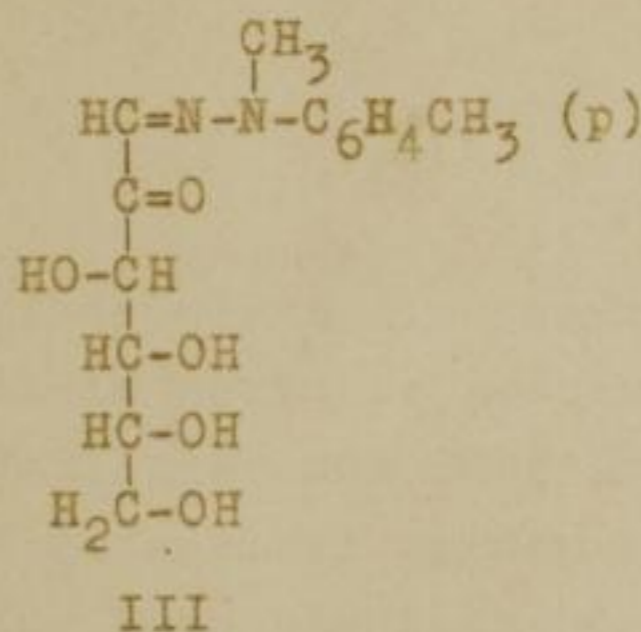
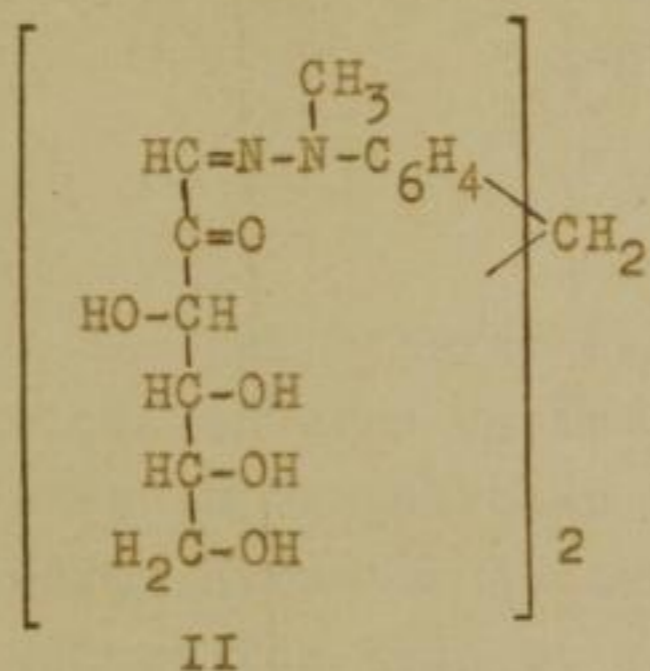
Third block of faint, illegible text in the lower middle section of the page.

Final block of faint, illegible text at the bottom of the page.

B r a u n ³¹⁾, E. V o t o c e k ³²⁾ und die anderen Autoren an, daß nur Aldosen der folgenden drei Konfigurationstypen bzw. ihre Antipoden zur Hydrazonbildung mit den genannten Hydrazinbasen befähigt sind.



Setzt man jedoch die erwähnten Hydrazinderivate mit D-Fructosonlösung um, dann bilden sich neben dem beschriebenen D-Fructoson-1-[p-tolyldiazon] (Ia) das Bis-[D-fructoson]-hydrazon des 4.4'-Bis-[α -methyl-hydrazino]-diphenylmethans ¹²⁾ (II) und das D-Fructoson-1-[α -methyl-p-tolyldiazon] ³³⁾ (III).



Da Osazone mit p-Aminosulfonyl-phenylhydrazinresten besonders günstige Kristallisationseigenschaften aufweisen, wurde das p-Aminosulfonyl-phenylhydrazin zur Synthese primärer Osazone ebenfalls herangezogen. Die Darstellung von D-Fructoson-1-[p-aminosulfonyl-phenylhydrazon] durch partielle Hydrolyse des D-Fructose-p-aminosulfonyl-phenylosazons gelang nicht. Schüttelt man die Reaktionslösung wie üblich zur Entfernung der Spaltprodukte mit Chloroform aus, so erhält man beim Verdunsten desselben in geringer Ausbeute das nicht beschriebene p-Aminosulfonyl-phenylazid in farblosen Nadeln vom Schmp. 114^o. Dieses

31) Ber. dtsh. chem. Ges. 50, 42 [1917].

32) Ber. dtsh. chem. Ges. 50, 35 [1917].

33) W. W o d r i g, Diplomarb. Univ. Greifswald 1958.

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or introductory paragraph.

Two columns of faint, illegible text, likely a list or table of contents.

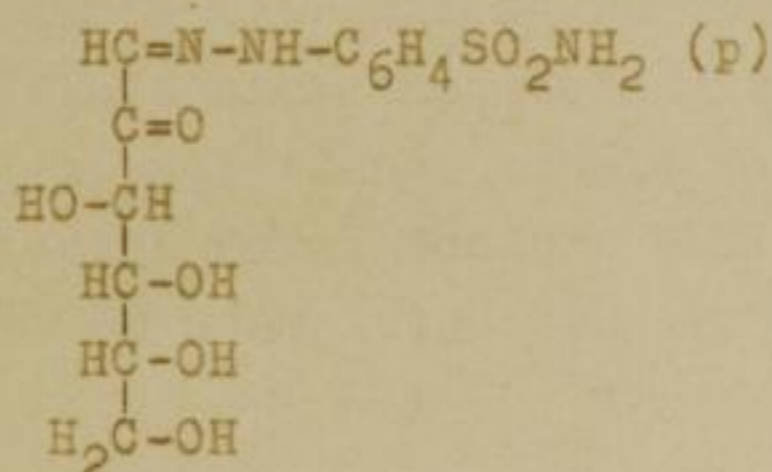
Second section of faint, illegible text, possibly a paragraph or a list.

Faint header text	Faint header text
Faint text	Faint text
Faint text	Faint text
Faint text	Faint text
Faint text	Faint text
Faint text	Faint text
Faint text	Faint text

Large block of faint, illegible text, possibly a main body of a report or a list of items.

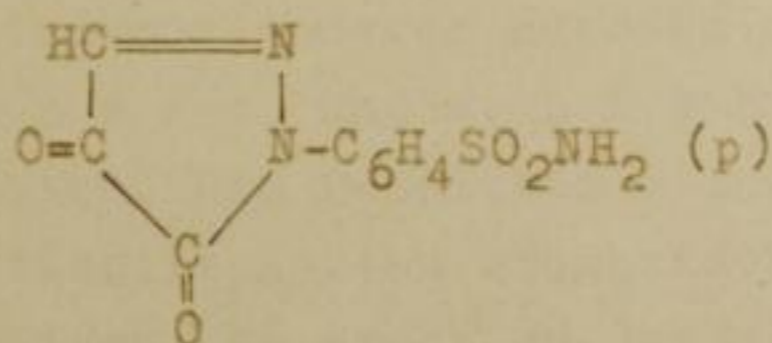
Faint text at the bottom of the page, possibly a footer or concluding remarks.

Ergebnis läßt darauf schließen, daß sich zwar ein Teil des D-Fructose-p-aminosulfonyl-phenylosazons mit Nitrit und Salzsäure im gewünschten Sinne umgesetzt hat, obwohl aus dem Reaktionsgemisch kein definiertes Produkt isoliert werden konnte. Versetzt man jedoch eine alkalische D-Fructosonlösung mit p-Aminosulfonyl-phenylhydrazin, so scheidet sich nach einiger Zeit eine gelbe Substanz aus, die sich aus Wasser zu schwach gelbgefärbten Nadeln umkristallisieren läßt. Das so gereinigte D-Fructoson-1-[p-aminosulfonyl-phenylhydrazon] (IV) schmilzt bei 190° (Zers.).



IV

Bei höherer Laugekonzentration nimmt die Reaktion einen anderen Verlauf. Man erhält in ziegelroten Nadeln kristallisierende Substanz, deren Struktur jedoch noch nicht aufgeklärt werden konnte. Vermutlich handelt es sich um eine Pyrazolverbindung folgenden Typs (V).



V

Hydrazone der Zucker mit 4-Hydrazino-biphenyl ³⁴⁾ sind schon seit längerer Zeit bekannt. Da sich diese Substanzen durch Schwerlöslichkeit auszeichnen, lag es

34) H. M u l l e r , Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 3105 [1894].

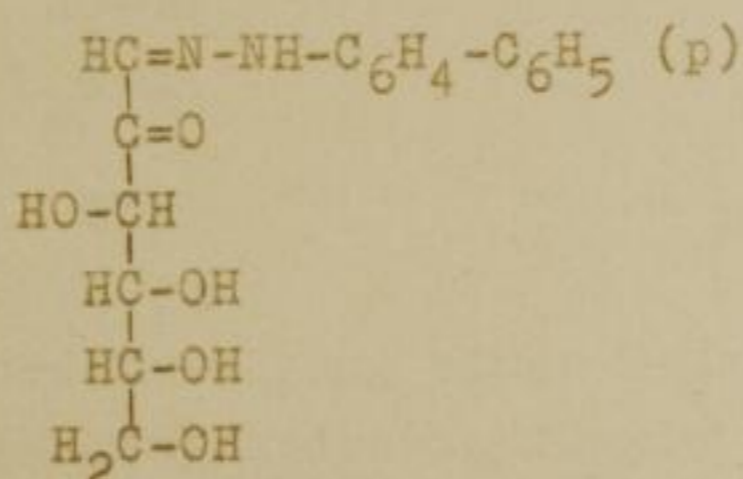
Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or introductory paragraph.

Main body of faint, illegible text, likely the primary content of the document.

Lower section of faint, illegible text, possibly a conclusion or a separate section.

Faint text at the bottom of the page, possibly a footer or a signature line.

nahe, mit Hilfe von 4-Hydrazino-biphenyl Osonhydrazone zu gewinnen. Weil das 4-Hydrazino-biphenyl selbst schon relativ schwer in organischen Lösungsmitteln löslich ist, mußte das Verfahren zur Darstellung des D-Fructoson-1-[p-biphenylylhydrazons] abgeändert werden. Zu diesem Zweck wird eine nach dem üblichen Verfahren gewonnene Osonlösung auf p_H 8 eingestellt und zu einer alkoholischen Lösung des 4-Hydrazino-biphenyls bei $40 - 45^\circ$ unter Rühren zugetropft. Nach dem Einengen im Vak. erhält man in befriedigender Ausbeute eine amorphe, gelbbraune Verbindung, die im Gegensatz zu den anderen primären Osonhydrazonen in Wasser unlöslich ist. Das D-Fructoson-1-[p-biphenylylhydrazon] (VI) läßt sich aus einem Alkohol/Pyridin/Wassergemisch reinigen; allerdings erhält man die Substanz nicht in kristallisierter Form, sondern nur als amorphes, gelboranges Pulver vom Schmp. 190° (Zers.).



VI

Größere Schwierigkeiten bereitet die Darstellung primärer Osonhydrazone anderer Hexosen und die der Pentosen, obwohl G. H e n s e k e und W. L i e b e n o w ¹²⁾ bereits festgestellt hatten, daß D-Galaktose und L-Sorbose mit asymmetrisch disubstituierten aromatischen Hydrazinen Osonhydrazone bilden. Es erschien deshalb aussichtsreich, die Osone der genannten Zucker auch mit primären aromatischen Hydrazinen zu Osonhydrazonen umzusetzen.

Zuerst wurde versucht, wie bei den Osazonen der D-Fructose, durch partielle Hydrolyse des D-Galaktosephenylosazons das D-Galaktoson-1-phenylhydrazon zu erhal-

Faint, illegible text at the top of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

VI

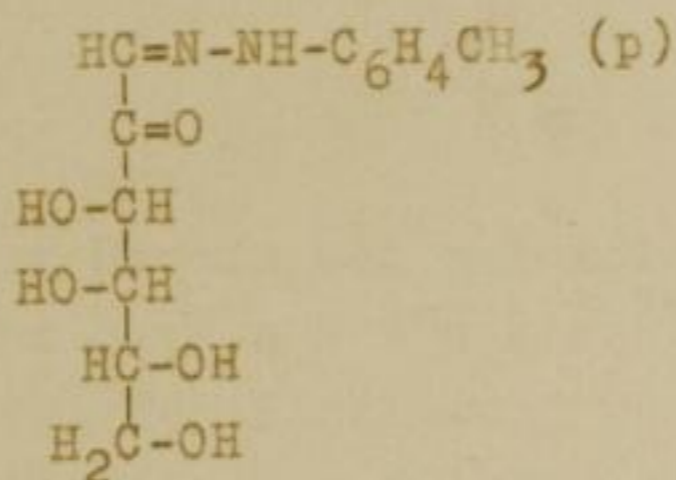
Faint, illegible text in the middle section of the page.

Faint, illegible text in the lower middle section of the page.

Faint, illegible text at the bottom of the page.

ten. Dieses Verfahren führte jedoch nicht zum Ziel. Ebenso scheiterten Versuche, durch Kondensation einer alkalischen D-Galaktosonlösung mit Phenylhydrazin zum D-Galaktoson-1-phenylhydrazon zu gelangen.

Dagegen kristallisierte aus einer D-Galaktosonlösung mit p-Tolylhydrazin das D-Galaktoson-1-[p-tolylhydrazon] (Ib) als gelbes Produkt aus. Dieses Osonhydrazon unterscheidet sich in seinen Eigenschaften nicht merklich vom D-Fructoson-1-[p-tolylhydrazon] (Ia) und läßt sich aus Wasser mit Tierkohle zu gelben Nadeln vom Schmp. 146° (Zers.) umkristallisieren.



Ib

Die analoge Umsetzung einer D-Galaktosonlösung mit p-Aminosulfonyl-phenylhydrazin führte wiederum nicht zu dem gewünschten D-Galaktoson-1-[p-aminosulfonyl-phenylhydrazon], während mit 4-Hydrazino-biphenyl eine amorphe Substanz erhalten wurde, die mit diazotiertem Anilin zum Formazan reagiert. Dieses Oson-formazan und ebenso die aus D-Fructoson-1-[p-biphenylylhydrazon] durch Kupplung mit diazotiertem Anilin erhaltene Verbindung sind amorph und lassen sich aus den üblichen organischen Lösungsmitteln nicht analysenrein gewinnen, obwohl in der Literatur gut kristallisierte Formazane mit p-Biphenylylresten ³⁵⁾ beschrieben sind. (Über Oson-formazane wird in Abschnitt 3 ausführlich berichtet.)

Als einziges primäres Osonhydrazon der L-Sorbose

35) D. J e r c h e l u. H. F i s c h e r, Liebigs Ann. Chem. 563, 200 [1949]; C. A. 44, 1102 b [1950].

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or introductory paragraph.

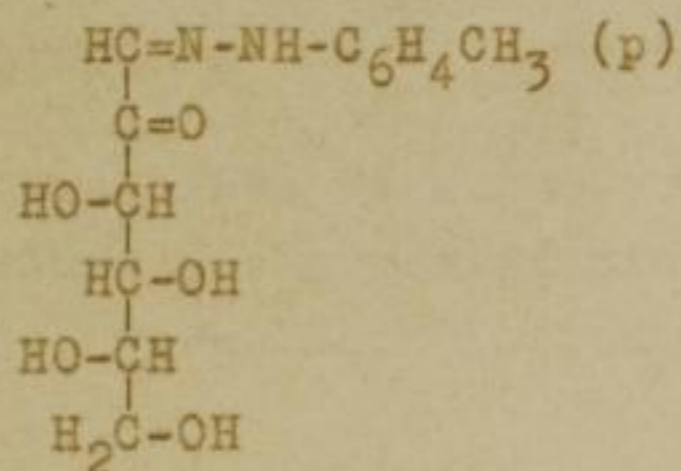
Second block of faint, illegible text, appearing to be a list or a series of short paragraphs.

Third block of faint, illegible text, continuing the list or series of paragraphs.

Fourth block of faint, illegible text, possibly a longer paragraph or a detailed list item.

Fifth block of faint, illegible text at the bottom of the page, possibly a concluding paragraph or a signature.

konnte das L-Sorboson-1-[p-tolyldhydrazon] (Ic) bei der Kondensation einer alkalischen L-Sorbosonlösung mit p-Tolyldhydrazin als gelbe kristallisierte Verbindung vom Schmp. 117° (Zers.) isoliert werden. In seinen Eigenschaften entspricht es den p-Tolyldhydrazonen des D-Fructosons und des D-Galaktosons.



Ic

An dieser Stelle sei auf folgende Beobachtung hingewiesen. Bereits G. H e n s e k e ³⁶⁾ machte darauf aufmerksam, daß bei der Einwirkung von Nitrit und Salzsäure auf Osazone etwa ein Drittel in anderer Weise umgesetzt wird. Bei größeren Ansätzen kristallisiert häufig Phenylosotriazol in farblosen Nadeln aus. Zweifellos bilden sich noch andere Verbindungen. Z. B. kristallisiert aus einer L-Sorbosonlösung, die durch Einwirkung von Nitrit und Salzsäure auf L-Sorbose-phenylosazon erhalten wurde, eine gelbe Substanz vom Schmp. 217° (Zers.), die bisher nicht näher untersucht wurde.

2. Die Konstitution der Osonhydrazone

Bei der Hydrierung von D-Fructoson-methylphenylhydrazon und D-Fructoson-phenylhydrazon gelangten G. H e n s e k e und H. H a n t s c h e l ³⁷⁾ zum D-Mannosemethylphenylhydrazon bzw. D-Mannosephenylhydrazon. Dieser Befund weist daraufhin, daß in den Osonhydrazonen der Aryldhydrazinrest am C-Atom 1 des Zuckermoleküls haftet.

36) Acta chim. Acad. Sci. hung. 12, 173 [1957].

37) Chem. Ber. 87, 477 [1954]; vgl. auch S. A k i y a u. S. S u z u k i, J. pharm. Soc. Japan 76, 126 [1955].

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or introductory paragraph.

Second block of faint, illegible text in the upper middle section.

Third block of faint, illegible text in the middle section.

Fourth block of faint, illegible text in the lower middle section.

Fifth block of faint, illegible text at the bottom of the page.

Zu dem gleichen Ergebnis kamen F. W e y g a n d und Mitarbb. ¹⁹⁾. Sie kondensierten D-Fructoson-phenylhydrazon mit Phenylhydrazin- $[^{14}\text{C}]$ -hydrochlorid zum 1-Phenyl-2-phenyl- $[^{14}\text{C}]$ -fructosazon und setzten die gewonnene Substanz mit Kupfersulfat weiter zum Osotriazol um. Aus der gefundenen Radioaktivität des Osotriazols war zu ersehen, daß der nichtmarkierte Phenylhydrazinrest des C-Atom 1 des Moleküls besetzte.

Die oben beschriebenen Versuche erlauben nur Aussagen über die Stellung des Arylhydrazinrestes im Osonhydrazon, während die Frage nach Ketten- oder Ringform offenbleibt.

Besondere Bedeutung für Strukturaufklärungen haben optische Methoden gewonnen. Deshalb wurden die UV-Spektren der Osonhydrazone mit denen der Hydrazone aliphatischer Dicarbonylverbindungen verglichen. Bereits G. H e n s e k e und G. B a d i c k e ³⁸⁾ hatten auf Grund UV-spektrophotometrischer Ergebnisse darauf hingewiesen, daß beim D-Fructoson-1-methylphenylhydrazon ein Lactolring, vom C-Atom 1 oder 2 ausgehend, auszuschließen ist, da das Spektrum dieser Substanz mit dem des 3.6-Anhydro-D-psicoson-methylphenylhydrazons, bei dem die acyclische Struktur mit Sicherheit erwiesen ist, gute Übereinstimmung zeigt.

In Abbildung 1 sind die erhaltenen Kurvenbilder der primären Osonhydrazone wiedergegeben und in Tabelle 1 die Meßdaten dieser Verbindungen zusammengestellt.

38) Chem. Ber. 89, 2910 [1956].

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

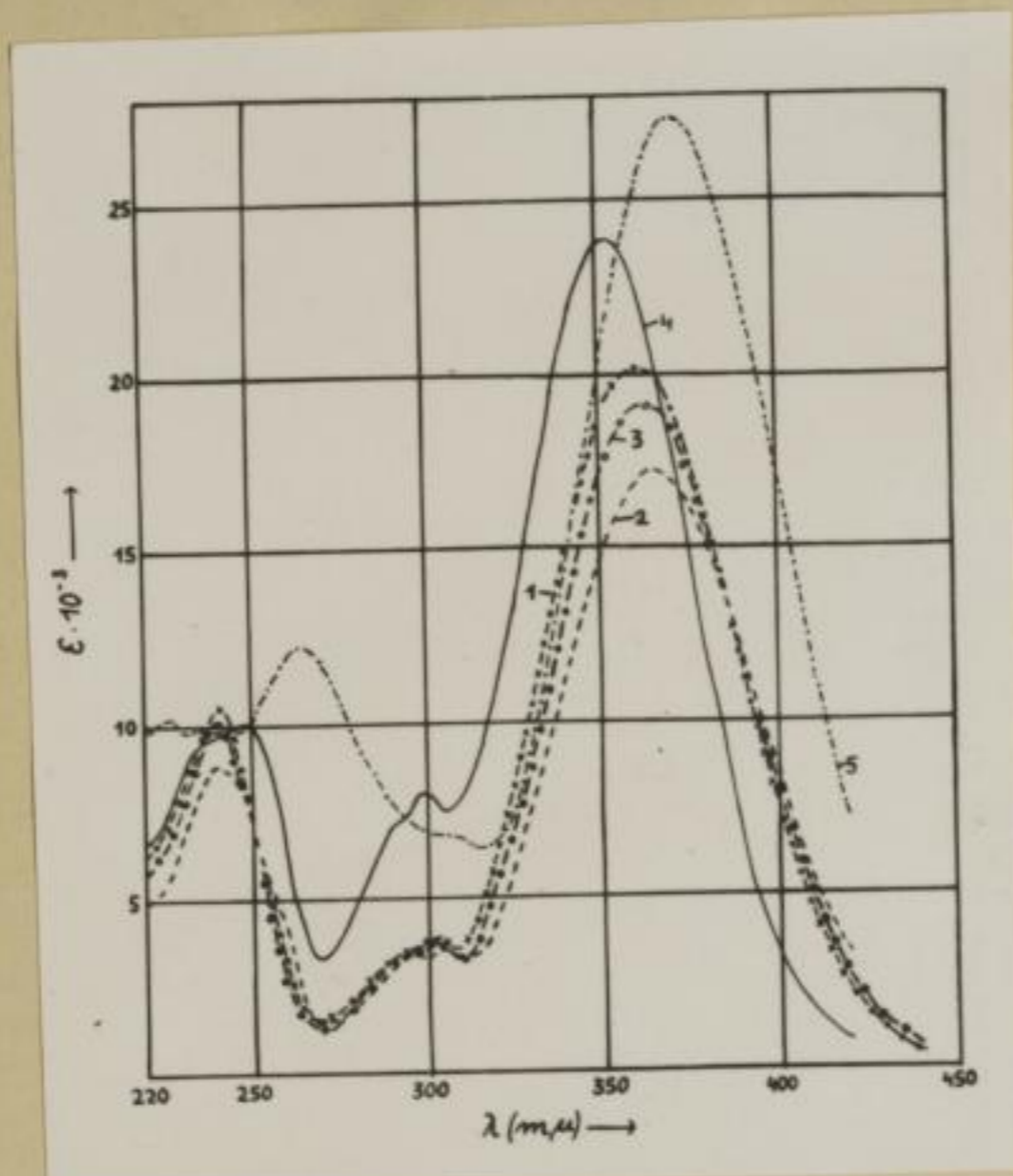


Abb. 1: D-Fructoson-1-[p-tolyldhydrason] (1),
D-Galaktoson-1-[p-tolyldhydrason] (2),
L-Sorboson-1-[p-tolyldhydrason] (3),
D-Fructoson-1-[p-aminosulfonyl-phenyl-
hydrason] (4), D-Fructoson-1-[p-bi-
phenyldhydrason] (5)

Tabelle 1

Verbindung	I		II		III	
	λ_{\max}	ϵ_{\max}	λ'_{\max}	ϵ'_{\max}	λ''_{\max}	ϵ''_{\max}
D-Fructoson- 1-[p-tolyl- hydrazon]	241	10500	304	3800	361	20100
D-Galaktoson- 1-[p-tolyl- hydrazon]	240	8900	303-304	3600	366	17200
L-Sorboson- 1-[p-tolyl- hydrazon]	241	10000	303	4100	363	19200
D-Fructoson- 1-[p-amino- sulfonyl-phe- nylhydrazon]	248-249	10100	300	8000	352-353	23900
D-Fructoson- 1-[p-biphe- nylylhydrazon]	226	10300	254-265	12300	370	27400

Beim Vergleich der Spektren der primären Osonhydrazone mit den entsprechenden Methylglyoxalverbindungen, stellt man gute Übereinstimmung in der Lage aller Maxima fest, wie aus Abbildung 2 und Tabelle 2 zu ersehen ist. Da beim Methylglyoxal-1-phenylhydrazon und Methylglyoxal-1-[p-tolylhydrazon] die Bildung von Laktolringen nicht möglich ist, muß das chromophore System der Doppelbindungen hier ungestört zum Ausdruck kommen. Die Übereinstimmung mit den Zucker-osenhydrazonen beweist, daß auch in diesen das konjugierte System intakt ist. Die Osonhydrazone mit primären Hydrazinresten sind als offenkettige Derivate einer echten Dicarboxylform zu formulieren.

No.	Name	Geburtsort	Todesort
1	[Illegible]	[Illegible]	[Illegible]
2	[Illegible]	[Illegible]	[Illegible]
3	[Illegible]	[Illegible]	[Illegible]
4	[Illegible]	[Illegible]	[Illegible]
5	[Illegible]	[Illegible]	[Illegible]
6	[Illegible]	[Illegible]	[Illegible]

[Illegible text block]

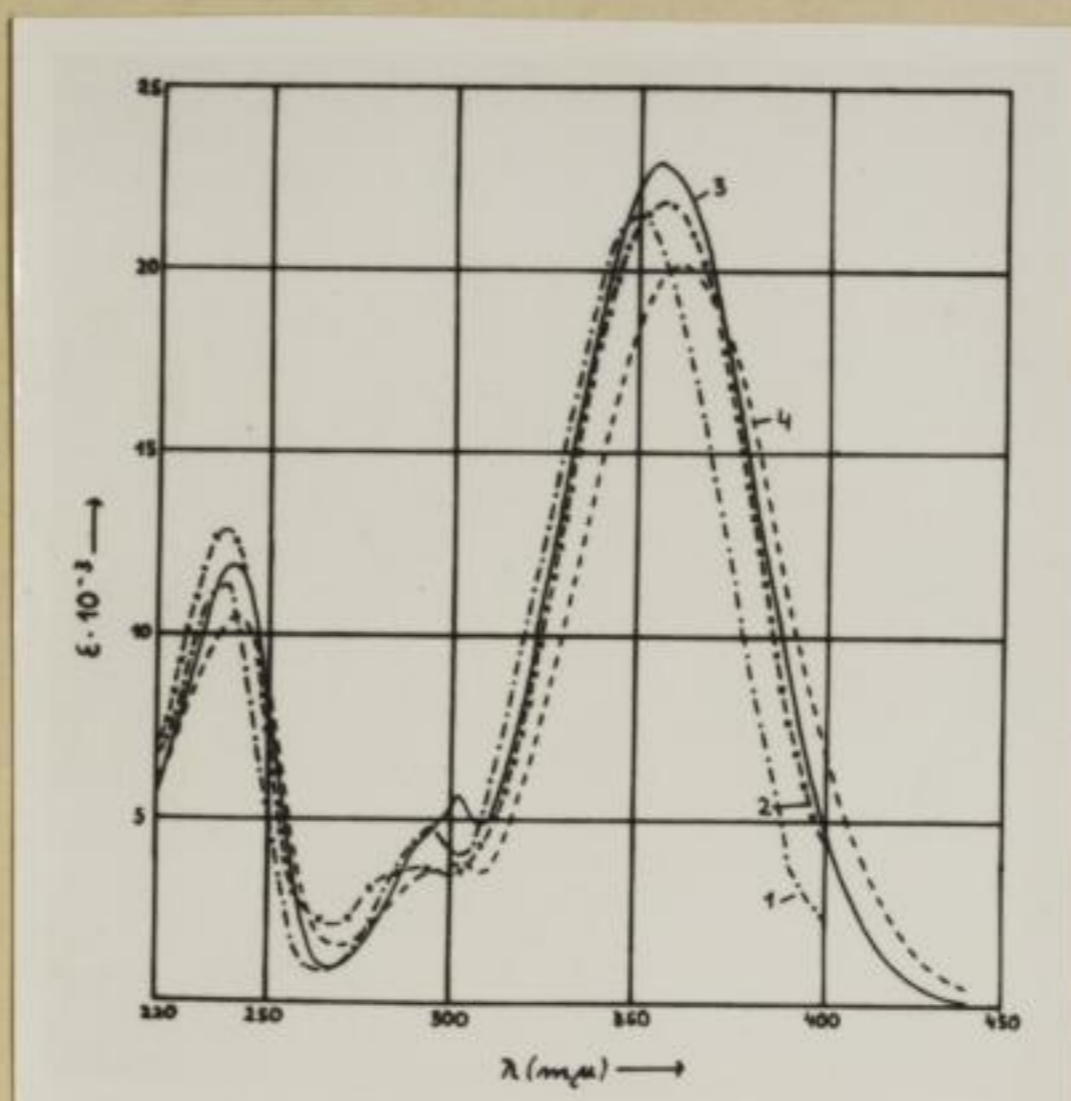


Abb. 2: Methylglyoxal-1-phenylhydrazon (1),
 D-Fructoson-1-phenylhydrazon (2),
 Methylglyoxal-1-[p-tolylhydrazon] (3),
 D-Fructoson-1-[p-tolylhydrazon] (4)

Tabelle 2

Verbindung	I		II		III	
	λ_{\max}	ϵ_{\max}	λ'_{\max}	ϵ'_{\max}	λ''_{\max}	ϵ''_{\max}
Methylglyoxal-1-phenylhydrazon	238	11400	297	4600	349	21500
D-Fructoson-1-phenylhydrazon	238	12900	290	3700	355	21900
Methylglyoxal-1-[p-tolylhydrazon]	240	11900	303	5700	354	22900
D-Fructoson-1-[p-tolylhydrazon]	241	10500	304	3800	361	20100

1	2	3	4	5	6
1000	1000	1000	1000	1000	1000
1000	1000	1000	1000	1000	1000
1000	1000	1000	1000	1000	1000
1000	1000	1000	1000	1000	1000
1000	1000	1000	1000	1000	1000
1000	1000	1000	1000	1000	1000
1000	1000	1000	1000	1000	1000
1000	1000	1000	1000	1000	1000
1000	1000	1000	1000	1000	1000
1000	1000	1000	1000	1000	1000

In Übereinstimmung mit den Vorstellungen über die Struktur der Osazone²⁸⁾ weisen die Spektren der p-Tolylhydrazone des D-Fructosons, D-Galaktosons und L-Sorbosons eine geringe Verschiebung aller Maxima ins langwellige Gebiet auf. Die p-Aminosulfonylgruppe im Phenylkern bewirkt dagegen eine geringe hypsochrome Verschiebung des II. und III. Maximums, während beim D-Fructoson-1-[p-biphenylylhydrazon] das Hauptmaximum erwartungsgemäß weiter im Sichtbaren liegt.

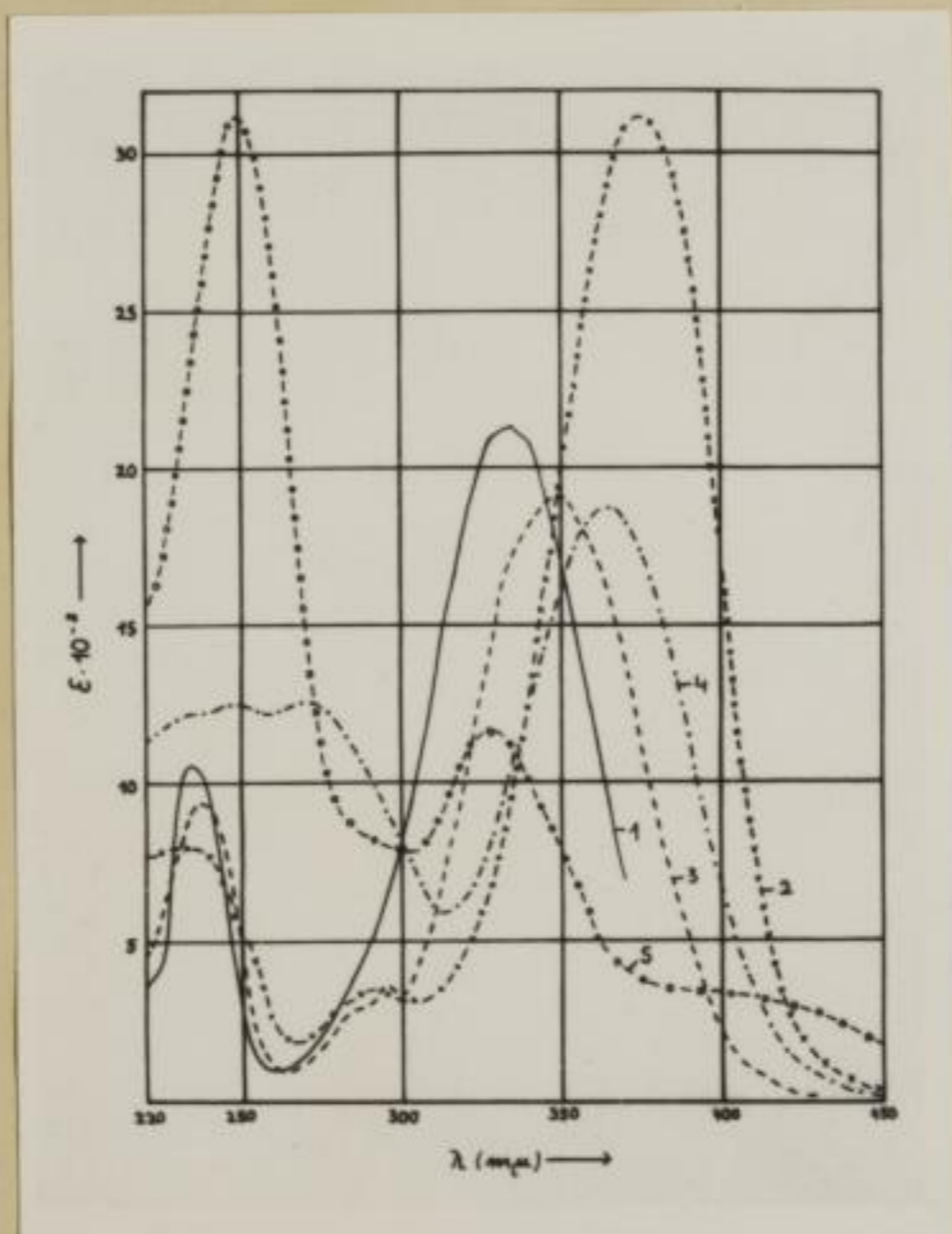


Abb. 3: Methylglyoxal-methylphenylhydrazon (1),
Methylglyoxal-[p-nitro-phenylhydrazon] (2),
Glyoxal-mono-phenylhydrazon (3),
Phenylglyoxal-1-phenylhydrazon (4),
Benzil-mono-methylphenylhydrazon (5)

Faint, illegible text at the top of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

In Abbildung 3 und Tabelle 3 sind die Spektren und Meßdaten weiterer Monohydrazone aliphatischer Dicarboxylverbindungen zusammengestellt, aus denen der Einfluß verschiedenartiger Substituenten hervorgeht. Auch diese Substanzen zeigen grundsätzlich Übereinstimmung mit den Osonhydrazonen der Zuckerreihe.

Tabelle 3

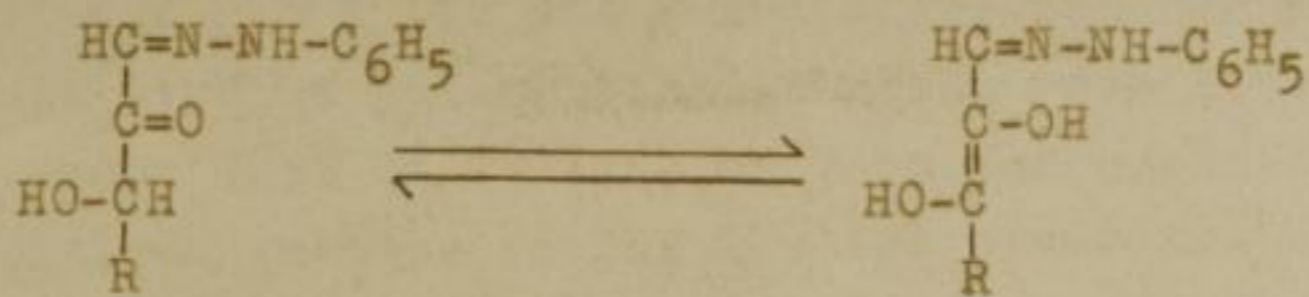
Verbindung	I		II		III	
	λ_{\max}	ϵ_{\max}	λ'_{\max}	ϵ'_{\max}	λ''_{\max}	ϵ''_{\max}
Methylglyoxal-methylphenylhydrazon	235	10800	-	-	335	21400
Methylglyoxal-[p-nitro-phenylhydrazon]	232-233	8040	292	3500	375	21400
Glyoxal-mono-phenylhydrazon	238	9600	297	3600	352	19000
Phenylglyoxal-1-phenylhydrazon	250	12600	270	12700	365	18900
Benzil-mono-methylphenylhydrazon	249	31100	-	-	329	11700

Weitaus schwieriger ist eine Deutung der Infrarotspektren (Abb. 4), weil bisher kein Vergleichsmaterial aus dieser neuerschlossenen Verbindungsklasse vorliegt. Dennoch läßt sich mit einem gewissen Vorbehalt aussagen, daß die Carbonylgruppe am C-Atom 2 der Zuckerkette nicht charakteristisch in Erscheinung tritt. Unter Umständen kann man eine teilweise Enolisierung im Sinne des Gleichgewichtes VII in Erwägung ziehen. Der experimentelle Beweis für diese Auffassung steht jedoch noch aus.

Tabelle I

Nr.	Jahr	Menge	Preis	Währung	Bemerkungen
1	1870	1000	1000	Mk.	...
2	1871	1000	1000	Mk.	...
3	1872	1000	1000	Mk.	...
4	1873	1000	1000	Mk.	...
5	1874	1000	1000	Mk.	...

...



VII

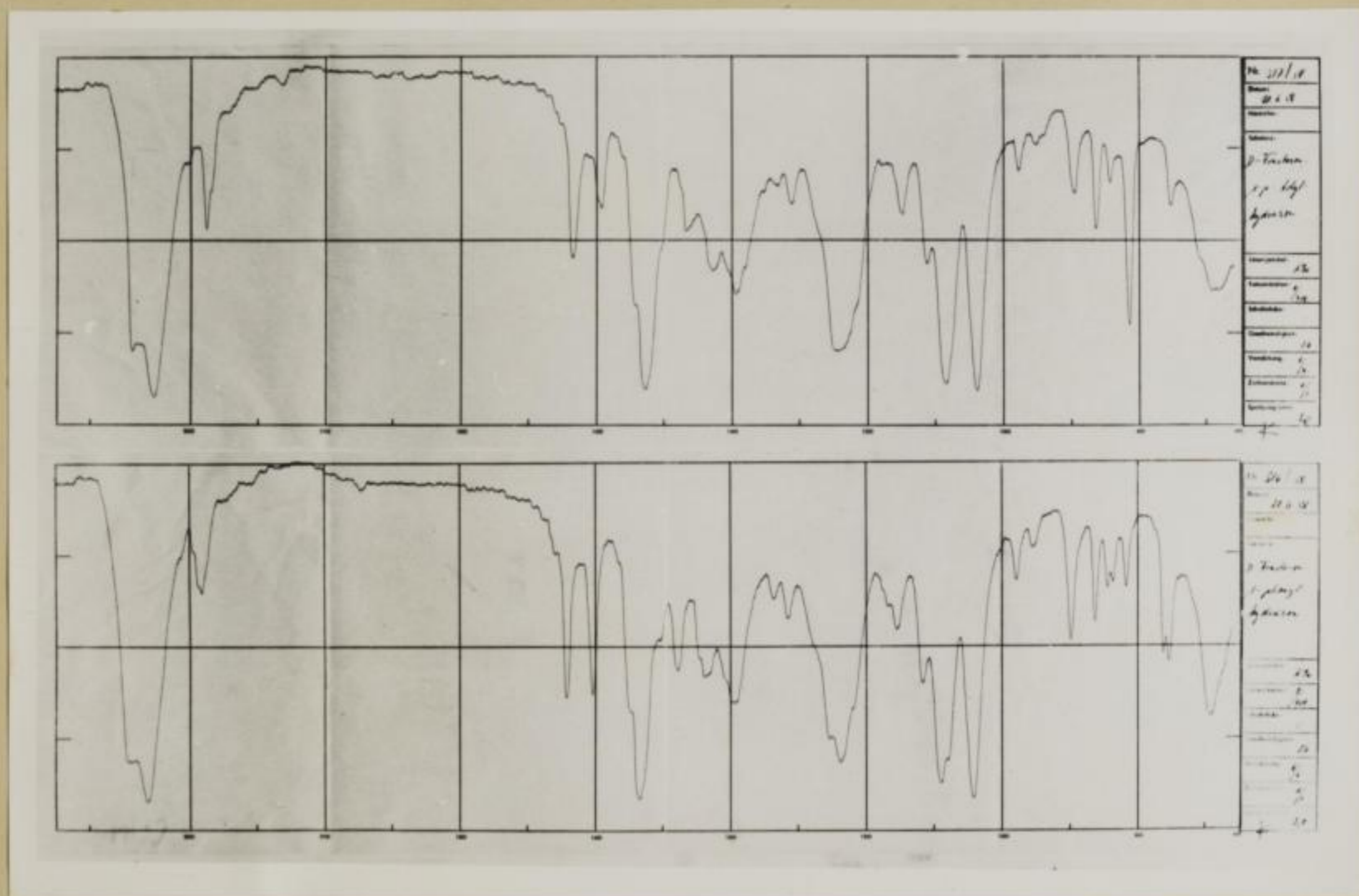


Abb. 4

3. Oson-formazane und Osazon-formazane

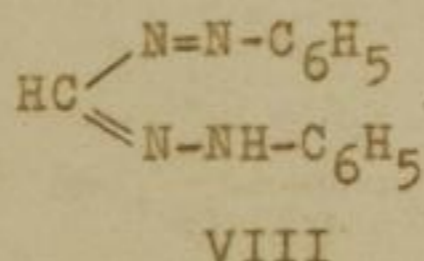
Im Jahre 1892 entdeckten H. v. P e c h m a n n ³⁹⁾
und unabhängig von ihm Eug. B a m b e r g e r und

³⁹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 3175 [1892].

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or title.

Main body of faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

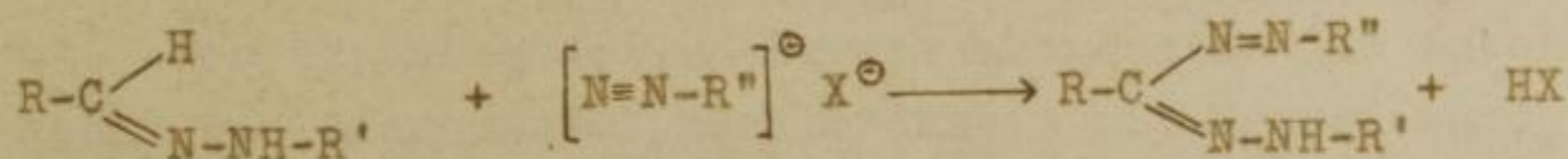
W h e e l r i g h t ⁴⁰⁾ die Farbstoffklasse der Formazane. Es handelt sich um gut kristallisierte, rote Substanzen, die in Wasser fast unlöslich, aber in den organischen Lösungsmitteln relativ leicht löslich sind. Das einfachste Formazan stellt der gelbe Formazylwasserstoff (VIII) ³⁹⁾ dar.



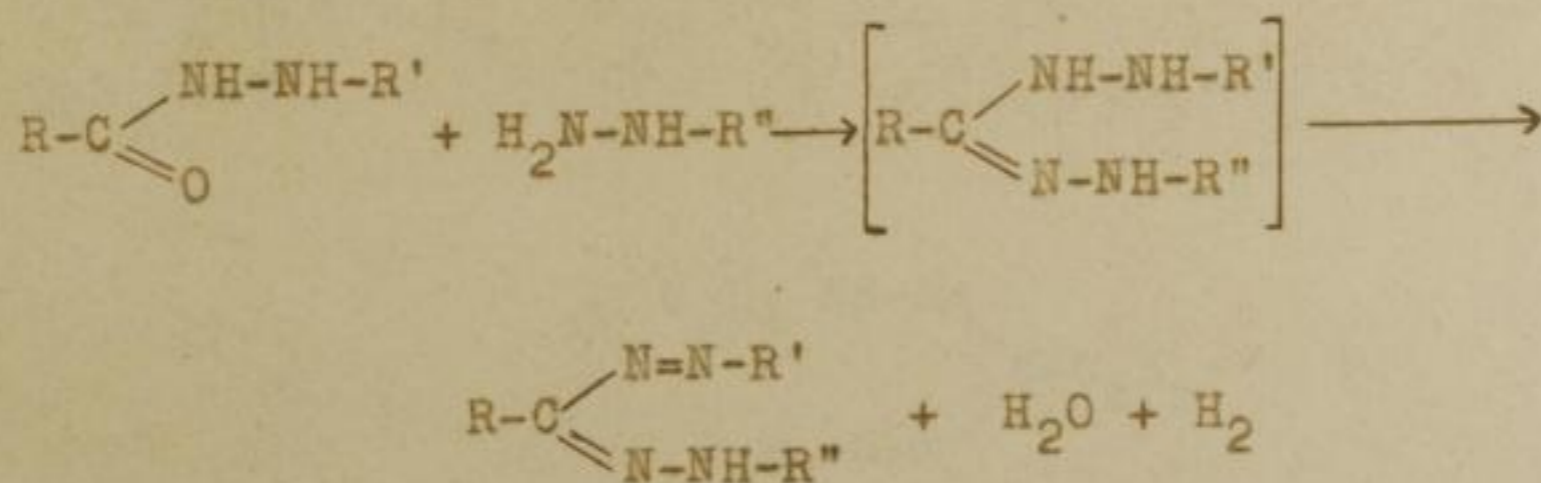
Wie aus dem Formelbild zu ersehen ist, besitzen diese Verbindungen gleichzeitig eine Hydrazon- und eine Azogruppierung im Molekül.

Für die Synthese von Formazylverbindungen werden im wesentlichen die von H. v. P e c h m a n n ⁴¹⁾ beschriebenen folgenden drei Darstellungsverfahren herangezogen.

1. Alkalische Kupplung von Aldehyd-phenylhydrazonen mit Diazoniumsalzen direkt zum Formazan.



2. Säurephenylhydrazide setzen sich mit Phenylhydrazin über die unbeständigen Hydrazidine zum Formazan um.



40) Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 3201 [1892].

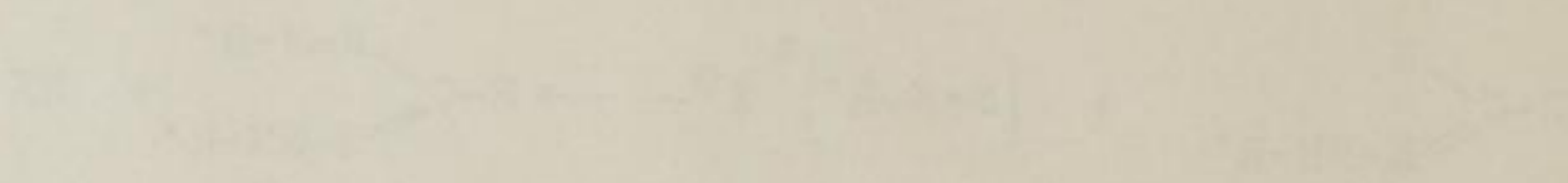
41) Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 320 [1894]; vgl. auch Eug. Bamberger, Liebigs Ann. Chem. 446, 260 [1925]; Eug. Bamberger u. G. Billeter, Helv. chim. Acta 14, 231 [1931]; F. R. Fichter u. E. SchlieB, Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 747 [1900]; W. Ried, Angew. Chemie 64, 391 [1952].

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or introductory paragraph.

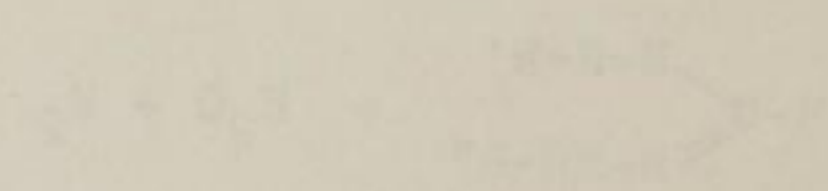
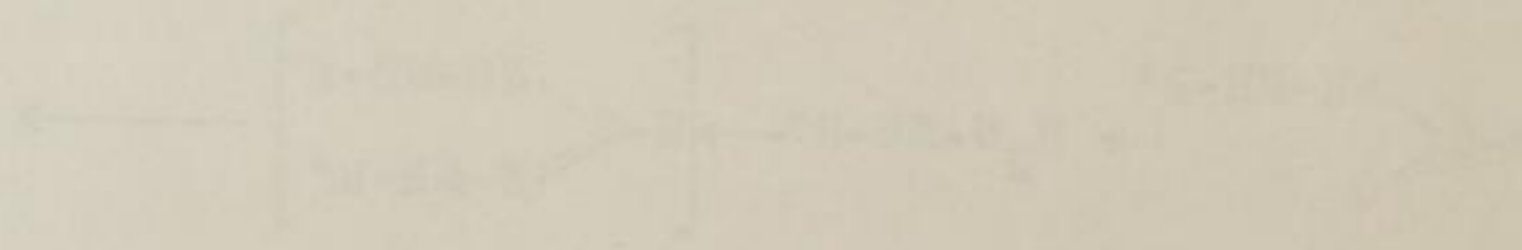
Handwritten text or a small diagram in the center of the page, possibly a signature or a specific note.

Second block of faint, illegible text below the central section.

Third block of faint, illegible text, continuing the document's content.

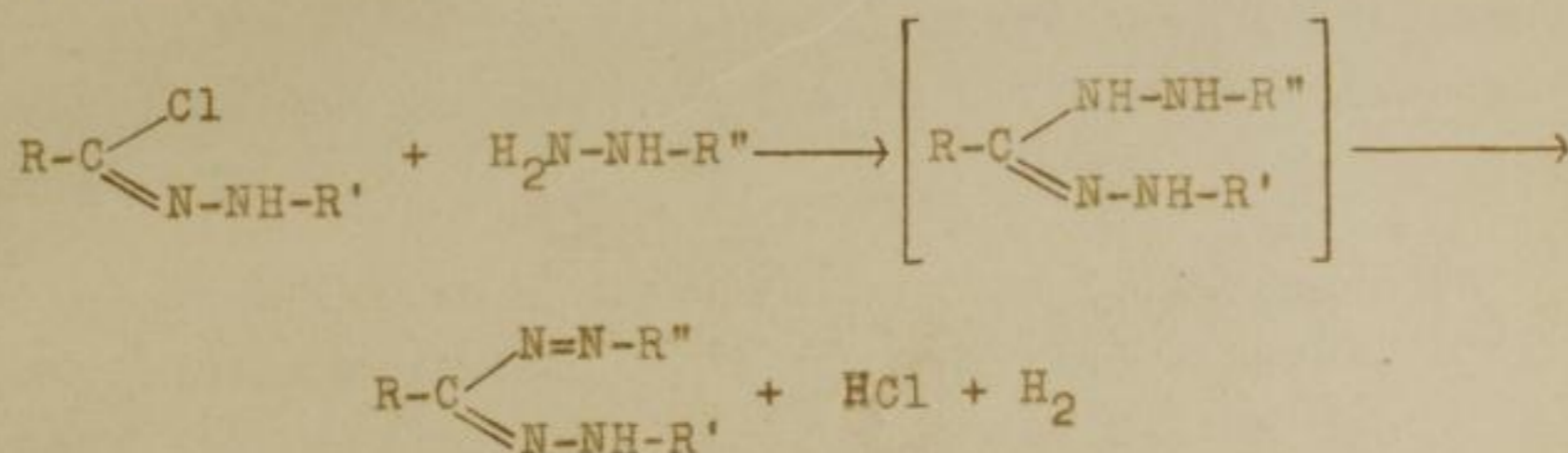


Text block following the diagram, containing faint, illegible characters.

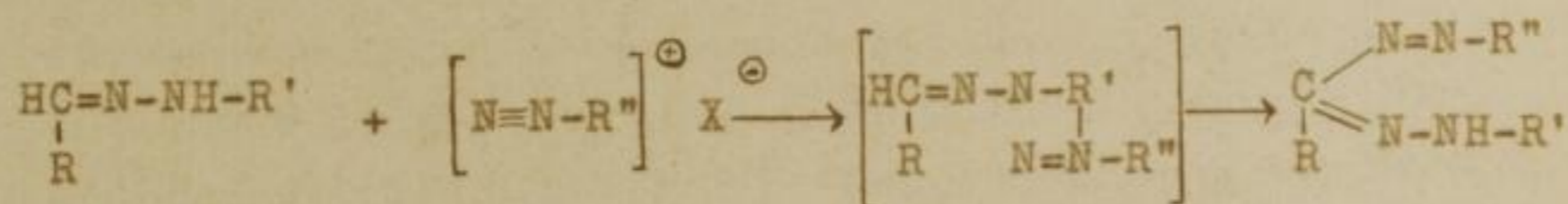


Final block of faint, illegible text at the bottom of the page, possibly a conclusion or footer.

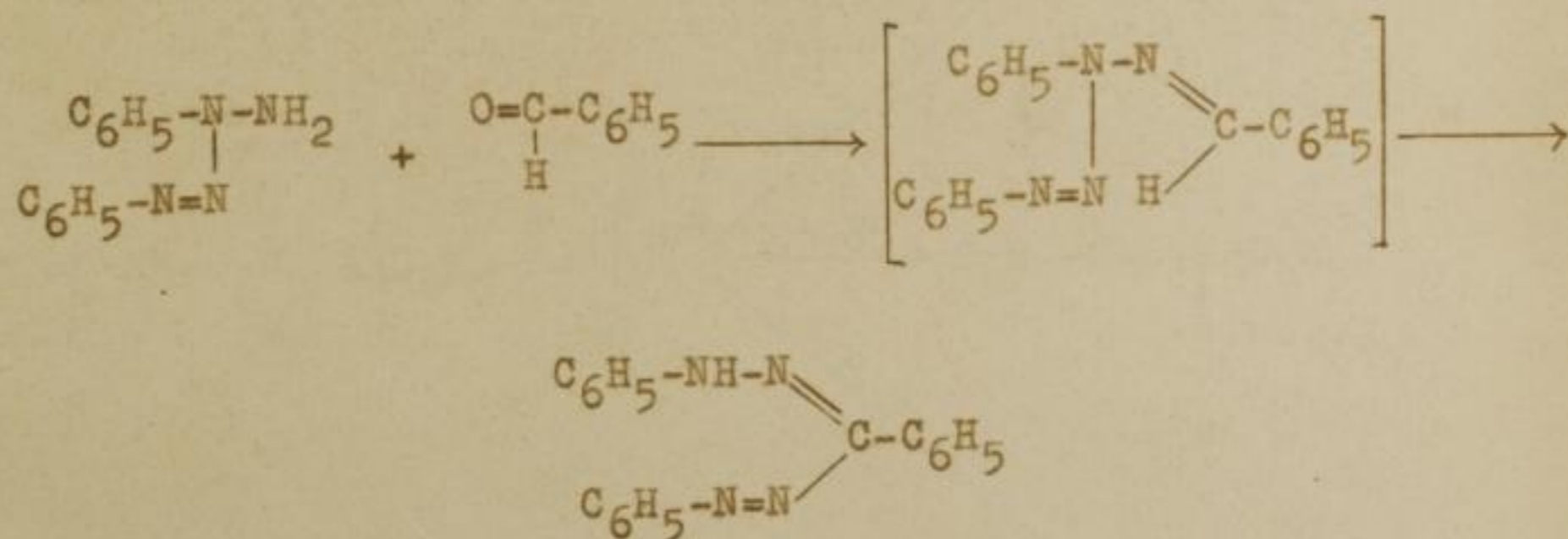
3. Phenylhydrazidchloride bilden mit Phenylhydrazin ebenfalls über die unbeständige Stufe der Hydrazidine Formazane.



Der Reaktionsmechanismus der Formazanbildung wurde von M. B u s c h und Mitarbb. ⁴²⁾ aufgeklärt. Sie fanden, daß die Reaktion am Imino-wasserstoff des Hydrazons einsetzt unter Bildung einer unbeständigen Zwischenstufe, dem Tetrazen, das sich jedoch rasch in die stabile Form des Formazans umlagert.



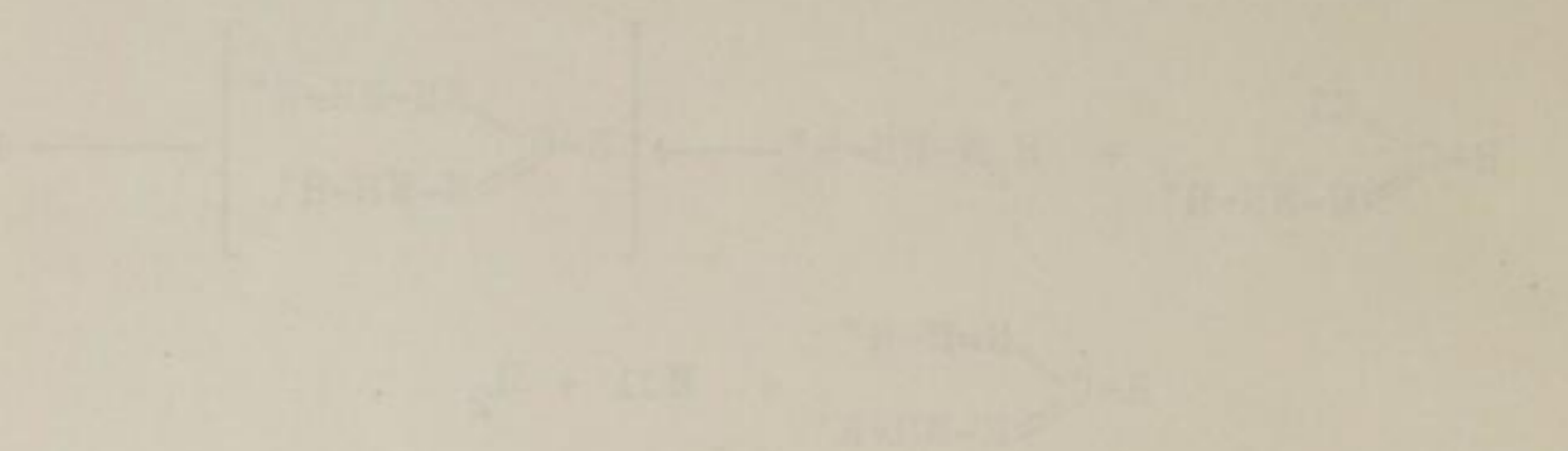
Den experimentellen Beweis erbrachten die Autoren, indem sie Diazobenzolphenylhydrazid mit Benzaldehyd zum Triphenyl-formazan umsetzten.



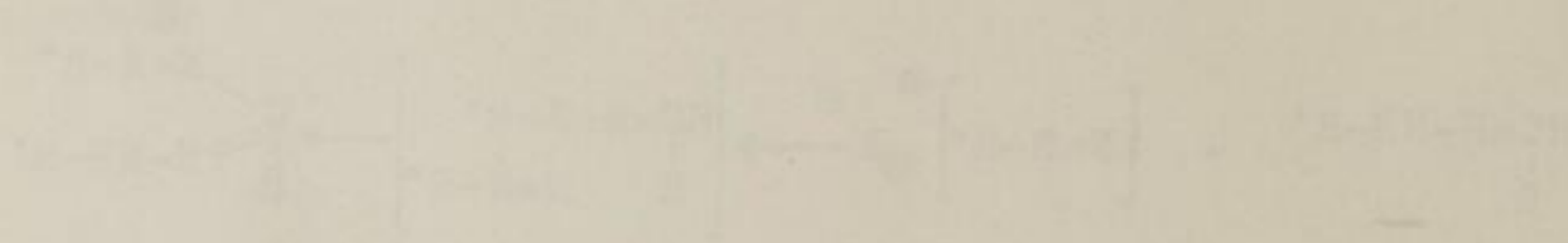
Ein weiterer Beweis für den aufgezeigten Reaktionsmechanismus der Formazanreaktion ist in der Tatsache zu

42) M. B u s c h u. H. P f e i f f e r, Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 1162 [1926]; M. B u s c h u. R. S c h m i d ebenda 63, 1950 [1930].

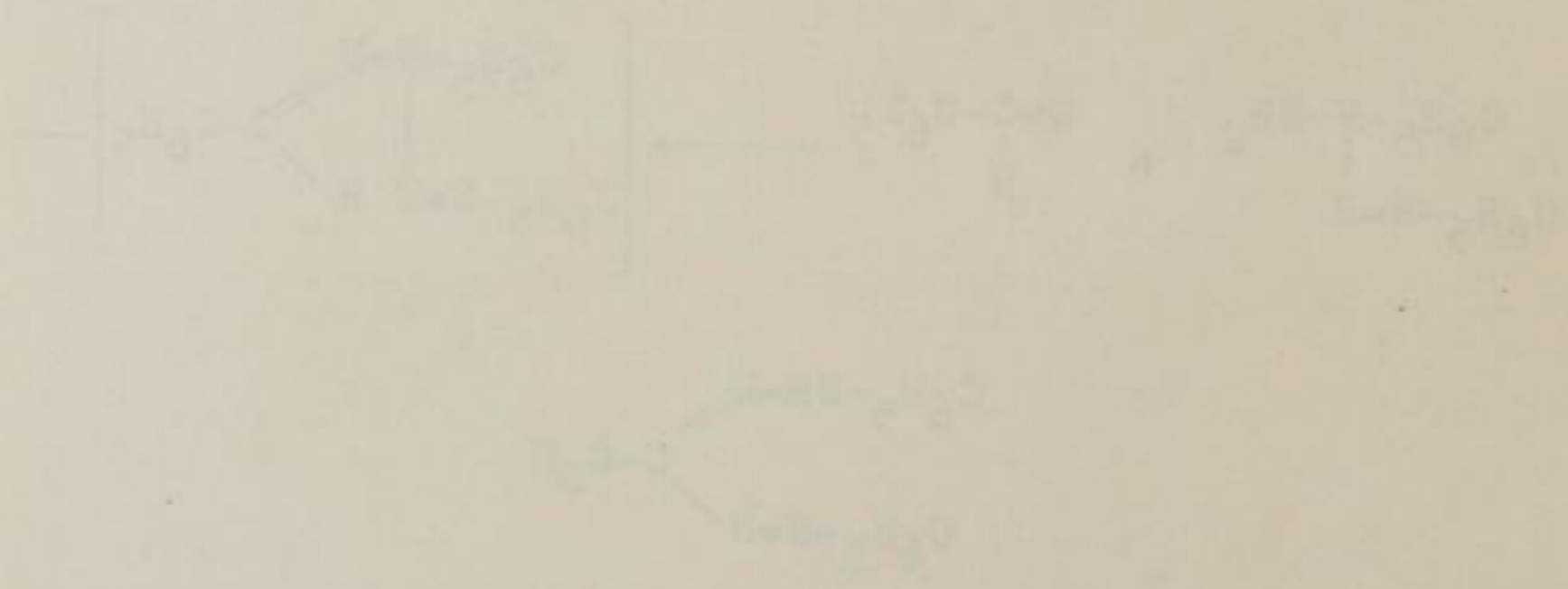
Faint text at the top of the page, possibly a title or header.



Faint text block in the middle of the page, likely a paragraph of text.



Faint text block below the second diagram, likely a paragraph of text.



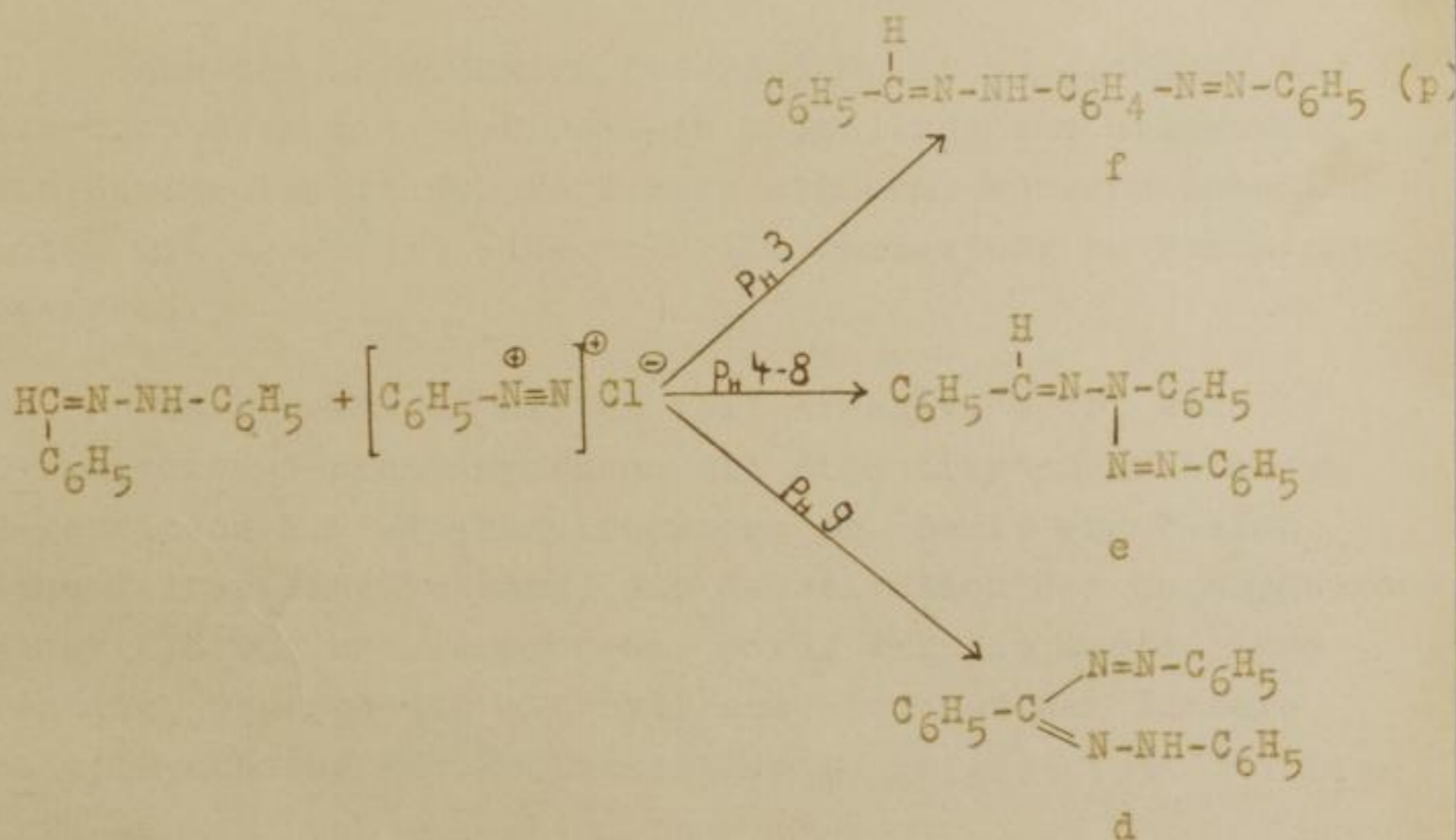
Faint text block at the bottom of the page, likely a paragraph of text.

Faint text at the very bottom of the page, possibly a footer or reference.

erblicken, daß sekundäre Hydrazone mit Diazoniumsalzen⁴²⁾ nicht zu Formazanen kuppeln und N-acetylierte Hydrazone nur in Gegenwart von viel Alkali dazu geeignet sind. Unter dem Einfluß des starken Alkalis wird der Acetylrest zuerst verseift, so daß das freie Hydrazon weitere Umsetzungen eingehen kann.

Außerdem ist in einigen Fällen die Isolierung des Diazohydrazons geglückt. M. B u s c h und Mitarbb.⁴²⁾ zeigten, daß dies möglich wird, wenn das C-Atom des Hydrazons einen Alkylrest als Substituenten trägt, während bei C-arylsubstituierten Verbindungen spontane Umlagerung zum Formazan erfolgt.

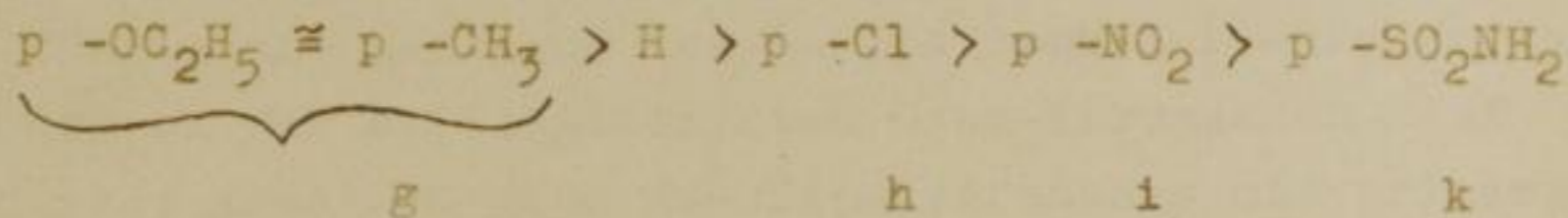
In anderen Arbeitskreisen wurde der Einfluß des p_{H} -Wertes der Reaktionslösung bei der Formazanbildung untersucht. So stellten H. H a u p t m a n n und Mitarbb.⁴³⁾ fest, daß Benzaldehyd-phenylhydrazone mit Benzoldiazoniumsalzen in Abhängigkeit vom p_{H} -Wert des Reaktionsmediums unter Bildung von Formazanen (d), Tetrazenen (e) oder Benzaldehyd-[p-benzolazo]-phenylhydrazonen (f) reagieren.



43) H. H a u p t m a n n u. A. C. de M. P é r i s s é , Chem. Ber. 89, 1081 [1956]; Experientia [Basel] 10, 60 [1954].

Bergakademie
- Bücherei -
Freiberg i. Sa.

Die Tetrazene lagern sich relativ schnell in die Formazane um, wobei der Substituent in p-Stellung des Benzolringes des Benzaldehyd-phenylhydrazons eine wesentliche Rolle spielt. Substituenten in o-Stellung verhindern eine Kupplung mit Diazoniumsalzen ⁴⁴⁾ gänzlich. Die Beständigkeit der im Hydrazin-benzolkern substituierten Tetrazene nimmt in folgender Reihenfolge ab:



Hydrazone, die die unter g angeführten Substituenten im Benzolring enthalten, geben gelbe Tetrazene, die tagelang im Eisschrank haltbar sind und beim Schmelzpunkt augenblicklich in Formazane übergehen; bei Verbindungen mit Halogen als Substituent fällt ein gelber Niederschlag aus, der sehr unbeständig ist; p-nitro-substituierte Hydrazone weisen zunächst eine gelbe Färbung auf, die im Laufe der Reaktion nach Rot umschlägt und bei Anwesenheit einer Aminosulfonylgruppe in p-Stellung des Benzolringes beobachtet man nur eine flüchtige Gelbfärbung.

Aus den angeführten Beispielen ist zu ersehen, daß Substituenten mit -E-Effekt in p-Stellung zum Stickstoff die Beständigkeit der Tetrazene erhöhen, während Substituenten mit +E-Effekt eine schnelle Umlagerung zu Formazanen bewirken.

Wie bereits im ersten Teil erwähnt, setzt sich D-Fructoson-1-phenylhydrazon mit diazotiertem Anilin zum D-Fructoson-N.N'-diphenylformazan um. Damit ergab sich eine weitere Möglichkeit, die Konstitution der Osonhydrazone einer Klärung näherzubringen. Dafür war die Beobachtung wichtig, daß nur die aldehydische Struktur der Zuckerphenylhydrazone zur Formazanbildung geeignet ist ⁴⁵⁾. Die

44) G. Z e m p l é n , L. M e s t e r , A. M e s s m e r
u. A. M a j o r , Acta chim. Acad. Sci. hung. 7, 455
[1955].

45) G. Z e m p l é n u. L. M e s t e r , Acta chim. Acad.
Sci. hung. 2, 9 [1952].

Die ...
...
...
...
...
...
...



...
...
...
...
...
...
...
...
...
...
...

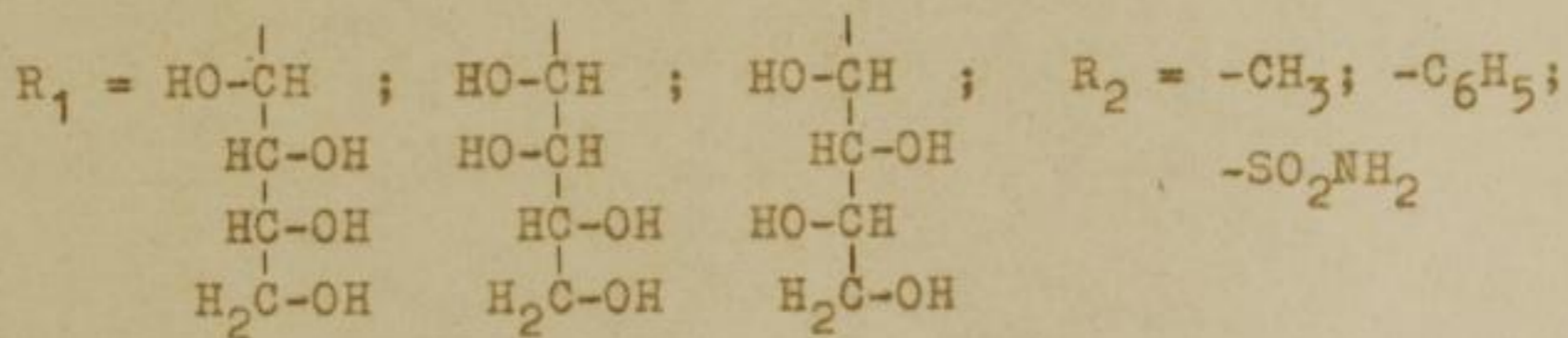
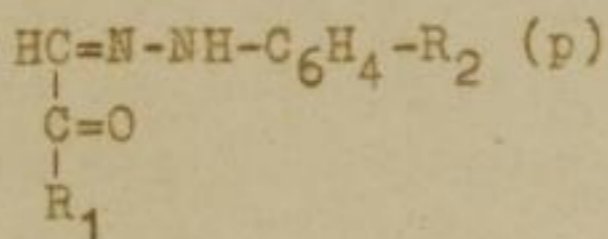
...
...
...
...
...
...
...

...
...
...
...
...
...
...
...
...
...
...

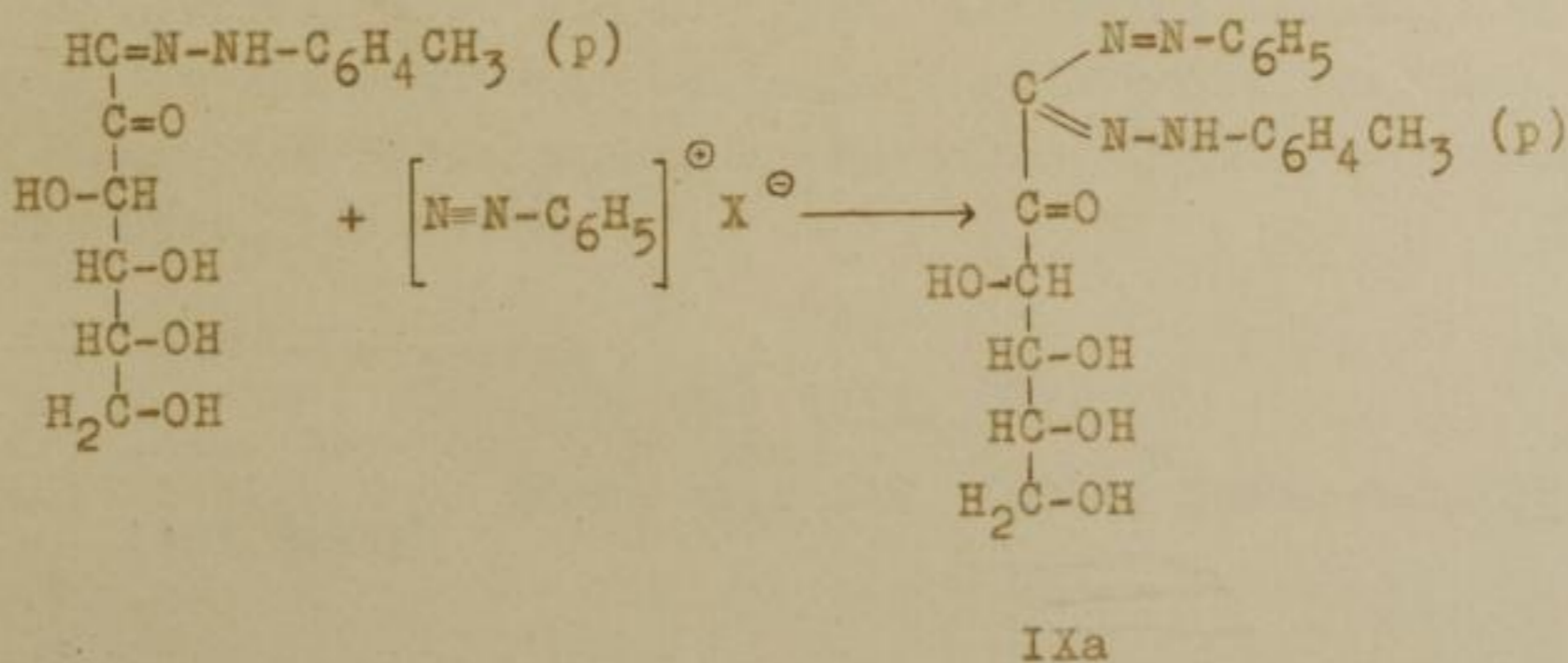
...
...
...
...
...
...
...

Bildung der Oson-formazane bestätigt deshalb die Ergebnisse der UV-Spektroskopie, wonach die Osonhydrazone als offenkettige Verbindungen aufzufassen sind, und sie unterstreicht den Befund, daß der Hydrazinrest am C-Atom 1 der Zuckerkette haftet.

Die Umsetzung aller im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen primären Osonhydrazone mit Benzoldiazoniumsalzen führte mit Ausnahme des D-Fructoson-1-[p-biphenylylhydrazons] zu gut kristallisierten Oson-formazanen. Auf Grund dieser Reaktion wird den Osonhydrazonen mit primären Hydrazinen folgende Konstitution zugeordnet.



Bei der Einwirkung von diazotiertem Anilin auf D-Fructoson-1-[p-tolyldiazon] in Pyridin/Alkohol bei -5° erhält man das in roten Nadeln kristallisierende D-Fructoson-N-phenyl-N'-[p-tolyl]-formazan (IXa) vom Schmp. 187° (Zers.). Mit Salzsäure tritt eine rot-violette Färbung auf.



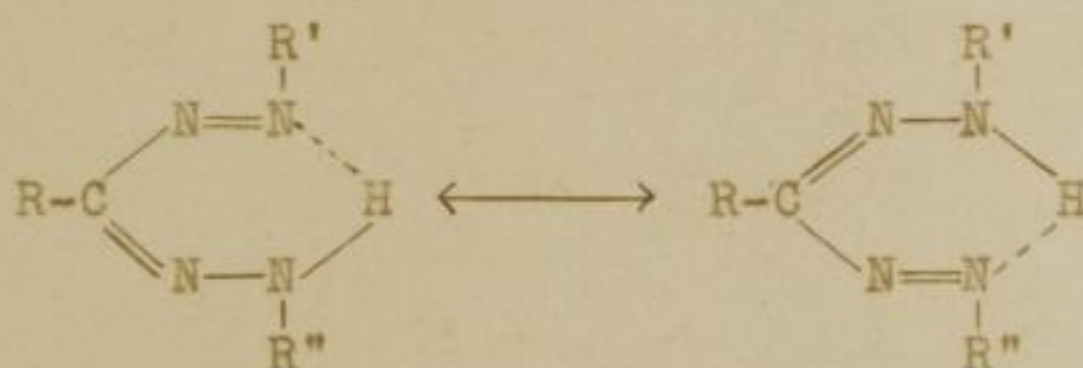
Faint, illegible text at the top of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

Second section of faint, illegible text in the middle of the page.

Third section of faint, illegible text at the bottom of the page.

Zu der gleichen Verbindung gelangt man, wenn D-Fructoson-1-phenylhydrazon mit diazotiertem p-Toluidin gekuppelt wird.

Bereits H. v. P e c h m a n n und später L. H u n - t e r und C. B. R o b e r t s ⁴⁶⁾ wiesen darauf hin, daß Formazane, bei denen R' von R'' verschieden ist, stets nur in einer Form vorkommen. Für dieses Verhalten geben I. H a u s s e r , D. J e r c h e l und R. K u h n ⁴⁷⁾ folgende Erklärung. Sie nehmen an, daß das Wasserstoffatom am Formazylrest nicht nur einem Stickstoff zugeordnet werden kann, sondern daß zwischen beiden Stickstoffatomen eine Wasserstoffbrücke unter Bildung eines Chelatrings entsteht. Aus den experimentellen Befunden zogen sie den Schluß, daß bei den Formazanen die Frage nach der Lokalisation der Doppelbindungen keine Rolle mehr spielt.



Eine gewisse Parallele zu den Formazanen bilden die von G. H e n s e k e und H. J. B i n t e ⁴⁸⁾ beschriebenen Ketazin-bis-hydrazonsalze, bei denen das farbgebende Wasserstoffatom ebenfalls nicht einem bestimmten Stickstoffatom zugeordnet werden kann. Diese formale Übereinstimmung kommt rein äußerlich in der durchweg roten bis dunkelroten Farbe zum Ausdruck. Allerdings handelt es sich bei den Formazanen um neutrale Verbindungen, bei den Ketazin-bis-hydrazonsalzen dagegen um ionare Substanzen mit Ladungsresonanz.

46) J. chem. Soc. [London] 1941, 820.

47) Chem. Ber. 82, 515 [1949].

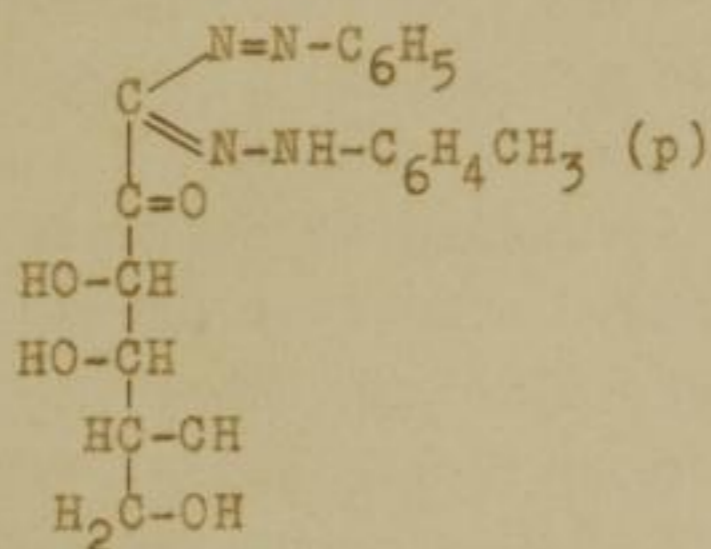
48) Liebigs Ann. Chem. 612, 205 [1958]; Chem. Ber. 88, 1167 [1955].

Faint, illegible text at the top of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

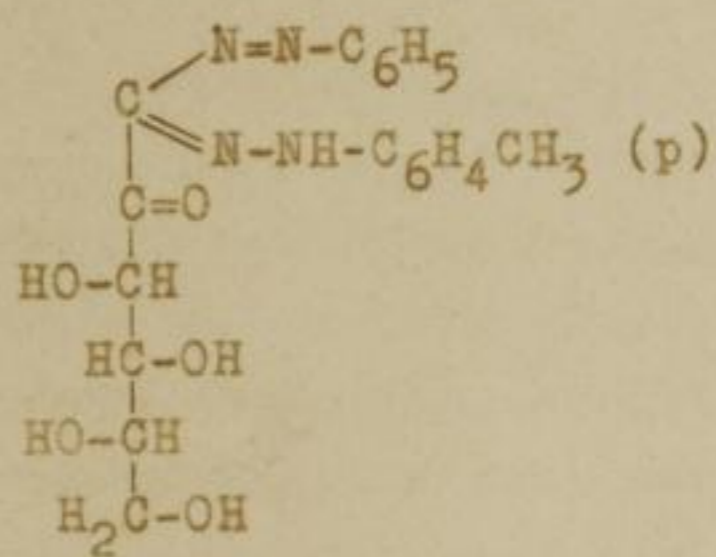


Faint, illegible text at the bottom of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

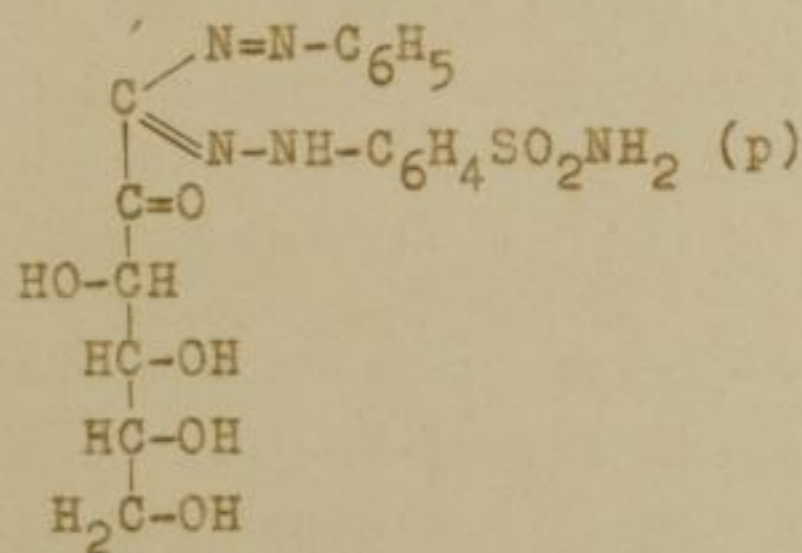
Aus dem D-Galaktoson-1-[p-tolyldiazon] gewinnt man durch Kupplung mit diazotiertem Anilin das D-Galaktoson-N-phenyl-N'-[p-tolyl]-formazan (IXb), das aus n-Butanol und anschließend aus 96proz. Äthanol umkristallisiert, in hellroten Nadeln anfällt und bei 145° (Zers.) schmilzt. Unter analogen Bedingungen resultiert aus dem L-Sorboson-1-[p-tolyldiazon] das ebenfalls in hellroten Nadeln kristallisierende L-Sorboson-N-phenyl-N'-[p-tolyl]-formazan (IXc) vom Schmp. 124° (Zers.), während das in rotbraunen Nadeln anfallende D-Fructoson-N-phenyl-N'-[p-aminosulfonyl-phenyl]-formazan (X) bei 197° (Zers.) schmilzt.



IXb



IXc



X

In alkalischer oder Pyridinlösung werden bei der Kupplung von Benzoldiazoniumsalzen mit substituierten Benzaldehyd-phenylhydrazonen immer die entsprechenden Formazane erhalten. Da sämtliche hier angeführten Um-

Faint, illegible text at the top of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

Second section of faint, illegible text in the middle of the page.

Third section of faint, illegible text in the lower middle of the page.

Final section of faint, illegible text at the bottom of the page.

setzungen in Pyridin/Äthanol bei Gegenwart von Natriumacetat durchgeführt wurden, wird in Übereinstimmung mit den Befunden von D. J e r c h e l und H. F i s c h e r ³⁵⁾ keine Tetrazenbildung beobachtet. Außerdem weiß man bisher nicht, in welcher Weise die Base im alkalischen Medium in die Reaktion eingreift. Daß aber in alkalischer Lösung ebenfalls eine Tetrazenbildung möglich ist, zeigt die Bildung von [benzol-diazo-phenylhydrazon]-methansulfonsaurem Kalium aus phenylhydrazono-methan-disulfonsaurem Kalium und Benzoldiazoniumchlorid in wäßriger Kalilauge ⁴⁹⁾.

Der erstmals von A. W. N i n e h a m ⁵⁰⁾ beschriebene und von H. H a u p t m a n n und Mitarbb. ⁴³⁾ bestätigte Befund, daß Phenylhydrazone mit elektronenanziehenden Gruppen in p-Stellung des Phenylhydrazinkernes die Ausbeute an Formazan verringern, konnte bei den Umsetzungen an Osonhydrazonen ebenfalls beobachtet werden. Während z. B. die Umsetzungen der Oson-p-tolylhydrazone zu Formazanen mit 42 - 45proz. Ausbeute verlaufen, erhält man aus D-Fructoson-1-[p-aminosulfonyl-phenylhydrazon] nur 26% der Theorie. Kuppelt man aber D-Fructoson-1-[p-tolylhydrazon] und D-Galaktoson-1-[p-tolylhydrazon], Verbindungen also, die Substituenten mit einem -E-Effekt enthalten, mit diazotiertem p-Toluidin zu den entsprechenden Formazanen, so werden über 60% der Ausbeute erreicht. Dieses Ergebnis läßt darauf schließen, daß der Substituent in p-Stellung des Benzoldiazoniumsalzes ebenfalls einen Einfluß auf die zu erzielende Ausbeute ausübt.

Das D-Fructoson-N.N'-di-[p-tolyl]-formazan (XIa) und das D-Galaktoson-N.N'-di-[p-tolyl]-formazan (XIb) kristallisieren in hellroten Nadeln vom Schmp. 182° bzw. 192° (Zers.).

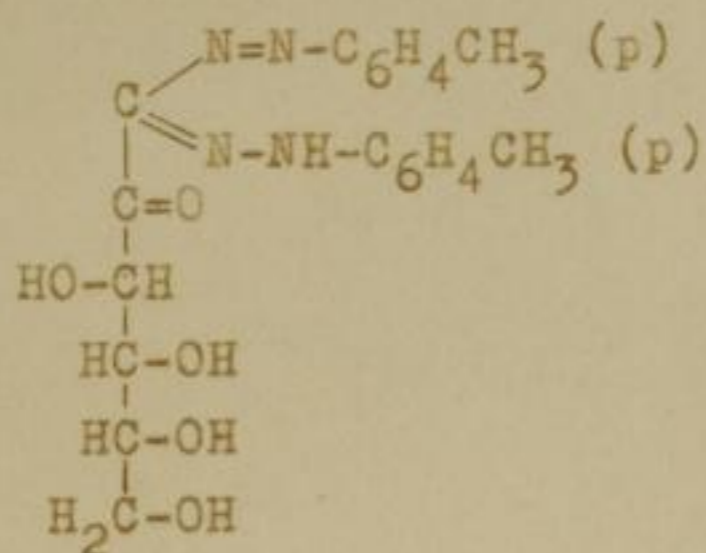
49) H. v. P e c h m a n n, Ber. dtsh. chem. Ges. 29, 2161 [1896].

50) Chem. Reviews 55, 355 [1955].

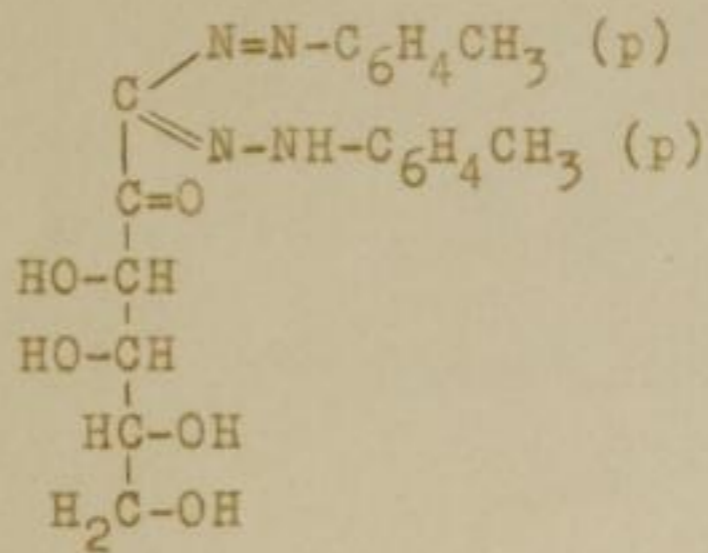
Faint, illegible text at the top of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

Main body of faint, illegible text, appearing as bleed-through from the reverse side of the page.

Bottom section of faint, illegible text, also appearing as bleed-through from the reverse side.

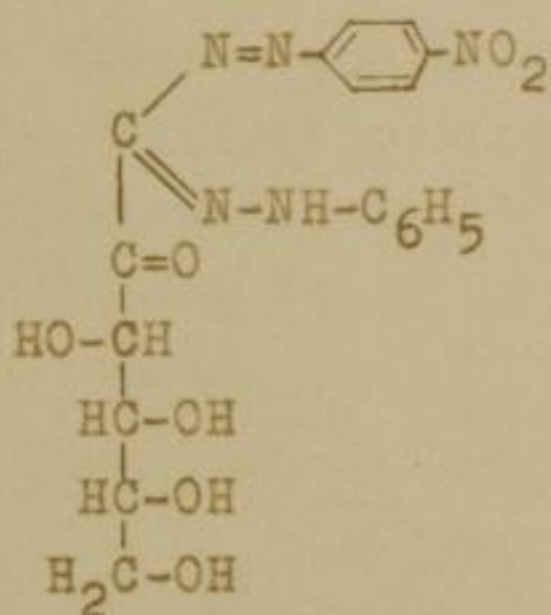


XIa

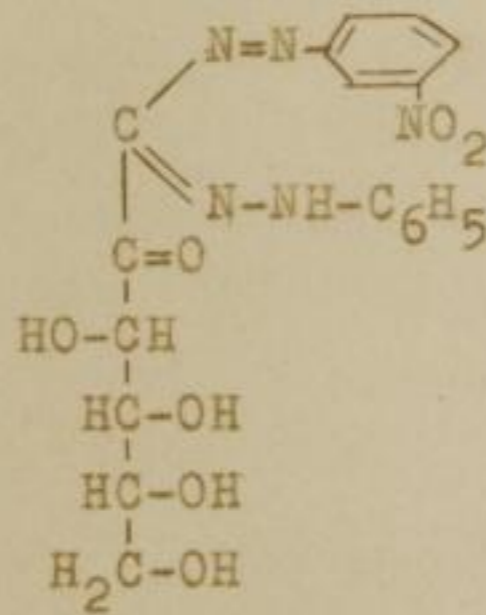


XIb

Um den Einfluß anderer Substituenten auf die Farbe, Löslichkeit und Ausbeute zu prüfen, wurden Oson-formazane durch Kupplung von diazotiertem p-, m- und o-Nitranilin mit D-Fructoson-1-phenylhydrazon dargestellt. Das bei der Umsetzung von diazotiertem p-Nitranilin mit D-Fructoson-1-phenylhydrazon erhaltene D-Fructoson-N-[p-nitro-phenyl]-N'-phenylformazan (XII) kristallisiert aus Aceton in roten, lanzettartigen Kristallen, die bei 192° (Zers.) schmelzen. D-Fructoson-N-[m-nitro-phenyl]-N'-phenylformazan (XIII) wurde jedoch nur als amorphes, rotes Produkt vom Schmp. 163° (Zers.) erhalten.



XII



XIII

Durch Kupplung von diazotiertem o-Nitranilin mit D-Fructoson-1-phenylhydrazon gewinnt man das D-Fructoson-N-[o-nitro-phenyl]-N'-phenylformazan (XIV) in roten Stäbchen vom Schmp. 195° (Zers.), während sich mit D-Fructoson-1-[p-tolylhydrazon] das D-Fructoson-N-[o-nitro-phenyl]-N'-[p-tolyl]-formazan (XV) bildet, das aus n-Butanol in

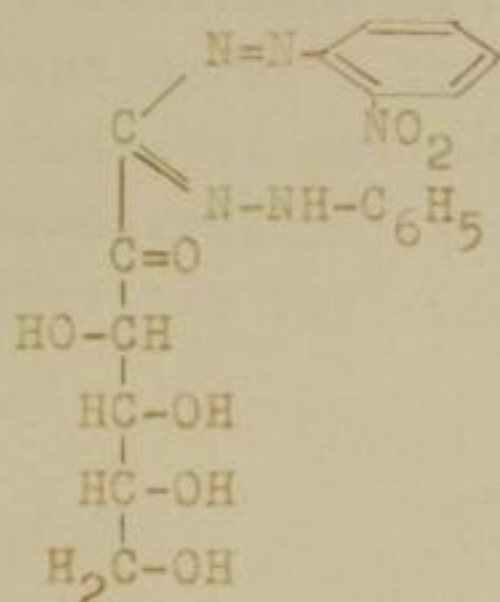
10-02
 10-01
 10-03
 10-04
 10-05
 10-06
 10-07
 10-08
 10-09
 10-10
 10-11
 10-12
 10-13
 10-14
 10-15
 10-16
 10-17
 10-18
 10-19
 10-20
 10-21
 10-22
 10-23
 10-24
 10-25
 10-26
 10-27
 10-28
 10-29
 10-30
 10-31
 11-01
 11-02
 11-03
 11-04
 11-05
 11-06
 11-07
 11-08
 11-09
 11-10
 11-11
 11-12
 11-13
 11-14
 11-15
 11-16
 11-17
 11-18
 11-19
 11-20
 11-21
 11-22
 11-23
 11-24
 11-25
 11-26
 11-27
 11-28
 11-29
 11-30
 12-01
 12-02
 12-03
 12-04
 12-05
 12-06
 12-07
 12-08
 12-09
 12-10
 12-11
 12-12
 12-13
 12-14
 12-15
 12-16
 12-17
 12-18
 12-19
 12-20
 12-21
 12-22
 12-23
 12-24
 12-25
 12-26
 12-27
 12-28
 12-29
 12-30
 12-31

10-02
 10-01
 10-03
 10-04
 10-05
 10-06
 10-07
 10-08
 10-09
 10-10
 10-11
 10-12
 10-13
 10-14
 10-15
 10-16
 10-17
 10-18
 10-19
 10-20
 10-21
 10-22
 10-23
 10-24
 10-25
 10-26
 10-27
 10-28
 10-29
 10-30
 10-31
 11-01
 11-02
 11-03
 11-04
 11-05
 11-06
 11-07
 11-08
 11-09
 11-10
 11-11
 11-12
 11-13
 11-14
 11-15
 11-16
 11-17
 11-18
 11-19
 11-20
 11-21
 11-22
 11-23
 11-24
 11-25
 11-26
 11-27
 11-28
 11-29
 11-30
 12-01
 12-02
 12-03
 12-04
 12-05
 12-06
 12-07
 12-08
 12-09
 12-10
 12-11
 12-12
 12-13
 12-14
 12-15
 12-16
 12-17
 12-18
 12-19
 12-20
 12-21
 12-22
 12-23
 12-24
 12-25
 12-26
 12-27
 12-28
 12-29
 12-30
 12-31

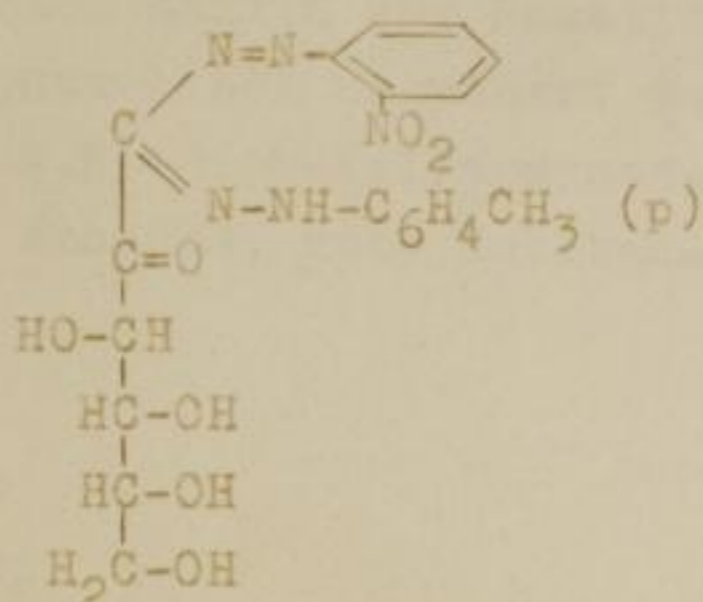
10-02
 10-01
 10-03
 10-04
 10-05
 10-06
 10-07
 10-08
 10-09
 10-10
 10-11
 10-12
 10-13
 10-14
 10-15
 10-16
 10-17
 10-18
 10-19
 10-20
 10-21
 10-22
 10-23
 10-24
 10-25
 10-26
 10-27
 10-28
 10-29
 10-30
 10-31
 11-01
 11-02
 11-03
 11-04
 11-05
 11-06
 11-07
 11-08
 11-09
 11-10
 11-11
 11-12
 11-13
 11-14
 11-15
 11-16
 11-17
 11-18
 11-19
 11-20
 11-21
 11-22
 11-23
 11-24
 11-25
 11-26
 11-27
 11-28
 11-29
 11-30
 12-01
 12-02
 12-03
 12-04
 12-05
 12-06
 12-07
 12-08
 12-09
 12-10
 12-11
 12-12
 12-13
 12-14
 12-15
 12-16
 12-17
 12-18
 12-19
 12-20
 12-21
 12-22
 12-23
 12-24
 12-25
 12-26
 12-27
 12-28
 12-29
 12-30
 12-31

10-02
 10-01
 10-03
 10-04
 10-05
 10-06
 10-07
 10-08
 10-09
 10-10
 10-11
 10-12
 10-13
 10-14
 10-15
 10-16
 10-17
 10-18
 10-19
 10-20
 10-21
 10-22
 10-23
 10-24
 10-25
 10-26
 10-27
 10-28
 10-29
 10-30
 10-31
 11-01
 11-02
 11-03
 11-04
 11-05
 11-06
 11-07
 11-08
 11-09
 11-10
 11-11
 11-12
 11-13
 11-14
 11-15
 11-16
 11-17
 11-18
 11-19
 11-20
 11-21
 11-22
 11-23
 11-24
 11-25
 11-26
 11-27
 11-28
 11-29
 11-30
 12-01
 12-02
 12-03
 12-04
 12-05
 12-06
 12-07
 12-08
 12-09
 12-10
 12-11
 12-12
 12-13
 12-14
 12-15
 12-16
 12-17
 12-18
 12-19
 12-20
 12-21
 12-22
 12-23
 12-24
 12-25
 12-26
 12-27
 12-28
 12-29
 12-30
 12-31

roten Nadeln kristallisiert und bei 200° (Zers.) schmilzt.



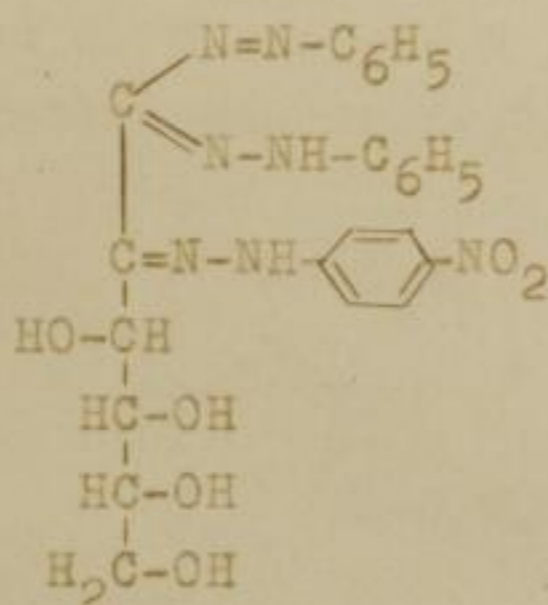
XIV



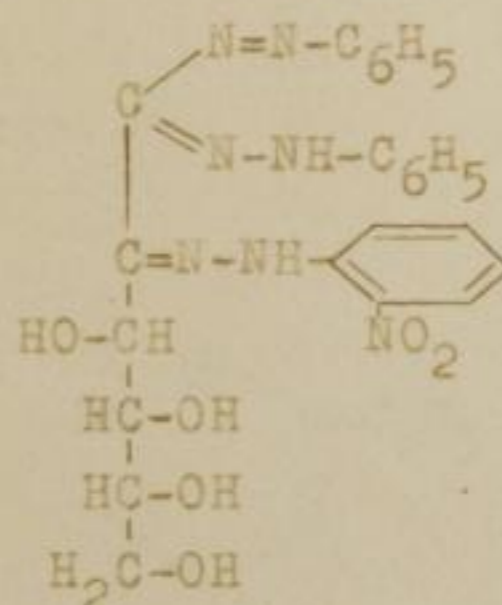
XV

Nach L. M e s t e r und Mitarbb. ⁵¹⁾ sind Zuckerphenylosazone nur bei Zusatz von Alkali zum Lösungsmittel zur Formazanreaktion befähigt. Man erhält aber ohne Schwierigkeiten Osazon-formazane, wenn man Osazon-formazane mit primären Arylhydrazinen umsetzt. Z. B. entsteht bei der Umsetzung von D-Fructoson-N.N'-diphenylformazan mit Phenylhydrazin das Formazan des D-Fructose-phenylosazons ¹⁸⁾.

Die Umsetzung von D-Fructoson-N.N'-diphenylformazan mit p- und o-Nitrophenylhydrazin führte zu Formazanen von Mischosazonen. Das D-Fructoson-N.N'-diphenylformazan-2-[p-nitro-phenylhydrazon] (XVI) kristallisiert in rotvioioletten Nadeln, während die entsprechende 2-[o-Nitro]-Verbindung (XVII) nur als amorphes Produkt isoliert werden konnte.



XVI



XVII

51) L. M e s t e r und A. M a j o r, J. Amer. chem. Soc. 77, 4301 [1955].

Faint header text at the top of the page.

First main paragraph of faint text.

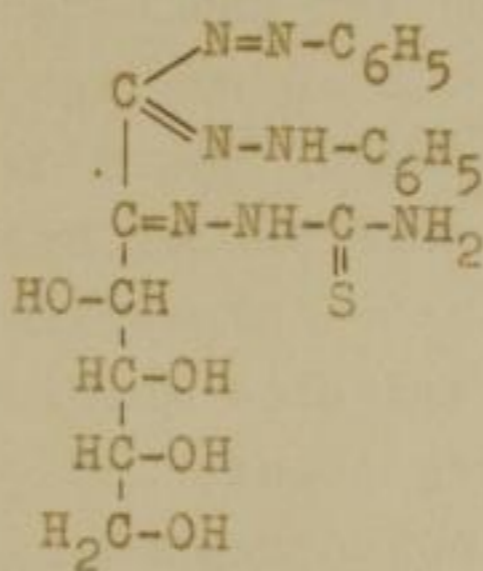
Second main paragraph of faint text.

Third main paragraph of faint text.

Fourth main paragraph of faint text.

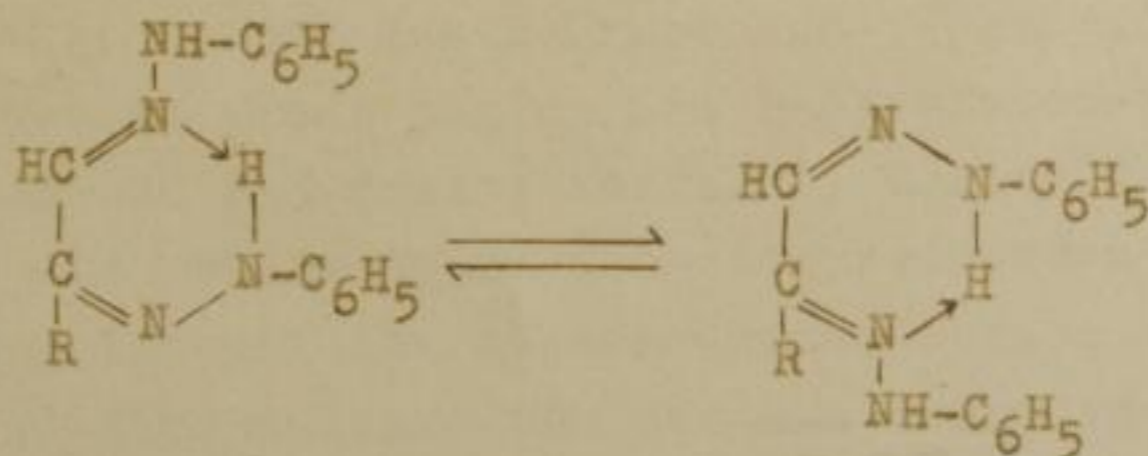
Faint footer text at the bottom of the page.

Nicht alle Osazone erfordern für die Formazanbildung Alkalizusatz. Bringt man D-Fructoson-1-phenylhydrazon-2-thiosemicarbazon mit diazotiertem Anilin zur Reaktion, dann entsteht bereits in Pyridin/Äthanol bei Gegenwart von Natriumacetat das D-Fructoson-N.N'-diphenylformazan-2-thiosemicarbazon (XVIII). Die amorphe, rote Substanz schmilzt bei 193° (Zers.).



XVIII

Zweifellos hängt die Formazanbildung bei Osazonen von deren Struktur ab. L. M e s t e r und Mitarbb. ⁵¹⁾ diskutieren für die Struktur der Zucker-phenylosazone Chelatringe vom Iminowasserstoff des einen Hydrazinrestes zum Stickstoff der zweiten Hydrazongruppierung und führen die bei diesen Verbindungen auftretende Mutarotation auf eine Elektronenverschiebung innerhalb dieses Chelatringes zurück. Diese Chelatringe sind nach L. M e s t e r und Mitarbb. die Ursache, daß Zucker-phenylosazone unter normalen Bedingungen nicht mit Diazoniumsalzen zu Formazanen reagieren. Ähnliche Betrachtungen gelten auch für die von G. H e n s e k e und H. J. B i n t e ²⁸⁾ vorgeschlagenen Sauerstoff-Chelatringe.



Handwritten text at the top of the page, likely bleed-through from the reverse side. It appears to be a list or index of items, possibly related to a collection or inventory.

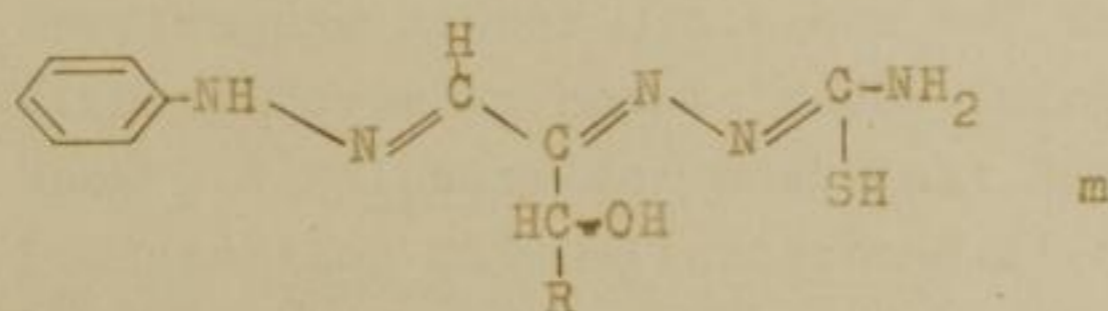
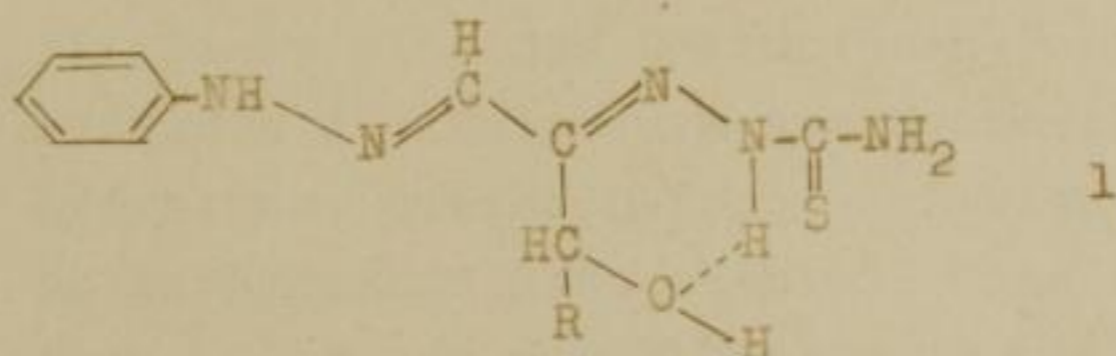
Handwritten text in the middle of the page, possibly a title or a section header. The text is faint and difficult to decipher.

Main body of handwritten text, consisting of several paragraphs. The text is very faint and appears to be bleed-through from the reverse side of the page. It seems to contain descriptive information or a detailed list.

Handwritten text at the bottom of the page, possibly a signature or a date. The text is faint and difficult to read.

Da solche Chelatringe bekanntlich in alkalischer Lösung nicht beständig sind, führen die genannten Autoren die Formazanbildung bei Alkalizusatz auf eine vorangehende Ringöffnung zurück.

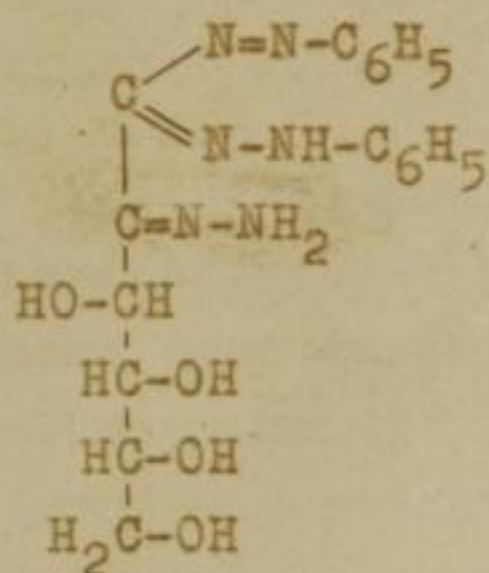
Das D-Fructoson-1-phenylhydrazon-2-thiosemicarbazon zeigt in Pyridin ausgeprägte Mutarotation. Man kann deshalb annehmen, daß auch dieses gemischte aromatisch-aliphatische Osazon entsprechend der Auffassung von L. M e s t e r ⁵¹⁾ oder der von G. H e n s e k e ²⁸⁾ wenigstens zu einem Teil in einer Chelatstruktur (1) vorliegt. Der größere Anteil wird jedoch eine solche Struktur aufweisen, die ohne Alkalizusatz lediglich in Pyridin/Natriumacetat zur Formazanbildung befähigt ist. Wahrscheinlicher ist aber die Annahme, daß dieses gemischte Osazon überhaupt keine Chelatbeziehungen aufweist, sondern in Pyridin durch Tautomerie unter Ausbildung einer Sulfhydrylgruppe in ein höher konjugiertes System (m) übergeht. Dieser Vorgang tritt als Mutarotation in Erscheinung.



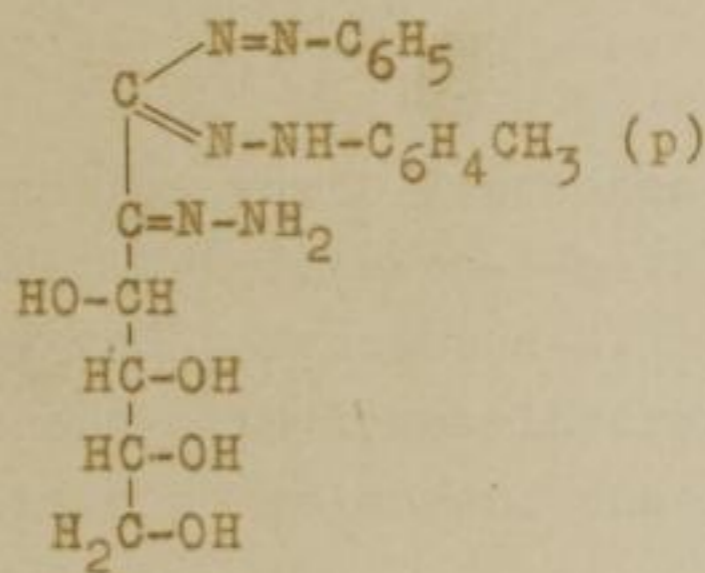
Da die Ketogruppe des D-Fructoson-1-phenylhydrazons mit Hydrazinhydrat nicht analog dem D-Fructoson-1-methylphenylhydrazon zum 2-Hydrazon reagiert, sollte versucht werden, über die Formazane zu den entsprechenden Verbindungen zu gelangen. Aus diesem Grunde wurden das D-Fructoson-N.N'-diphenylformazan und das D-Fructoson-N-

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

phenyl-N'-[p-tolyl]-formazan mit Hydrazinhydrat umgesetzt. In beiden Fällen konnten die 2-Hydrazon-Verbindungen isoliert werden. Das D-Fructoson-N.N'-diphenylformazan-2-hydrazon (XIX) kristallisiert in dunkelroten Nadeln vom Schmp. 186° (Zers.) und das D-Fructoson-N-phenyl-N'-[p-tolyl]-formazan-2-hydrazon (XX) wird in roten Nadeln vom Schmp. 174° (Zers.) erhalten.

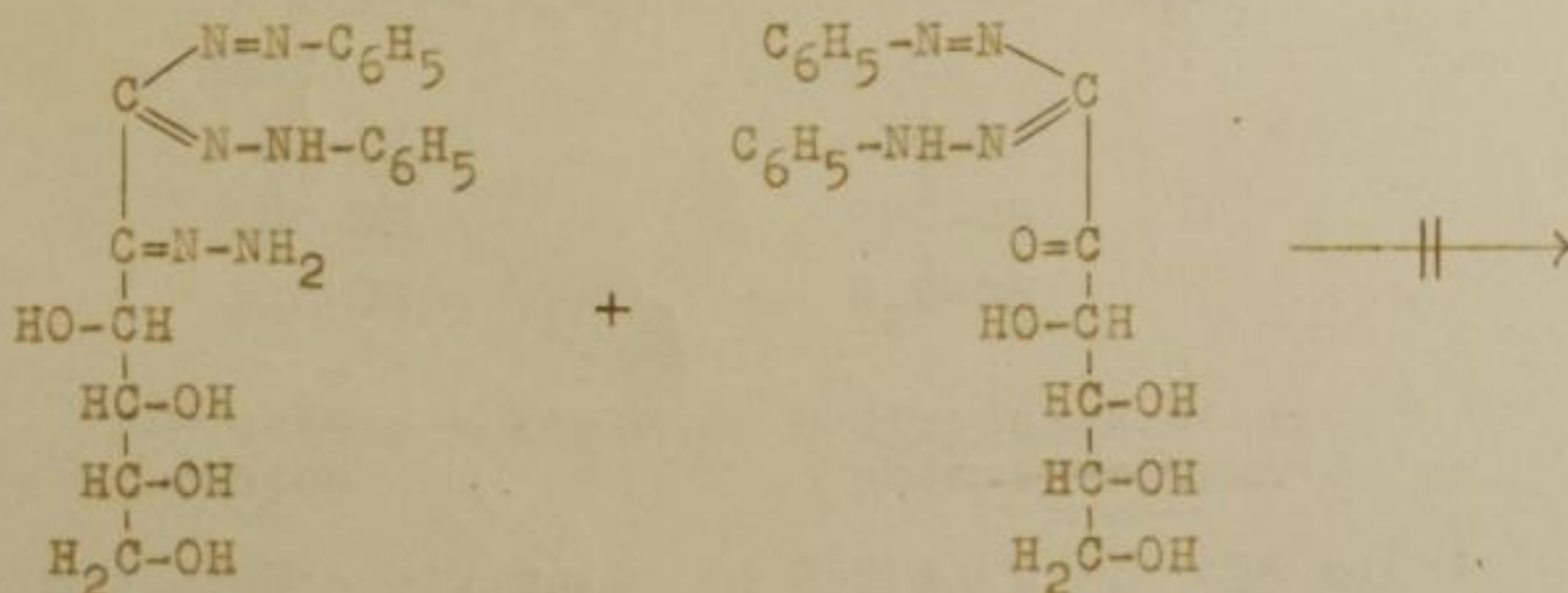


XIX

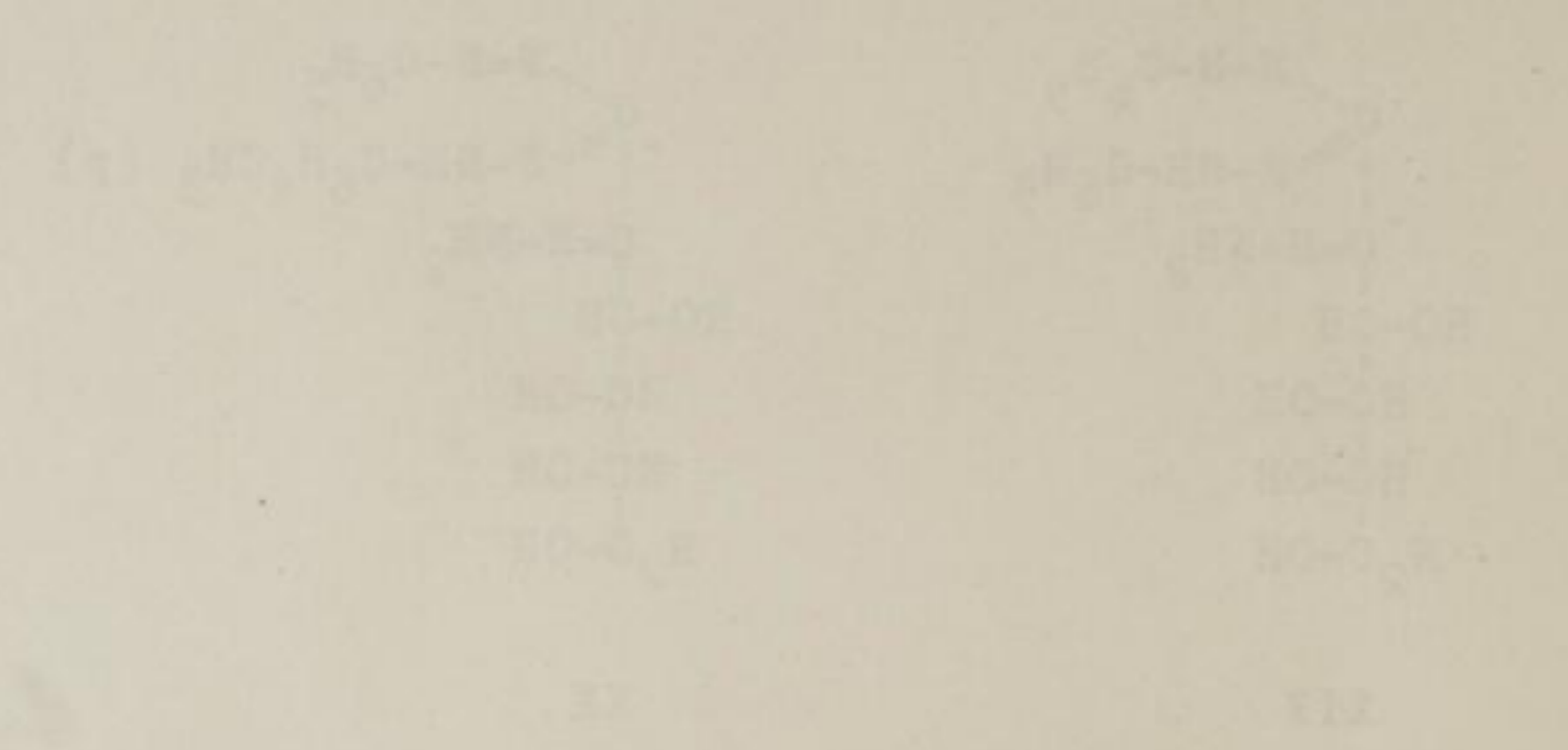


XX

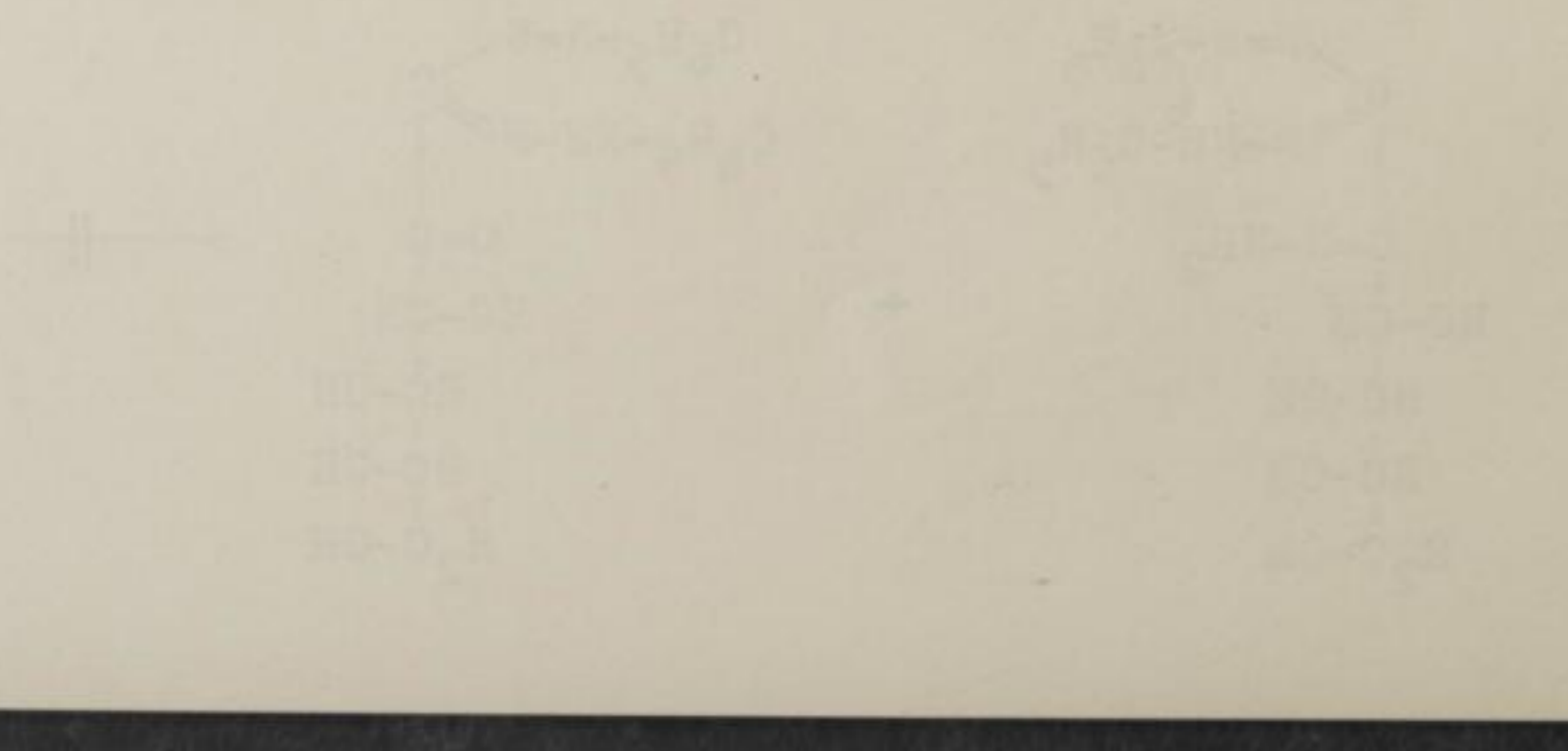
Nach G. H e n s e k e und H. J. B i n t e ⁴⁸⁾ stabilisiert sich das D-Fructoson-1-methylphenylhydrazon-2-hydrazon mit Salzsäure zum Hydrochlorid des Ketazin-bis-hydrazons. Dieses D-Fructoson-ketazin-1.1'-bis-methylphenylhydrazon kann ebenfalls aus D-Fructoson-1-methylphenylhydrazon durch Umsetzung mit Hydrazinhydrat oder durch Kondensation des D-Fructoson-1-methylphenylhydrazon-2-hydrazons mit dem Osonhydrazon erhalten werden. Bei Übertragung dieser Synthesen auf das D-Fructoson-N.N'-diphenylformazan konnte weder durch Umsetzung des D-Fructoson-N.N'-diphenylformazans mit Hydrazinhydrat noch durch Kondensation mit D-Fructoson-N.N'-diphenylformazan-2-hydrazon das entsprechende Ketazin (XXI) dargestellt werden.

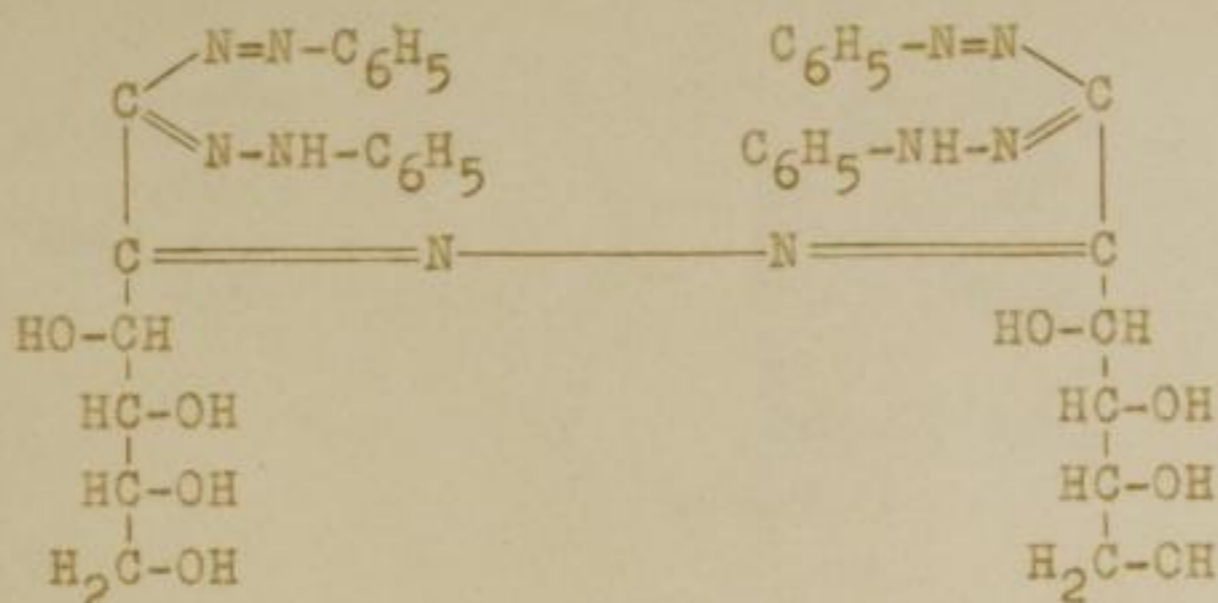


Chemical text, likely describing a reaction or synthesis process. The text is mirrored and difficult to read.



Chemical text, likely describing a reaction or synthesis process. The text is mirrored and difficult to read.

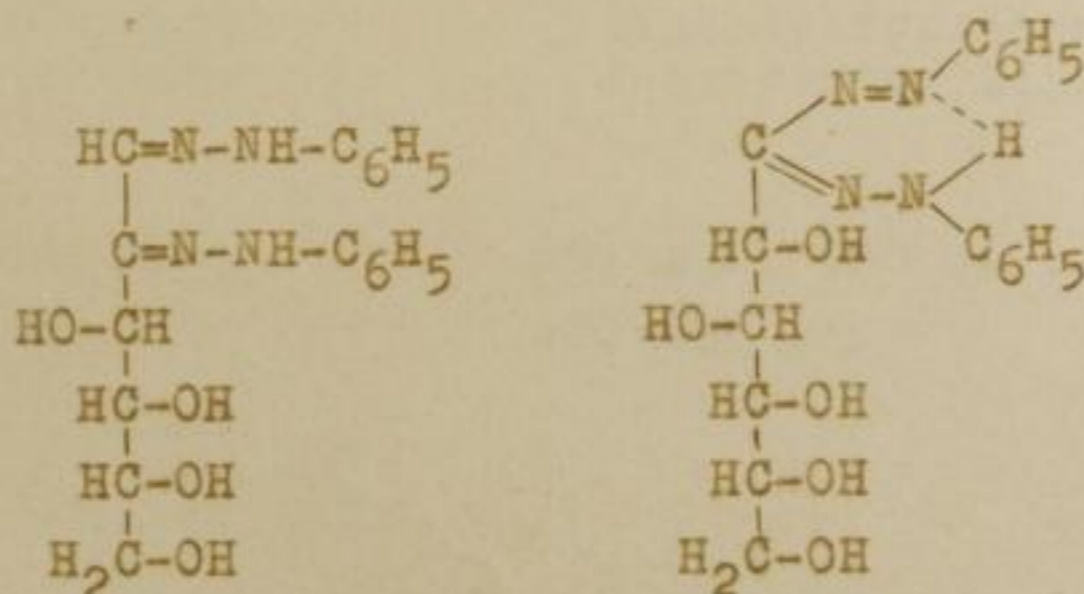




XXI

Versuche, durch Kondensation von D-Fructoson-N.N'-diphenylformazan-2-hydrazon mit D-Fructoson-1-methylphenylhydrazon oder durch Umsetzung von D-Fructoson-N.N'-diphenylformazan mit D-Fructoson-1-methylphenylhydrazon-2-hydrazon zu gemischten Ketazinen zu gelangen, scheiterten ebenfalls.

Nach G. H e n s e k e und H. J. B i n t e ist für die ungewöhnlich langwellige Absorption der Zucker-osazone das konjugierte Bis-hydrazonsystem verantwortlich, an dessen Mesomerie durch Vermittlung der α -N-Atome beider Hydrazongruppierungen auch die endständigen Phenylkerne teilnehmen²⁸⁾. Formal enthalten auch die Formazane in ihrem mesomeriefähigen Molekül zwei Doppelbindungen. Deshalb sollte ein Vergleich des spektralen Verhaltens der Osazone mit den Formazanen der Hydrazone, Osonhydrazone und Osazone einfacher Monosaccharide besonders aufschlußreich sein. (Vgl. Tab. 4 und folgende Formelbilder.)

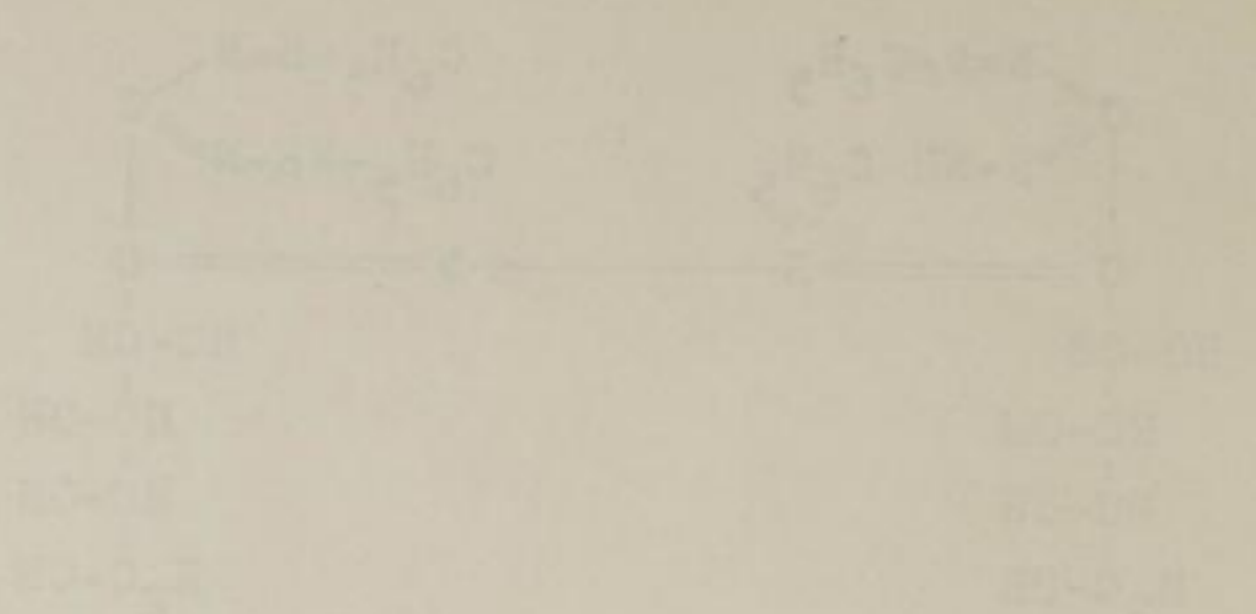


D-Fructose-phenyl-osazon

D-Glucose-N.N'-diphenylformazan

256 m μ . 308 - 312 m μ ,
395 - 398 m μ

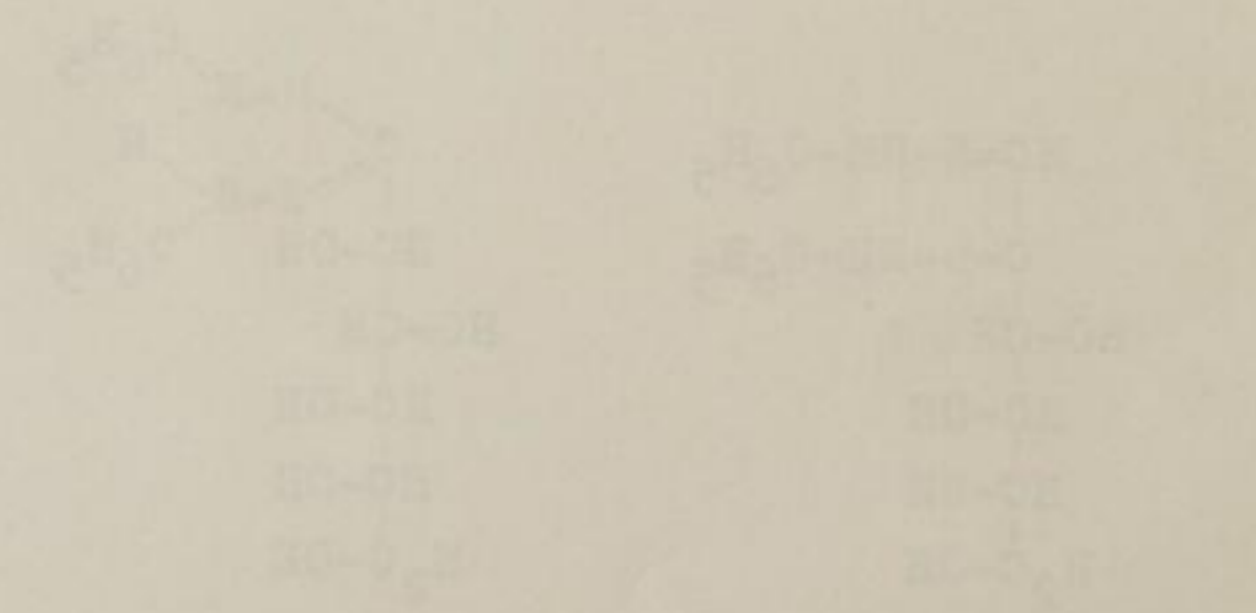
255 m μ , -, 425 m μ



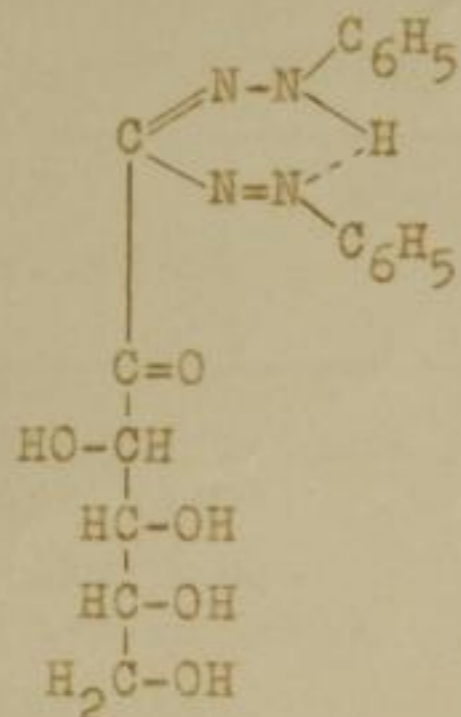
III

Versuche, durch Einwirkung von Sauerstoff
 auf die in der Tabelle angegebenen Substanzen
 zu beobachten, dass dieselben sich in
 Wasser auflösen und dabei eine
 saure Reaktion zeigen.

Die in der Tabelle angegebenen Substanzen
 sind in Wasser auflöslich und zeigen
 eine saure Reaktion. Die in der
 Tabelle angegebenen Substanzen
 sind in Wasser auflöslich und zeigen
 eine saure Reaktion. Die in der
 Tabelle angegebenen Substanzen
 sind in Wasser auflöslich und zeigen
 eine saure Reaktion.

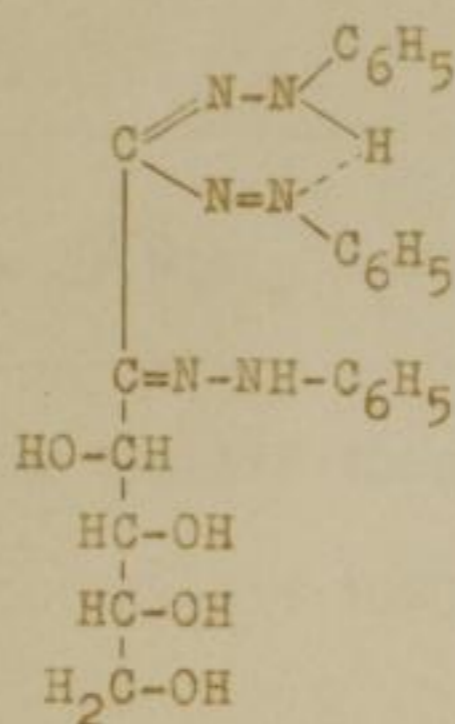


Die in der Tabelle angegebenen Substanzen
 sind in Wasser auflöslich und zeigen
 eine saure Reaktion. Die in der
 Tabelle angegebenen Substanzen
 sind in Wasser auflöslich und zeigen
 eine saure Reaktion.



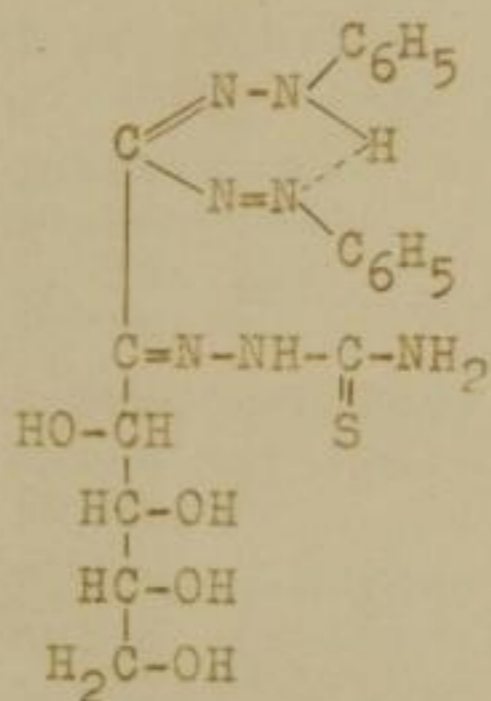
D-Fructoson-N.N'-
diphenylformazan

255-256 m μ , 306-308 m μ ,
444-445 m μ



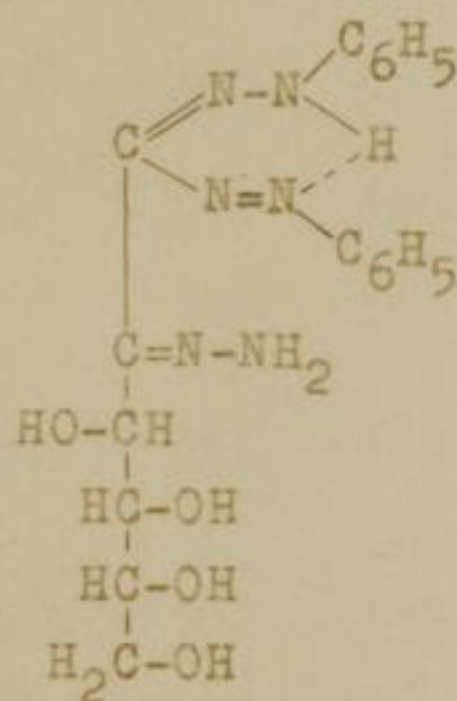
D-Fructose-phenyl-
osazon-formazan

-, 325 m μ , 410 m μ



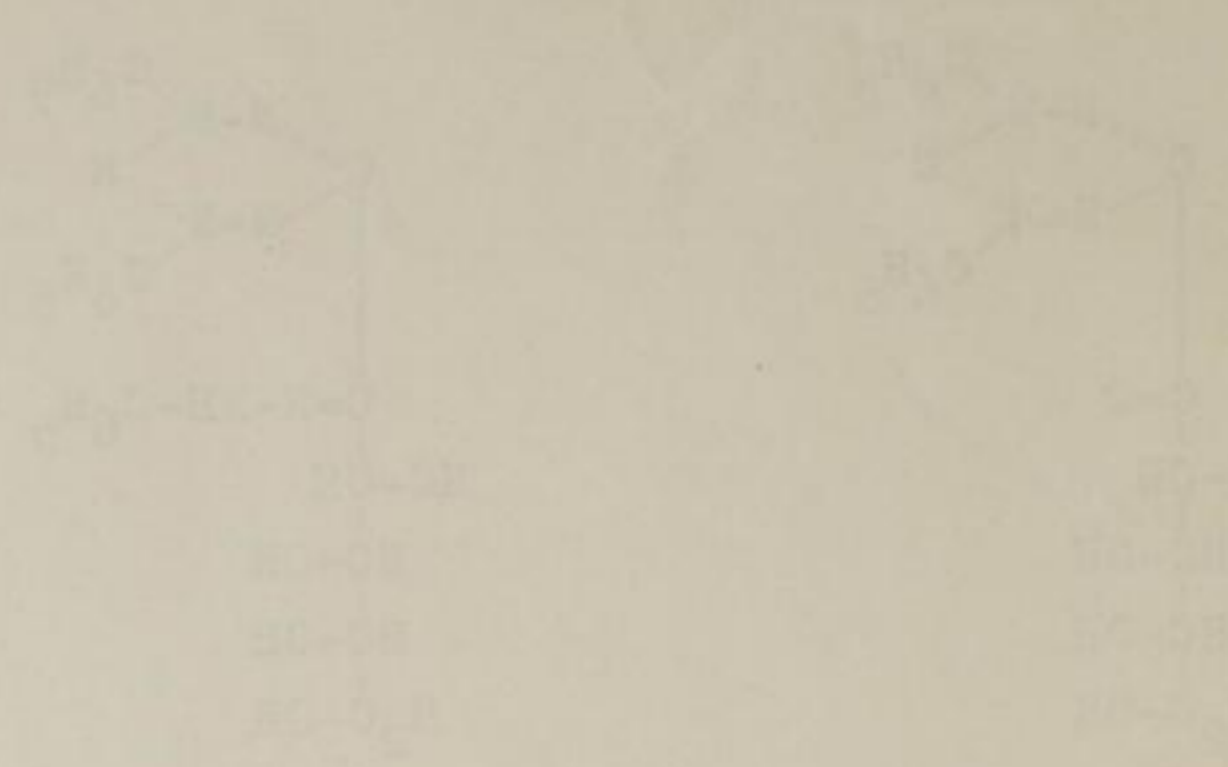
D-Fructoson-N.N'-
diphenylformazan-
2-thiosemicarbazon (XVIII)

244 m μ , 271 m μ ,
330-334 m μ ,
264 m μ

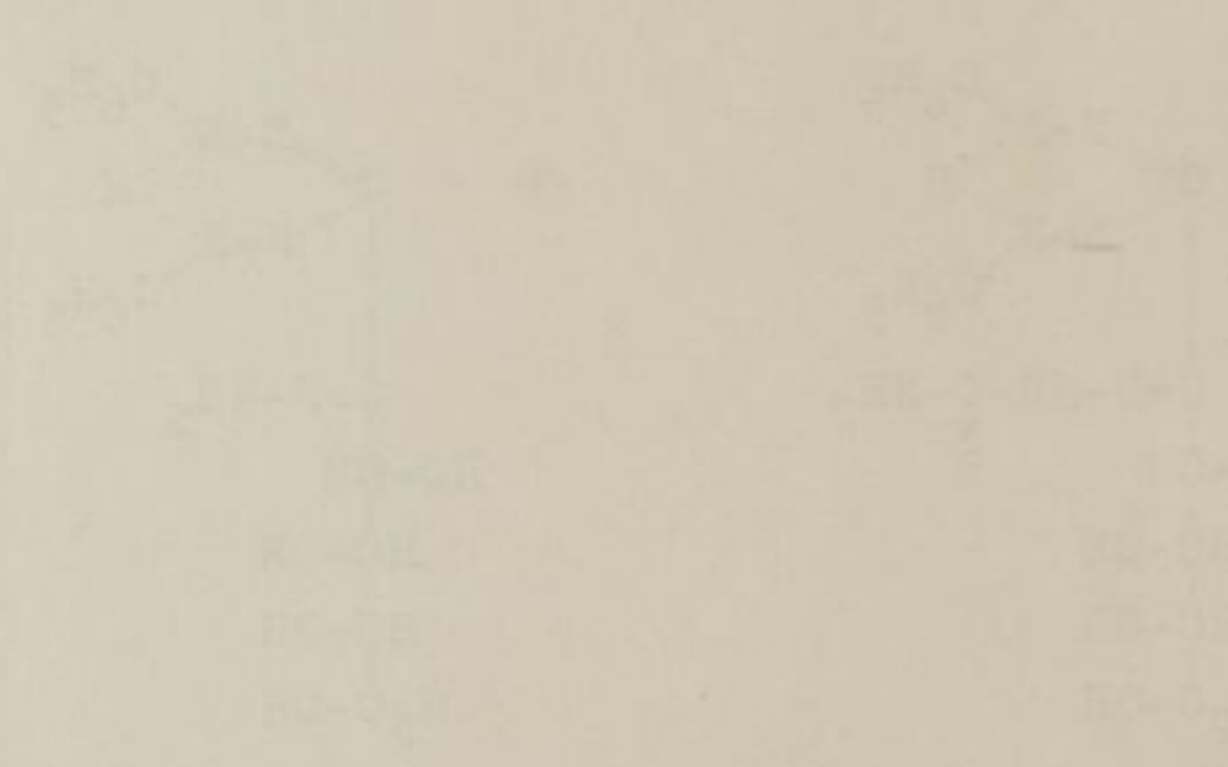


D-Fructoson-N.N'-
diphenylformazan-
2-hydrason (XIX)

254 m μ , 300 m μ ,
420-425 m μ



Faint text, possibly a title or description, located below the first diagram. It appears to be a technical specification or a list of parts, but the text is illegible due to fading.



Faint text, possibly a title or description, located below the second diagram. Like the first, it is illegible due to fading.

Tabelle 4^{x)}

Verbindung	λ_{\max}	I ϵ_{\max}	λ'_{\max}	II ϵ'_{\max}	λ''_{\max}	III ϵ''_{\max}
a) D-Fructose-phenylosazon	256	20000	308-312	10600	395-398	20300
D-Galaktose-phenylosazon	256	20200	309-311	10800	395-397	20700
L-Sorbose-phenylosazon	256	1900	310	9900	393-395	20000
b) D-Glucose-N.N'-diphenylformazan	255		-		425	
c) D-Fructoson-N.N'-diphenylformazan	255-256	10600	306-308	13700	444-445	22100
D-Fructoson-N-phenyl-N'-[p-tolyl]-formazan	255-256	11400	313	15700	450	24000
auf umgekehrtem Wege dargestellt	255-256	11400	313	15300	446-450	23300
D-Galaktoson-N-phenyl-N'-[p-tolyl]-formazan	256	10800	313	14600	445	22900
L-Sorboson-N-phenyl-N'-[p-tolyl]-formazan	256	11200	314	12800	448	22300
D-Fructoson-N-phenyl-N'-[p-aminosulfonyl-phenyl]-formazan	255-256	13000	305	13500	443	17100
d) D-Fructoson-N.N'-di-[p-tolyl]-formazan	233 260	9900 11100	317	15800	453	21800
D-Galaktoson-N.N'-di-[p-tolyl]-formazan	233 260	10100 10800	317	15900	453	25000
e) D-Fructoson-N.N'-diphenylformazan-2-[p-nitrophenylhydrazon]	250	14100	305-306	11400	409	41100
D-Fructoson-N.N'-diphenylformazan-2-[o-nitrophenylhydrazon]	266	21100	318-320	17500	423-424	23100

x) Wellenlänge in $m\mu$

Verzeichnis

Verzeichnis	Band	Nummer	Preis	Verlag
1. Verzeichnis	1	1-10	10,-	Verlag A
2. Verzeichnis	2	11-20	10,-	Verlag A
3. Verzeichnis	3	21-30	10,-	Verlag A
4. Verzeichnis	4	31-40	10,-	Verlag A
5. Verzeichnis	5	41-50	10,-	Verlag A
6. Verzeichnis	6	51-60	10,-	Verlag A
7. Verzeichnis	7	61-70	10,-	Verlag A
8. Verzeichnis	8	71-80	10,-	Verlag A
9. Verzeichnis	9	81-90	10,-	Verlag A
10. Verzeichnis	10	91-100	10,-	Verlag A

Verzeichnis 10

Fortsetzung von Tabelle 4

Verbindung	λ_{\max}	$\overset{\text{I}}{\epsilon}_{\max}$	λ'_{\max}	$\overset{\text{II}}{\epsilon}_{\max}$	λ''_{\max}	$\overset{\text{III}}{\epsilon}_{\max}$
D-Fructoson-N.N'- diphenylform- azan-2-phenyl- hydrazon	-		335		410	
D-Fructoson-N.N'- diphenylform- azan-2-thio- semicarbazon	244 264	14000 16000	271	16300	330-334	20400
D-Fructoson-N.N'- diphenylform- azan-2-hydrazon	254	13900	300	11600	420-425	21600
D-Fructoson-N- phenyl-N'-[p- tolyl]-form- azan-2-hydrazon	255-257 266	13700 13900	303-304	11700	425-429	21500

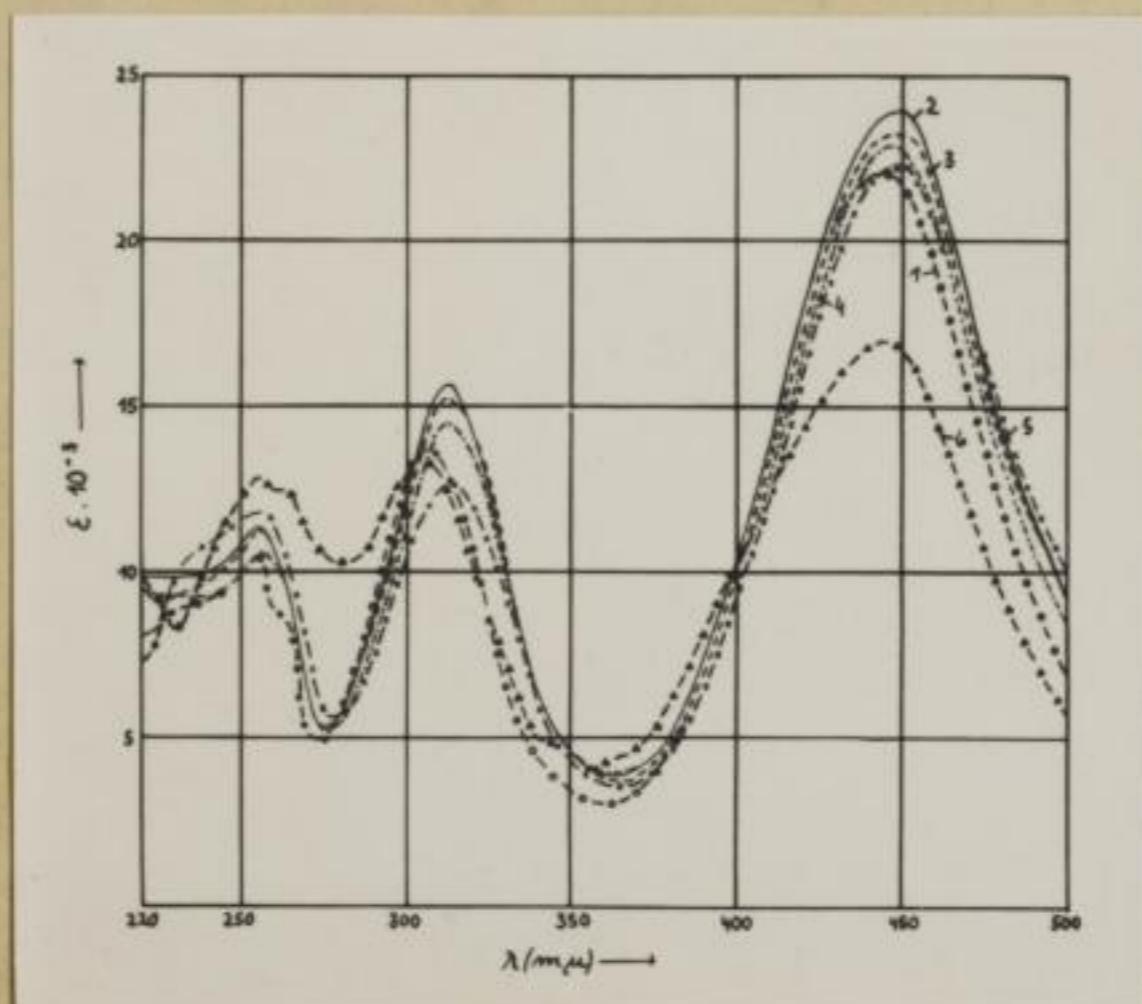


Abb. 4c: D-Fructoson-N.N'-diphenylformazan (1),
D-Fructoson-N-phenyl-N'-[p-tolyl]-formazan (2),
auf umgekehrtem Wege dargestellt (3),
D-Galaktoson-N-phenyl-N'-[p-tolyl]-formazan (4),
L-Sorboson-N-phenyl-N'-[p-tolyl]-formazan (5),
D-Fructoson-N-phenyl-N'-[p-aminosulfonyl-phenyl]-
formazan (6)

Verzeichnis der Tabellen

Tab. Nr.	Titel	Blatt	Spalten	Zeilen
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

(1) ...
 (2) ...
 (3) ...
 (4) ...
 (5) ...
 (6) ...

Der Vergleich ergibt, daß die Spektren der Phenyl-
osazone der Hexosen (Tab. 4a) mit denen des D-Glucose-
N.N'-diphenylformazans (Tab. 4b) und des D-Fructoson-N.N'-
diphenylformazans (Tab. 4c; vgl. auch Abb. 4c) in den
ersten beiden Maxima überraschend gut übereinstimmen, wäh-
rend das Hauptmaximum der Verbindungen der Tab. 4b und c
erheblich zum langwelligen Gebiet hin verschoben ist.

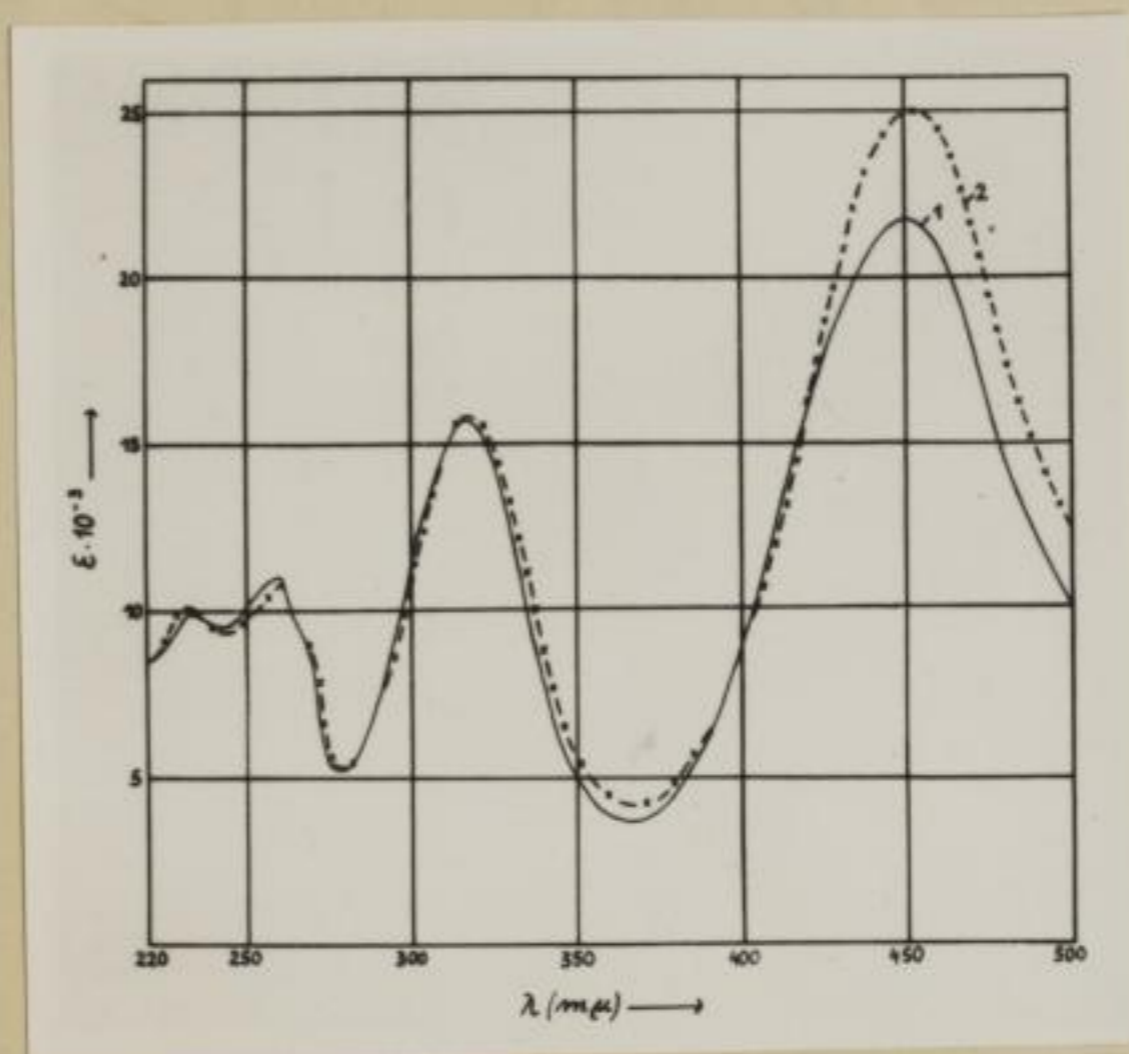


Abb. 4d: D-Fructoson-N.N'-di-[p-tolyl]-formazan (1),
D-Galaktoson-N.N'-di-[p-tolyl]-formazan (2)

Erwähnenswert ist das Verhalten der Oson-formazane,
die in p-Stellung der Phenylkerne eine Methylgruppe tra-
gen (Tab. 4d). Man beobachtet eine deutliche Verschiebung
der Absorption zum langwelligen Teil des Spektrums. Daraus
folgt, daß auch bei den Formazanen die Phenylkerne mit
geeigneten Substituenten an der Mesomerie des Gesamtsystems
teilnehmen. Bei den p-Tolyl-formazanen tritt außerdem
eine Vorbande bei 233 m μ auf, die bei anderen Formazanen
nicht beobachtet wird (Abb. 4d).

Das Verzeichnis enthält die Namen der
Personen die in den Jahren 1810 bis 1815
in der Bergakademie Freiberg
beschäftigt waren (S. 1 bis 100).
Die Namen sind alphabetisch geordnet
und stehen neben dem Namen die
Jahre der Beschäftigung.

Die Namen sind alphabetisch geordnet
und stehen neben dem Namen die
Jahre der Beschäftigung.

Die Namen sind alphabetisch geordnet
und stehen neben dem Namen die
Jahre der Beschäftigung.

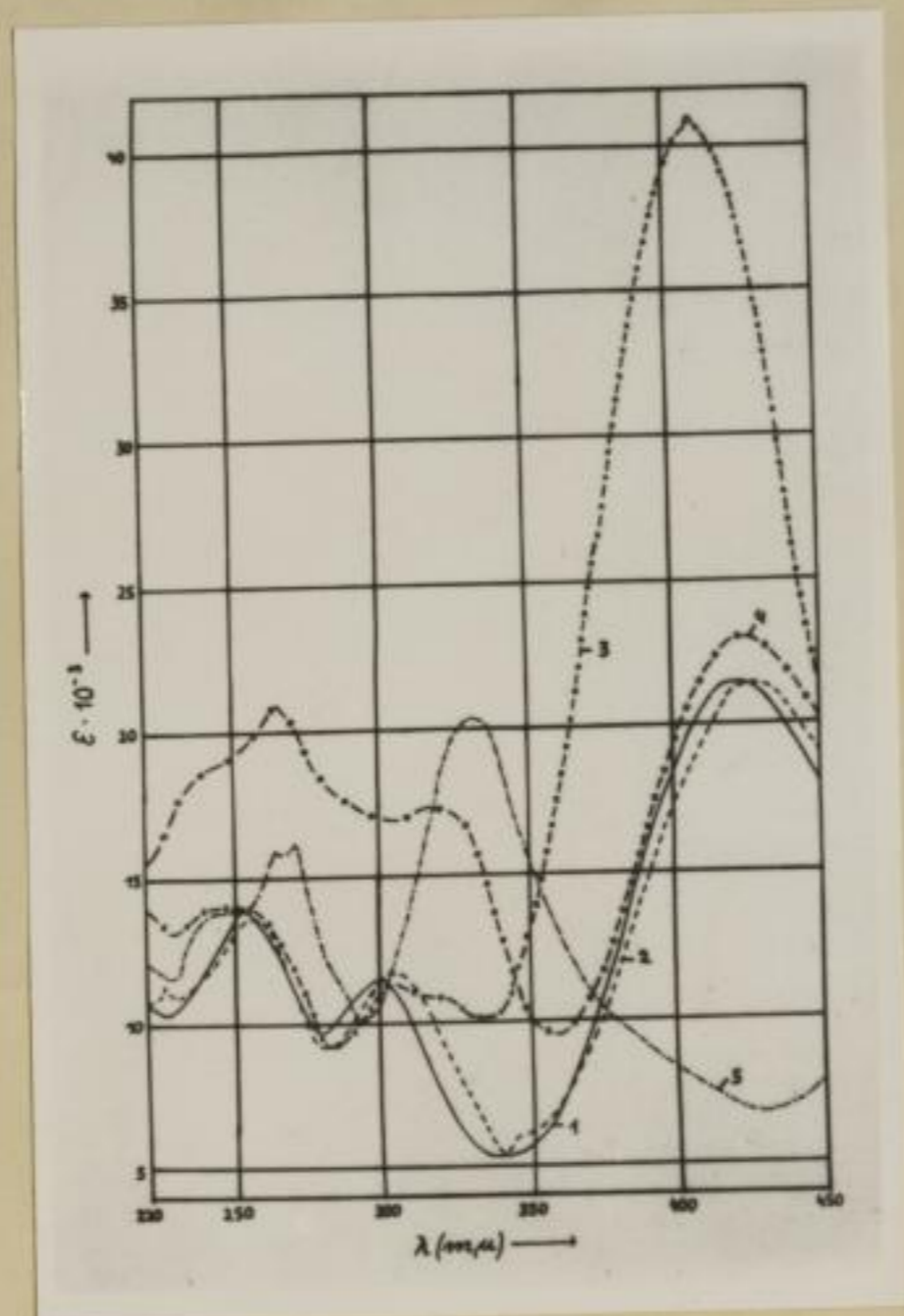


Abb. 4e: D-Fructoson-N.N'-diphenylformazan-2-hydrason (1),
 D-Fructoson-N-phenyl-N'-[p-tolyl]-formazan-2-hydrason (2),
 D-Fructoson-N.N'-diphenylformazan-2-[p-nitrophenylhydrason] (3),
 D-Fructoson-N.N'-diphenylformazan-2-[o-nitrophenylhydrason] (4),
 D-Fructoson-N.N'-diphenylformazan-2-thiosemicarbazon (5).

Eine gewisse Zwischenstellung nehmen die Osazonformazane und verwandte Verbindungen ein (Tab. 4e). Hier beobachtet man eine Rotverschiebung des zweiten Maximums, offenbar bedingt durch den Einbau eines dritten Phenylkerns in das Molekül. Das dritte Maximum nähert sich jedoch wieder dem der einfachen Osazone (Tab. 4a) und läßt darauf schließen, daß hier nicht mehr das ungestörte Formazansystem, sondern vorwiegend die mesomere Gruppierung des Osazons in Erscheinung tritt. Gleiche Überlegungen gelten

auch für die 2-Hydrazone und 2-Thiosemicarbazone (Abb. 4e).

Die optischen Eigenschaften der Oson-formazane mit einer o-, m- oder p-ständigen Nitrogruppe in dem einen Phenylkern zeichnen sich schließlich durch eine Blauverschiebung des ersten Maximums aus, während die Lage des Hauptmaximums nahezu unverändert bleibt (Abb. 5, Tab. 5).

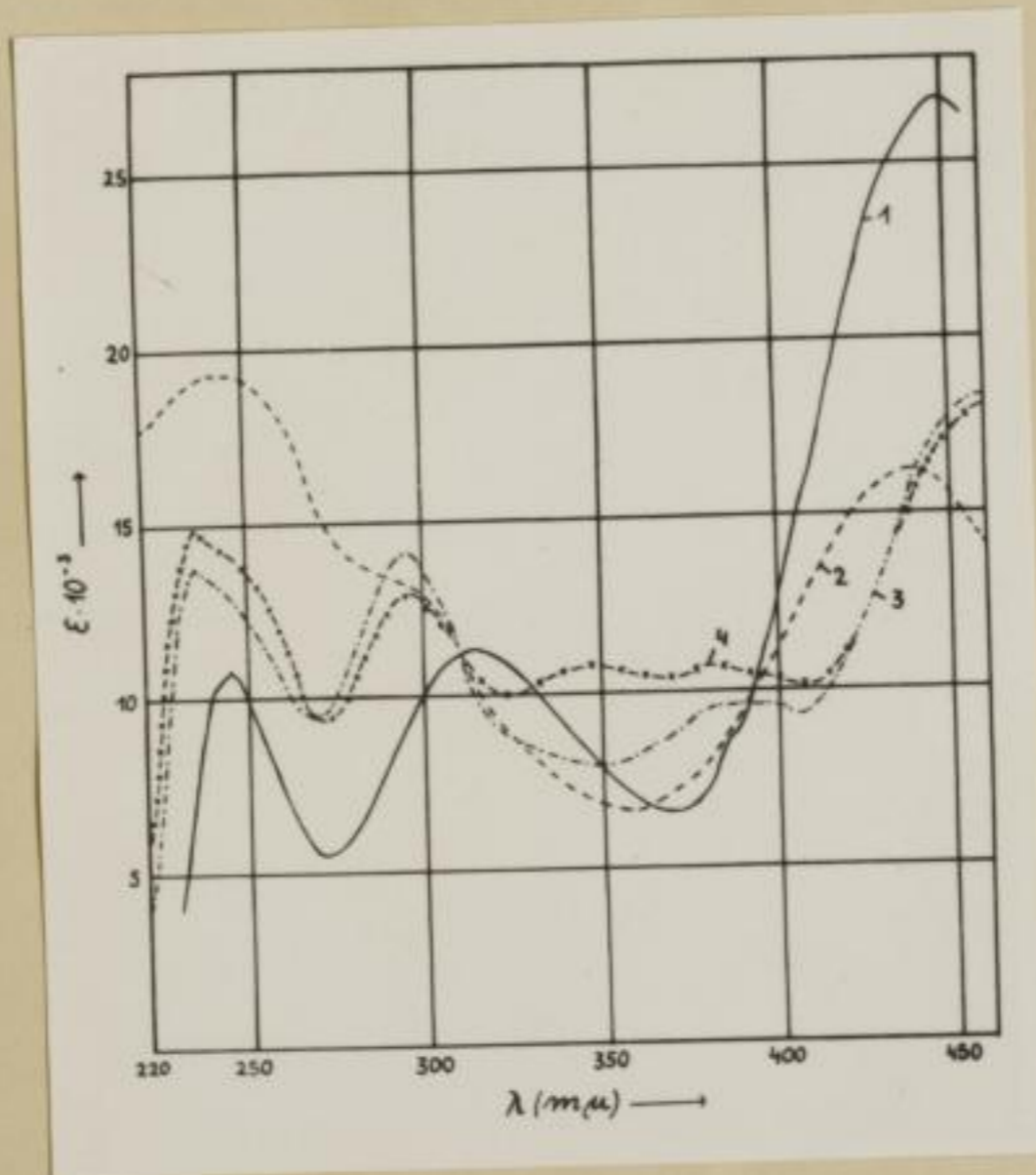


Abb. 5: D-Fructoson-N-[p-nitro-phenyl]-N'-phenylformazan (1),
D-Fructoson-N-[m-nitro-phenyl]-N'-phenylformazan (2),
D-Fructoson-N-[o-nitro-phenyl]-N'-phenylformazan (3),
D-Fructoson-N-[o-nitro-phenyl]-N'-[p-tolyl]-
formazan (4)

Faint, illegible text at the top of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

Tabelle 5^{x)}

Verbindung	I		II		III	
	λ_{\max}	ϵ_{\max}	λ'_{\max}	ϵ'_{\max}	λ''_{\max}	ϵ''_{\max}
D-Fructoson-N-[p-nitro-phenyl]-N'-phenylformazan	245	10800	313-314	11300	446-450	26800
D-Fructoson-N-[m-nitro-phenyl]-N'-phenylformazan	240-241	19300			438-441	16200
D-Fructoson-N-[o-nitro-phenyl]-N'-phenylformazan	235	13800	295-297	14100	383-399 453	9600 14400
D-Fructoson-N-[o-nitro-phenyl]-N'-[p-tolyl]-formazan	235	14800	296-297 345-351	12900 10700	379-380 456-457	10700 15700

x) Wellenlängen in $m\mu$

4. Mischosazone und Osotriazole

Bei der Umsetzung des D-Fructoson-1-methylphenylhydrazons mit primären aliphatischen und aromatischen Hydrazinen in essigsaurer Lösung verbleibt der Hydrazinrest am C-Atom 1 im Molekül und man gelangt zu den Mischosazonen. Auf diesem Wege konnte das bereits von E. V o t o c e k und R. V o n d r a c e k⁵²⁾ beschriebene Mischosazon A in reinster Form erhalten werden. Mit Thiosemicarbazid entsteht aus dem D-Fructoson-1-methylphenylhydrazon das D-Fructoson-1-methylphenylhydrazon-2-thiosemicarbazon¹³⁾, welches als gemischtes aromatisch-aliphatisches Osazon besonderes Interesse verdient.

52) Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 3848 [1904];
E. V o t o c e k u. F. V a l e n t i n, Collect. Trav.
chim. Tschechoslov. 3, 432 [1932].

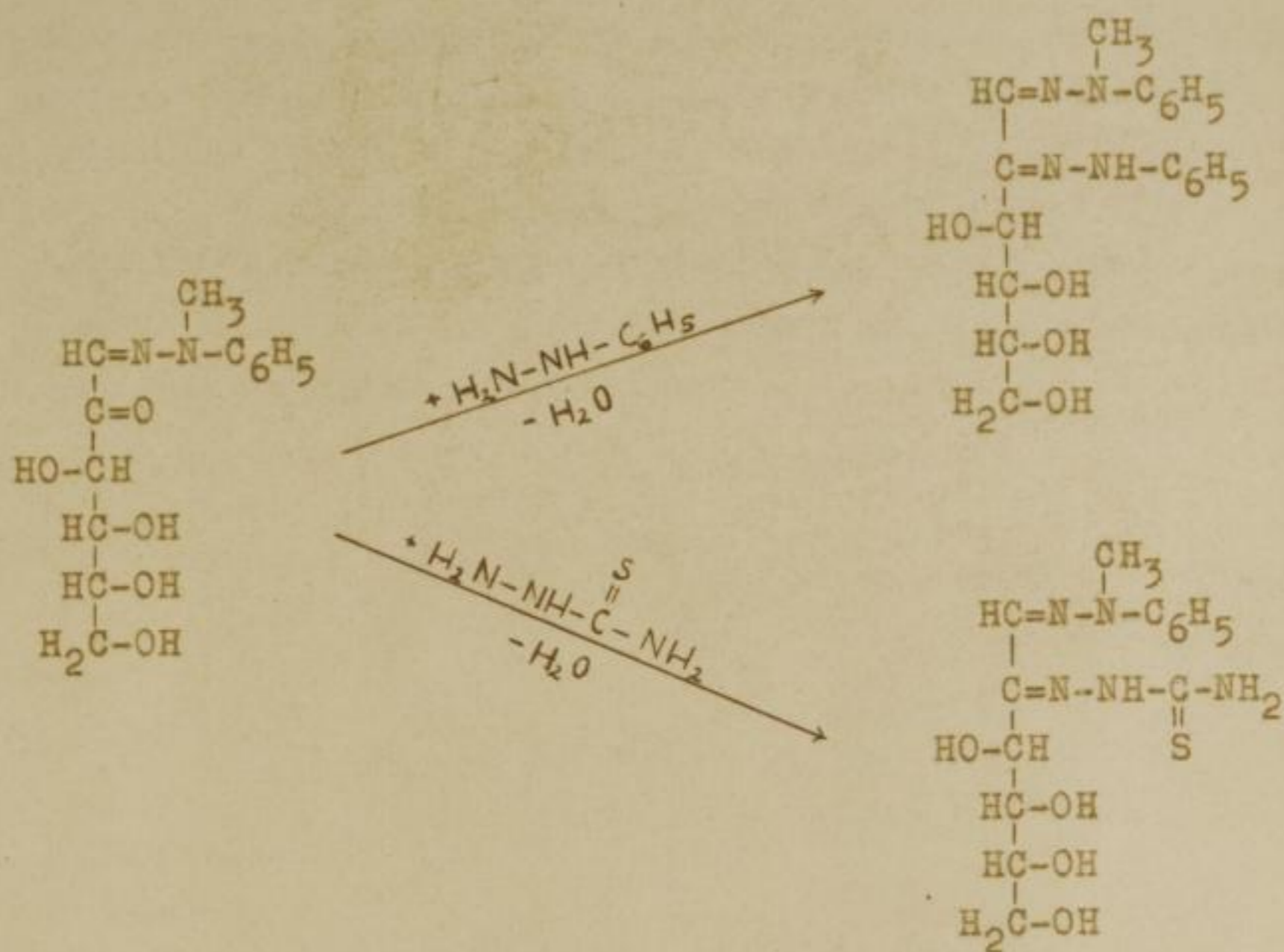
Handwritten header text, possibly a title or date.

Main body of handwritten text, consisting of several lines of cursive script.

Handwritten section header or title.

Large block of handwritten text, possibly a detailed report or letter.

Handwritten text at the bottom of the page, possibly a signature or date.



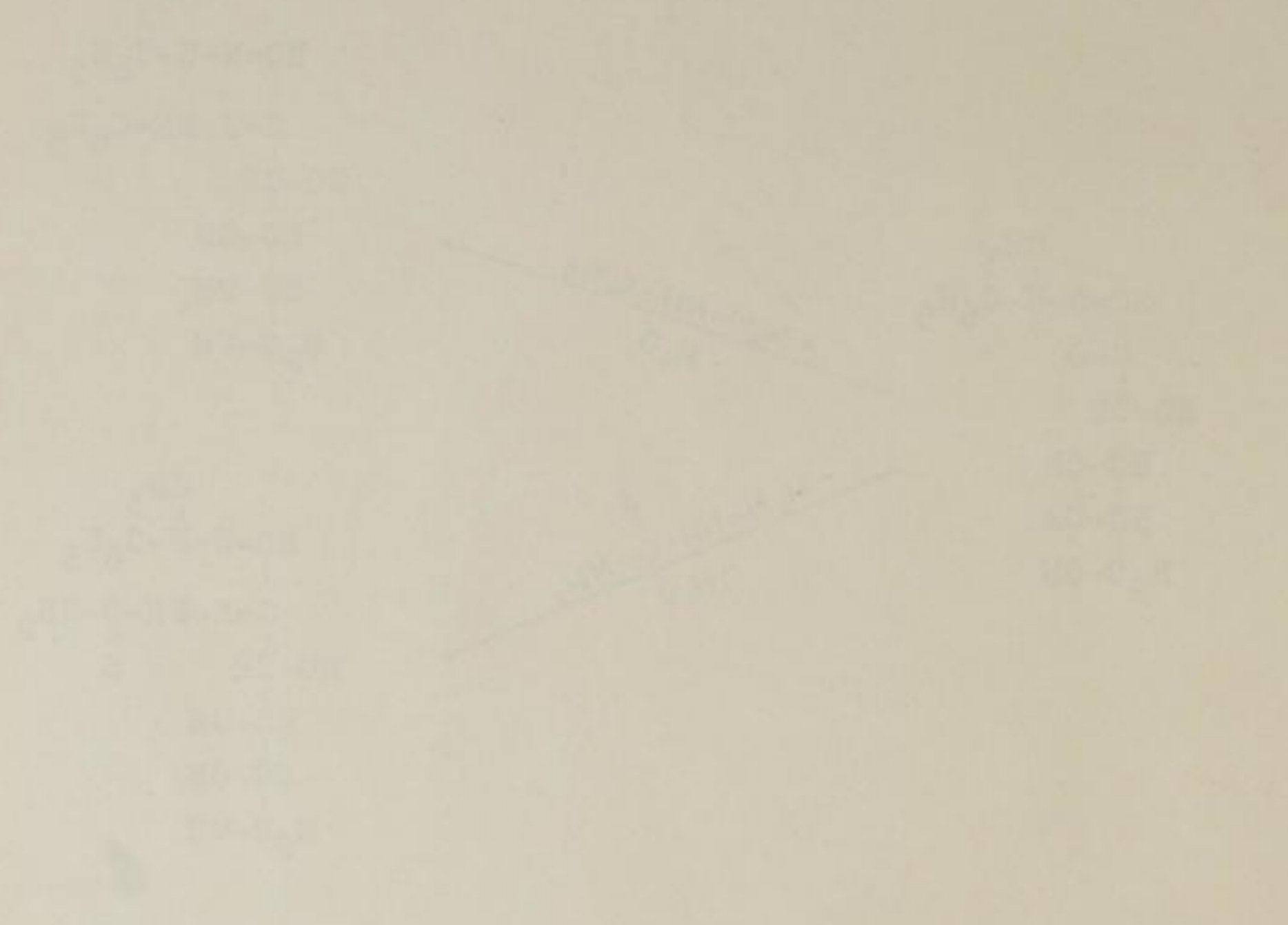
Mischosazone mit einem asymmetrisch disubstituierten Hydrazinrest am C-Atom 1 und mit einem primären Hydrazinrest am C-Atom 2 lassen sich nicht nur aus den α -N-substituierten Osonhydrazonen darstellen. Sie bilden sich auch durch gleichzeitige Einwirkung primärer und sekundärer Hydrazinbasen auf Zucker. Dabei übernimmt dasjenige Hydrazinderivat die Dehydrierung des Zuckers, welches am leichtesten in Base und Ammoniak gespalten wird ⁵³⁾. Auch die Umsetzung der Zucker-phenylhydrazone mit α -N-substituierten Hydrazinen führt zum Ziel ⁵⁴⁾.

Die Synthese von Mischosazonen mit zwei verschiedenartigen primären Hydrazinresten gelingt jedoch weder über die Zucker-hydrazone noch aus freien Zuckern. Bereits H. Beyer, G. Henseke und W. Liebenow ⁵⁵⁾ zeigten, daß die Umsetzung des D-Glucose-[4'-

53) G. Henseke u. M. Bautze, Chem. Ber. 88, 62 [1955].

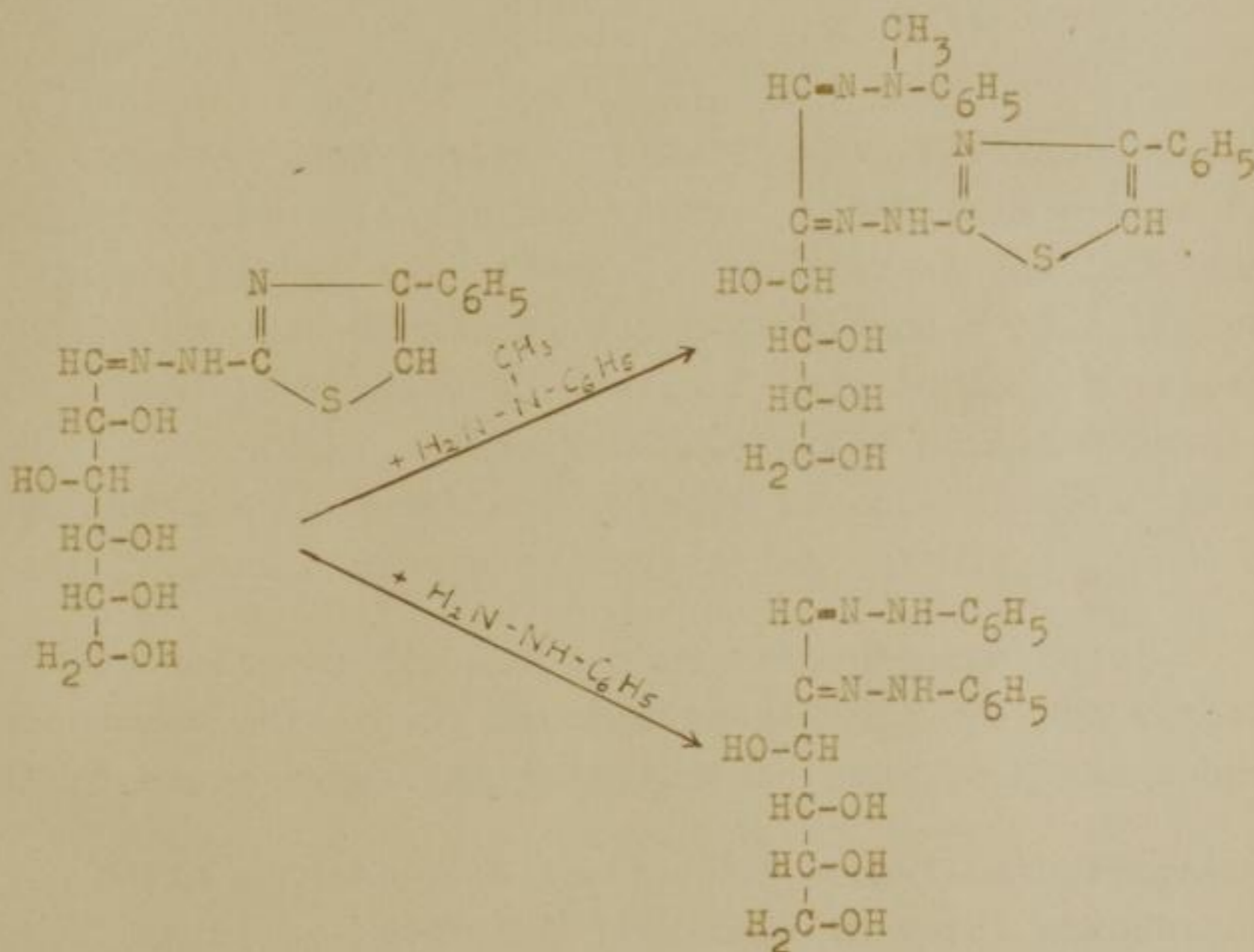
54) G. Oddo u. M. Cesarius, Gazz. chim. ital. 44, I, 694 [1914]; E. E. Percival u. E. G. V. Percival, J. chem. Soc. [London] 1941, 750.

55) Chem. Ber. 86, 10 [1953].



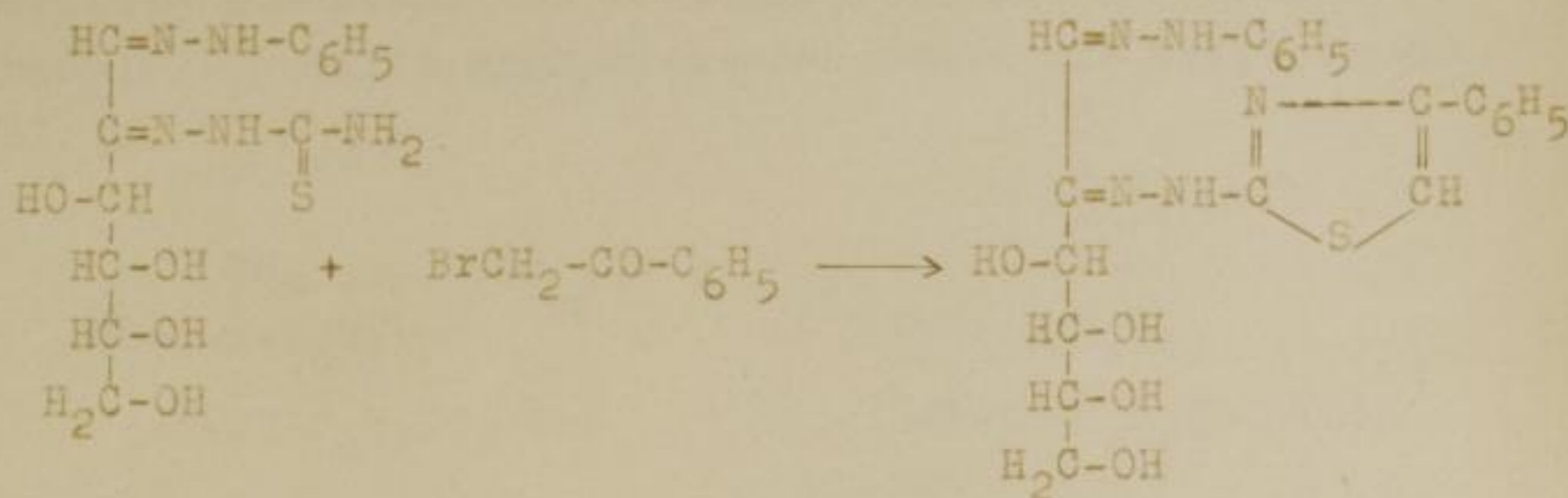
The text on this page is extremely faint and illegible. It appears to be a multi-paragraph document, possibly a technical report or a scientific paper, but the specific content cannot be determined from the image.

phenylthiazolyl-(2')-hydrazons] mit Phenylhydrazin unter Austausch des Hydrazinrestes am C-Atom 1 zum einfachen D-Fructose-phenylosazon führt, während bei der Kondensation mit α -Methylphenylhydrazin das D-Fructose-1-methylphenyl-2-[4'-phenyl-thiazolyl-(2')] -osazon isoliert werden konnte. Es bildet sich jeweils unter Austausch der Hydrazinreste das beständigste Osazon.



Das D-Fructose-1-methylphenyl-2-[4'-phenyl-thiazolyl-(2')] -osazon läßt sich nach der Hantzsch'schen Synthese auch aus D-Fructoson-1-methylphenylhydrazon-2-thiosemicarbazon ⁵⁶⁾ durch Umsetzung mit Halogenketonen gewinnen. Dieser Weg ist auch für die Darstellung des D-Fructose-1-phenyl-2-[4'-phenyl-thiazolyl-(2')] -osazons (XXII) geeignet. Zu diesem Zweck kondensiert man ω -Bromacetophenon mit D-Fructoson-1-phenylhydrazon-2-thiosemicarbazon, welches aus D-Fructoson-1-phenylhydrazon mit Thiosemicarbazid zugänglich ist.

56) G. H e n s e k e u. M. W i n t e r, Chem. Ber. 89, 956 [1956]; vgl. auch G. H e n s e k e u. U. K r ü g e r, Chem. Ber. 88, 1640 [1955].



XXII

Das D-Fructose-1-phenyl-2-[4'-phenyl-thiazolyl-(2')]-osazon kristallisiert aus 96proz. Athanol in gelben Nadeln vom Schmp. 192° (Zers.), die sich an der Luft dunkel verfärben. Die Umsetzung von D-Fructoson-1-phenylhydrazon mit 4-Phenyl-thiazolylhydrazin führte in diesem Falle nicht zum Erfolg. Diese Verbindung ist meines Wissens das erste Zucker-osazon, welches im Molekül zwei verschiedene primäre Hydrazinreste gebunden enthält.

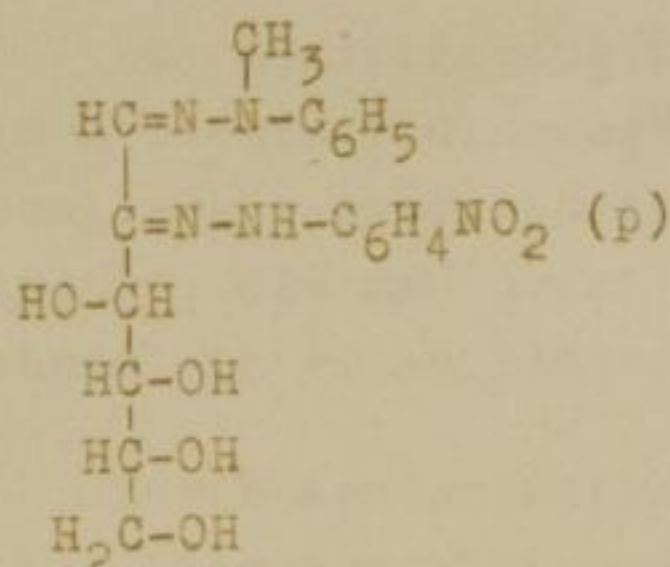
Im weiteren Verlauf der experimentellen Untersuchungen wurden zur Mischosazonbildung die mit einer Nitrogruppe substituierten Phenylhydrazine herangezogen.

Durch Kondensation von D-Fructoson-1-methylphenylhydrazon mit p-Nitrophenylhydrazin in verd. alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Essigsäure wurde das in gelb-orangefarbenen Nadeln kristallisierende D-Fructose-1-methylphenyl-2-[p-nitro-phenyl]-osazon (XXIII) vom Schmp. 221° (Zers.) erhalten, das bereits L. L. Engel⁵⁷⁾ aus D-Fructose-methylphenylosazon durch Einwirkung von p-Nitrophenylhydrazin erhielt.

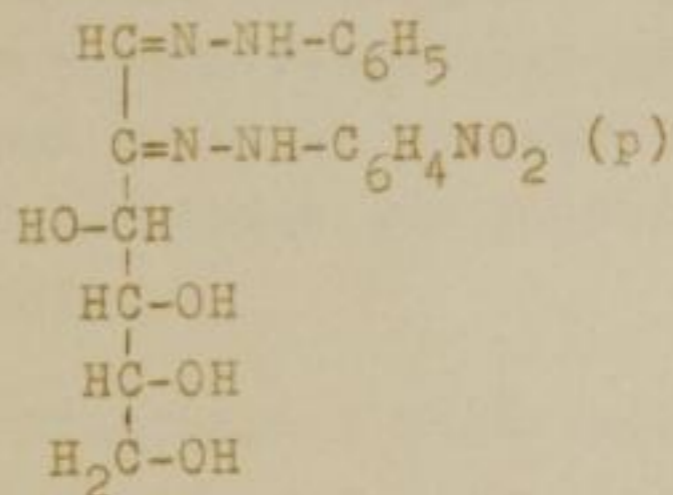
Das orangefarbene D-Fructose-1-phenyl-2-[p-nitro-phenyl]-osazon (XXIV) vom Schmp. 223° (Zers.) ist wesentlich leichter löslich als die entsprechende 1-Methylphenylverbindung. Man darf zum Umkristallisieren nur was-

57) J. Amer. chem. Soc. 57, 2419 [1935].

serfreie Lösungsmittel verwenden, da das D-Fructose-1-phenyl-2-[p-nitro-phenyl]-osazon sonst als Gallerte anfällt.



XXIII



XXIV

Beide Mischosazone geben mit Acetanhydrid in Pyridin Tetraacetylverbindungen. Das Tetraacetat des D-Fructose-1-methylphenyl-2-[p-nitro-phenyl]-osazons kristallisiert aus 96proz. Äthanol in gelben Blättchen, die Acetylverbindung des D-Fructose-1-phenyl-2-[p-nitro-phenyl]-osazons erhält man aus Methanol in feinen gelben Nadeln.

Alle Versuche, die Nitrogruppe in diesen Mischosazonen bei Erhaltung der Osazonstruktur zu reduzieren, führten nicht zum Erfolg. Bei Verwendung von Zink und Salzsäure als Reduktionsmittel entsteht eine klare, farblose Lösung, aus der mit o-Phenylendiamin 2-[D-arabo-Tetrahydroxy-butyl]-chinoxalin erhalten wird. Offensichtlich hat primär eine Hydrolyse zum freien Oson stattgefunden, das dann mit dem Diamin in bekannter Weise zum Chinoxalin-derivat reagiert.

Das o-Nitrophenylhydrazin ist ebenso wie das p-Nitrophenylhydrazin zur Darstellung von Mischosazonen geeignet. So erhält man beim Erhitzen von D-Fructoson-1-methylphenylhydrazon mit o-Nitrophenylhydrazin in verd. Äthanol bei Gegenwart von Essigsäure das in roten Nadeln kristallisierende D-Fructose-1-methylphenyl-2-[o-nitro-phenyl]-osazon (XXV, R=CH₃) vom Schmp. 168-170° (Zers.). Die Lös-

... (faint mirrored text)

... (faint mirrored text)

... (faint mirrored text)

... (faint mirrored text)

... (faint mirrored text)

lichkeitseigenschaften der o-Nitroverbindung und des D-Fructose-1-methylphenyl-2-[p-nitro-phenyl]-osazons sind deutlich verschieden.

Die Acetylierung in Pyridin mit Acetanhydrid unter den üblichen Bedingungen führt beim D-Fructose-1-methylphenyl-2-[o-nitro-phenyl]-osazon zu einer Tetraacetylverbindung, die man durch Umkristallisieren aus 96proz. Äthanol in roten Blättchen erhält.

Durch Kondensation von D-Fructoson-1-phenylhydrazon mit o-Nitrophenylhydrazin bildet sich das D-Fructose-1-phenyl-2-[o-nitro-phenyl]-osazon (XXV, R=H). Dieses gemischte Osazon mit zwei verschiedenen primären Hydrazon-gruppierungen ist wesentlich leichter löslich als die bisher beschriebenen nitrosubstituierten Mischosazone. Es fällt erst aus der Reaktionslösung auf Zusatz von Wasser als Gallerte aus und läßt sich nur schwierig in Form roter Nadeln gewinnen.

Das Tetraacetat des D-Fructose-1-phenyl-2-[o-nitro-phenyl]-osazons gewinnt man nur als amorphes, rotes Produkt.

Vergleicht man D-Fructose-1-methylphenyl-2-[p-nitro-phenyl]-osazon, D-Fructose-1-phenyl-2-[p-nitro-phenyl]-osazon und ihre Tetraacetylverbindungen mit den entsprechenden o-substituierten Substanzen, dann stellt man fest, daß die letzteren dunkler gefärbt sind. Es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß diese Farbvertiefung in Chelatbeziehungen zwischen dem Iminowasserstoff und der o-Nitrogruppe ihre Ursache hat. Das ist bereits von anderen Autoren vermutet und von G. Z e m p l é n und Mitarbb. ⁴⁴⁾ speziell bei der Formazanbildung nachgewiesen worden. Ein Hinweis für die Richtigkeit gibt das Versagen der Osotriazolreaktion beim D-Fructose-1-methylphenyl-2-[o-nitro-phenyl]-osazon und D-Fructose-1-phenyl-2-[o-nitro-phenyl]-osazon.

Die Untersuchung der ...
...
...

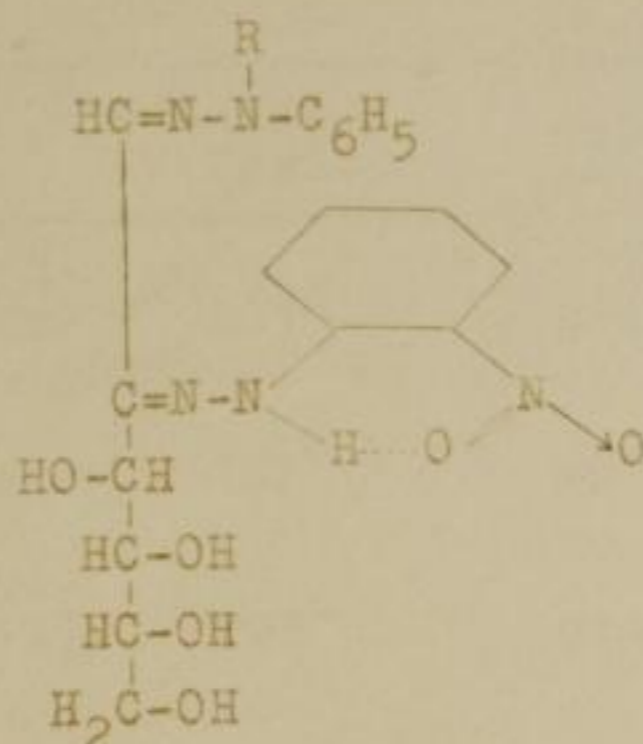
Die Ergebnisse der ...
...
...

Die Untersuchung der ...
...
...

Die Ergebnisse der ...
...
...

Die Untersuchung der ...
...
...

Die Ergebnisse der ...
...
...



XXV

R = -H, -CH₃

Da sich die p- und o-nitrosubstituierten Mischosazone des D-Fructoson-1-methylphenylhydrazons und des D-Fructoson-1-phenylhydrazons erheblich unterscheiden, wurde zum Vergleich der Einfluß einer m-ständigen Nitrogruppe studiert. Das D-Fructose-1-methylphenyl-2-[m-nitro-phenyl]-osazon (XXXIII) erhält man durch Kondensation von D-Fructoson-1-methylphenylhydrazon mit m-Nitrophenylhydrazin in gelb-orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 219° (Zers.). Die Lösungseigenschaften, die gute Kristallisationsfähigkeit und die Farbe des D-Fructose-1-methylphenyl-2-[m-nitro-phenyl]-osazons unterscheiden sich erwartungsgemäß nur wenig von der entsprechenden p-Nitroverbindung.

D-Fructose-1-methylphenyl-2-[m-nitro-phenyl]-osazon gibt bei der Acetylierung mit Acetanhydrid in Pyridin ein Tetraacetat, das in unregelmäßigen, dunkelgelben Kristallen erhalten werden konnte.

Die wichtigsten Daten der Mischosazone aus D-Fructoson-1-methylphenylhydrazon und D-Fructoson-1-phenylhydrazon mit nitrosubstituierten Hydrazinen sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Verbindung	Schmp. (Zers.)	Kristalleigenschaften
D-Fructose-1-methyl-phenyl-2-[p-nitro-phenyl]-osazon	221°	gelborangefarb. Nadeln
Tetraacetylverbindung	162°	gelbe Blättchen
D-Fructose-1-phenyl-2-[p-nitro-phenyl]-osazon	223°	orangefarb. Nadeln
Tetraacetylverbindung	117°	feine gelbe Nadeln
D-Fructose-1-methyl-phenyl-2-[o-nitro-phenyl]-osazon	168-170°	rote Nadeln
Tetraacetylverbindung	125°	rote Blättchen
D-Fructose-1-phenyl-2-[o-nitro-phenyl]-osazon	186°	rote Nadeln
Tetraacetylverbindung		amorphes rotes Pulver
D-Fructose-1-methyl-phenyl-2-[m-nitro-phenyl]-osazon	219°	gelborangefarb. Nadeln
Tetraacetylverbindung	156°	unregelmäßige dunkelgelbe Kristalle

Zu einem besonders interessanten Typ von Mischosazonen gelangt man durch Umsetzung von D-Fructoson-1-phenylhydrazon mit p-Tolylhydrazin zum D-Fructose-1-phenyl-2-[p-tolyl]-osazon (XXVIII) und von D-Fructoson-1-[p-tolylhydrazon] mit Phenylhydrazin zum D-Fructose-1-[p-tolyl]-2-phenylosazon (XXVI). Diese gemischten Osazone enthalten jeweils die gleichen Hydrazinreste, sie unterscheiden sich aber durch die Stellung der Hydrazongruppierungen im Zuckermolekül.

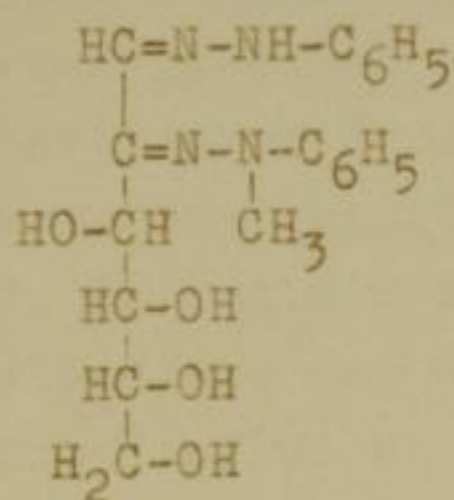
Das D-Fructose-1-phenyl-2-[p-tolyl]-osazon und das D-Fructose-1-[p-tolyl]-2-phenylosazon besitzen als stellungsisomere Osazone die gleichen Löslichkeitseigenschaften und lassen sich aus verd. Äthanol zu gelben

[The page contains a list of entries, likely a table of contents or a list of references, with columns for author names and titles. The text is extremely faint and mostly illegible due to the quality of the scan. Some words like 'Klein', 'Groß', and 'Zusammenfassung' are barely visible.]

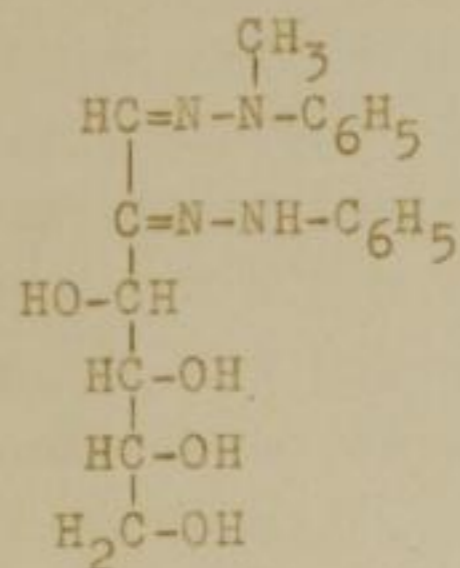
Nadeln vom Schmp. 194° (Zers.) umkristallisieren. Die Bildung der Mischosazone erfolgt spontan beim Versetzen der heißen Osonhydrazonlösung mit der heißen Hydrazinlösung unter Zusatz von Essigsäure. Längere Reaktionszeit muß vermieden werden, damit kein Austausch der Hydrazongruppierungen stattfinden kann, wie dies bereits von F. W e y g a n d und Mitarbb. ¹⁹⁾ bei der Kondensation des D-Fructoson-1-phenylhydrazons mit Phenylhydrazin- $[^{14}\text{C}]$ -hydrochlorid in wäßriger Lösung unter Zusatz von Natriumacetat zum D-Fructose-1-phenyl-2-phenyl $[^{14}\text{C}]$ -osazon beobachtet wurde. Die Autoren führen den Austausch auf die Anwesenheit von Säure zurück, da bei Reihenversuchen festgestellt werden konnte, daß niedrige Säurekonzentration nur einen geringen Austausch des normalen Phenylhydrazinrestes gegen den radioaktiv markierten an das C-Atom 1 bewirkt. Das D-Fructoson-1-phenylhydrazon disproportioniert bereits in essigsaurer Lösung ohne weiteren Hydrazinzusatz in D-Fructose-phenylosazon und Fructoson, und zwar um so mehr, je länger erhitzt wird. Aus diesem Grunde muß bei der Darstellung der stellungsisomeren Mischosazone die Essigsäure zu der jeweiligen Lösung des Hydrazins zugegeben und dann in die heiße Osonhydrazonlösung gegossen werden. Diese engen Reaktionsbedingungen gelten ebenfalls für die Umsetzung des D-Fructoson-1-[p-tolyhydrazons] mit Phenylhydrazin.

Über stellungsisomere Mischosazone A und B wird seit der Jahrhundertwende in der Literatur berichtet. Man versteht unter dieser Bezeichnung Osazone, die einen asymmetrisch disubstituierten und einen primären aromatischen Hydrazinrest im Molekül enthalten. E. V o t o c e k und R. V o n d r a c e k ⁵²⁾ formulierten die Mischosazone A und B als stellungsisomere Osazone folgender Konstitution

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.



A



B

Dagegen kamen E. E. Percival und E. G. V. Percival⁵⁸⁾ zu der Auffassung, daß in beiden Mischosazonen der asymmetrisch disubstituierte Methylphenylhydrazinrest am C-Atom 2 der Zuckerkette haftet. A. E. K h a d e m⁵⁹⁾ bezeichnete das Mischosazon A erneut als D-Fructose-1-phenyl-2-methylphenylosazon. Das lange unstrittene Problem der Mischosazone A und B wurde von G. H e n s e k e und M. B a u t z e^{18, 53)} gelöst. Sie stellten fest, daß es sich bei dem Mischosazon A um das D-Fructose-1-methylphenyl-2-phenylosazon handelt, während das Mischosazon B nur ein mit Mischosazon A verunreinigtes D-Fructose-phenylosazon darstellt. Die Synthese eines stellungsisomeren Mischosazons B aus D-Fructoson-1-phenylhydrazon mit Methylphenylhydrazin gelang bisher nicht. In essigsaurer Lösung tritt die vorher erwähnte Disproportionierung zum D-Fructose-phenylosazon ein, während im neutralen Medium Abbau zu einem Pyrazolonderivat²⁰⁾ erfolgt.

Die neu dargestellten Mischosazone enthalten zwei verschiedenartige primäre Hydrazinreste im Molekül und stellen somit die ersten wirklich stellungsisomeren Osazone dar, die zur Klärung theoretischer Fragen von besonderer Bedeutung sind.

58) J. chem. Soc. [London] 1941, 750.

59) J. chem. Soc. [London] 1953, 3452.

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or title.

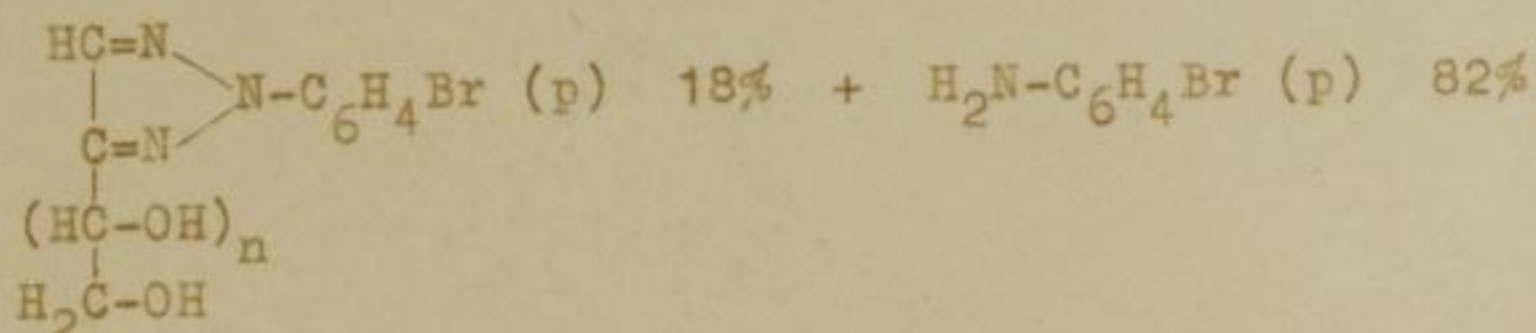
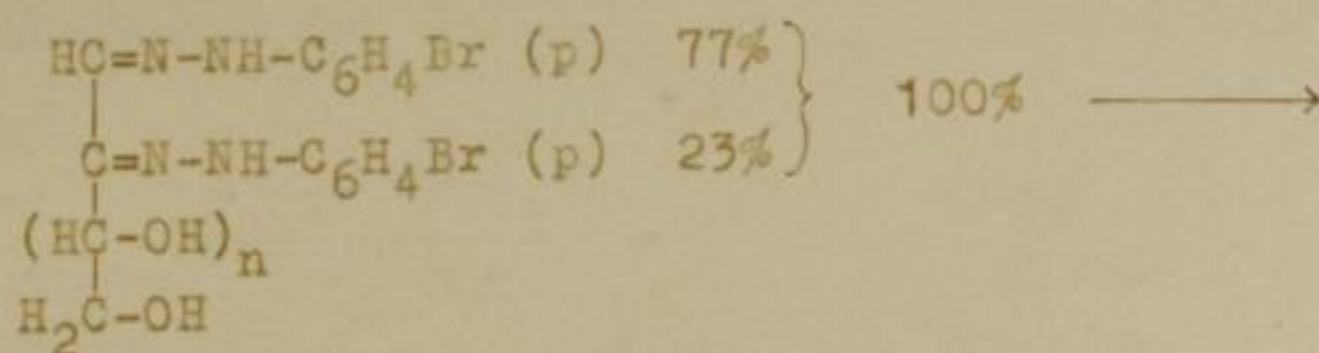
Main body of faint, illegible text, appearing to be several paragraphs of a document.

Additional faint, illegible text at the bottom of the main body.

Faint text at the very bottom of the page, possibly a footer or reference.

Der Konstitutionsbeweis für das D-Fructose-1-phenyl-2-[p-tolyl]-osazon und das D-Fructose-1-[p-tolyl]-2-phenylosazon wurde mit Hilfe der Osotriazolreaktion geführt. Wie bereits W. T. H a s k i n s , R. M. H a n n und C. S. H u d s o n ⁶⁰⁾ fanden, werden die gelbgefärbten Phenylosazone der Hexosen und Pentosen unter dem katalytischen Einfluß von Kupfersulfat in wäßrig/alkoholischer Lösung beim Erhitzen in gut kristallisierte farblose Verbindungen übergeführt. Es handelt sich hierbei um die Polyhydroxyalkyl-osotriazole, die durch Abspaltung von Arylamin aus den Zucker-phenylosazonen gebildet werden. Da in den bisher verwendeten Osazonen beide Phenylhydrazinreste gleichwertig sind, konnte bei dieser Operation auf experimentellem Wege nicht entschieden werden, aus welcher Hydrazongruppierung das Arylamin abgespalten wird. F. W e y g a n d und Mitarbb. ¹⁹⁾ stellten deshalb Osazone dar, die in ihrem Molekül radioaktive Phenylhydrazinreste enthalten. Es gelang diesen Autoren durch Erhitzen von Zucker-p-bromphenylosazon mit p-⁸²-Bromphenylhydrazin ein Osazon zu isolieren, welches den markierten p-Bromphenylhydrazinrest vorwiegend am C-Atom 1 der Zuckerkette trägt. Unter gleichen Bedingungen erhielten sie ein D-Fructose-phenylosazon mit markiertem Phenylhydrazin-^[14C]-rest. Diese Osazone wurden mit Kupfersulfat zu Osotriazolen umgesetzt, um festzustellen, aus welchem Arylhydrazinrest das Arylamin abgespalten wird. Die Ergebnisse zeigten, daß das Arylamin vorwiegend aus dem Arylhydrazinrest am C-Atom 1 des Zuckers herausgespalten wird, wie es das folgende Formelbild wiedergibt.

60) J. Amer. chem. Soc. 66, 735 [1944]; 67, 939 [1945]; 68, 1766 [1946]; 69, 1050, 1461 [1947]; vgl. C. S. H u d s o n , J. org. Chemistry 9, 470 [1944]; E. H a r d e g g e r , A. E l K h a d e m und E. S c h r e i e r , Helv. chim. Acta 34, 253 [1951]; E. H a r d e g g e r u. A. E l K h a d e m , Helv. chim. Acta 30, 900 [1947].



Ganz analog verlief die Osotriazolreaktion beim D-Fructose-phenylosazon- ^{14}C .

Wie aus den oben beschriebenen Beispielen hervorgeht, eignet sich die Osotriazolreaktion zur Strukturaufklärung der Osazone. Umgekehrt gestattet die Verwendung markierter oder stellungsisomerer Mischosazone einen Einblick in den Mechanismus dieser Ringschlußreaktion.

Aus dem D-Fructose-1-[p-tolyl]-2-phenylosazon konnte durch Einwirkung von Kupfersulfat in Dioxan in Übereinstimmung mit den W e y g a n d s chen Befunden das seit langem bekannte Phenylosotriazol der D-Fructose (XXVII) isoliert werden. Die Substanz zeigt mit einer authentischen Probe Phenylosotriazol aus D-Fructose-phenylosazon keine Schmelzpunktsdepression. Die stellungsisomere Verbindung aus D-Fructoson-1-phenylhydrazon und p-Tolylhydrazin gibt unter dem katalytischen Einfluß von Kupfersulfat das bereits von E. H a r d e g g e r und A. E l K h a d e m ⁶¹⁾ beschriebene p-Tolylosotriazol der D-Fructose (XXIX) und stimmt mit einem Osotriazol aus D-Fructose-[p-tolylosazon] in allen Daten überein. Die Darstellung des p-Tolyl-osotriazols gelingt auch ohne Isolierung des Mischosazons. Man versetzt zu diesem Zweck ein äquivalentes Gemisch von D-Fructoson-1-phenylhydrazon und p-Tolylhydrazin mit festem Kupfersulfat und kocht längere Zeit unter Rückfluß.

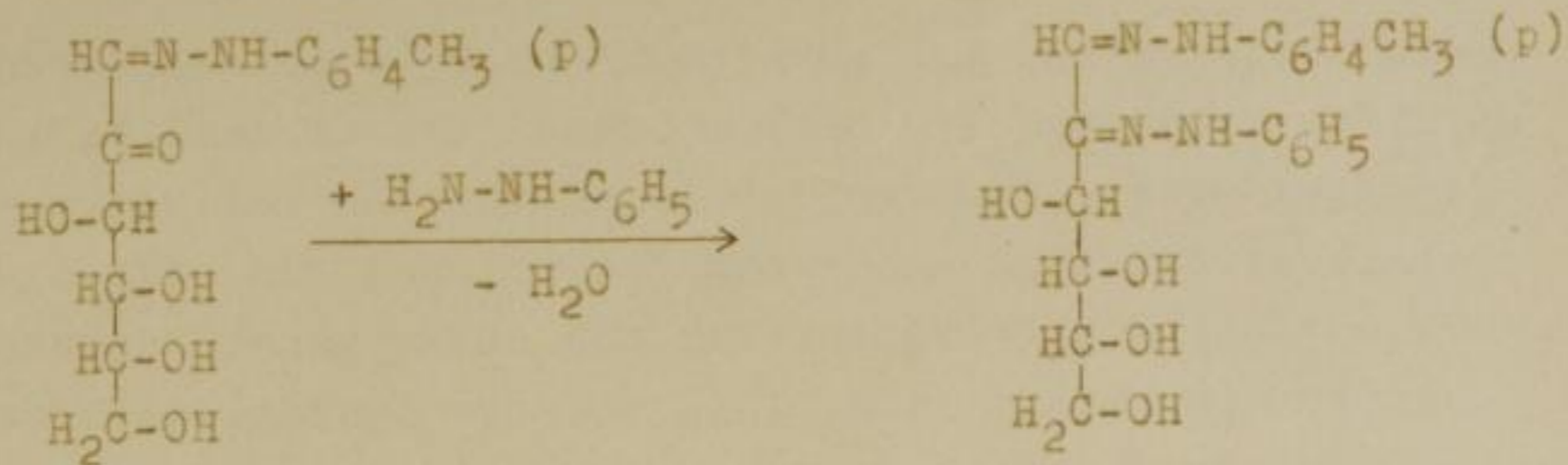
61) Helv. chim. Acta 30, 1478 [1947].

184
185
186
187
188
189
190

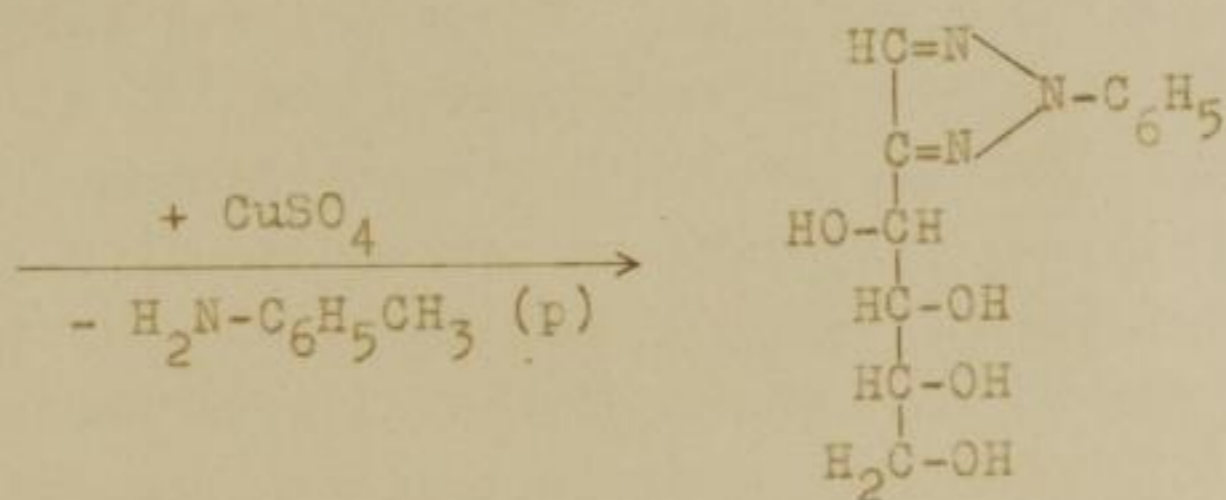
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200

Das Buch enthält die Beschreibung der
einzelnen Gegenstände, die in den
verschiedenen Abteilungen des
Museum aufbewahrt sind. Die
Beschreibung ist in drei
Theile getheilt. Der erste
Theil enthält die Beschreibung
der in den verschiedenen
Abteilungen aufbewahrten
Gegenstände. Der zweite
Theil enthält die Beschreibung
der in den verschiedenen
Abteilungen aufbewahrten
Gegenstände. Der dritte
Theil enthält die Beschreibung
der in den verschiedenen
Abteilungen aufbewahrten
Gegenstände.

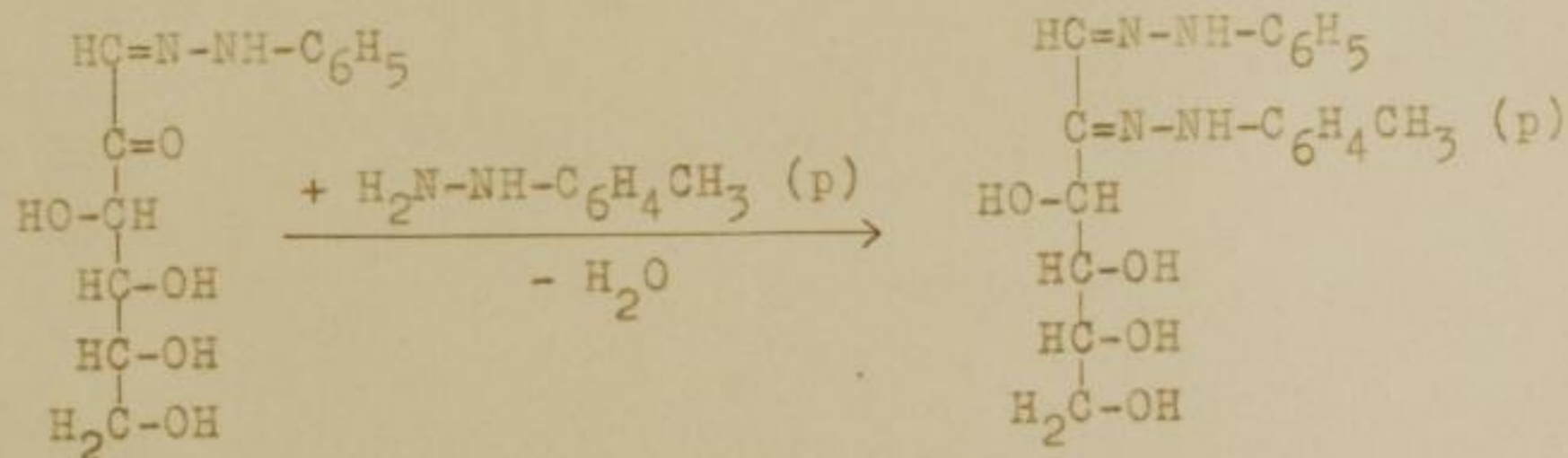
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210



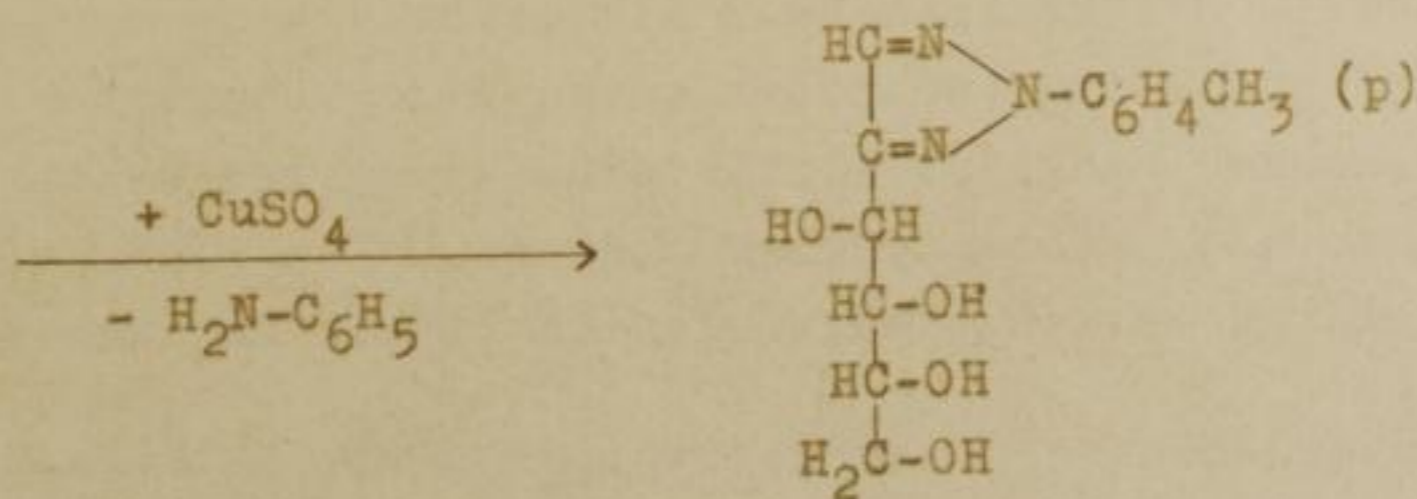
XXVI



XXVII



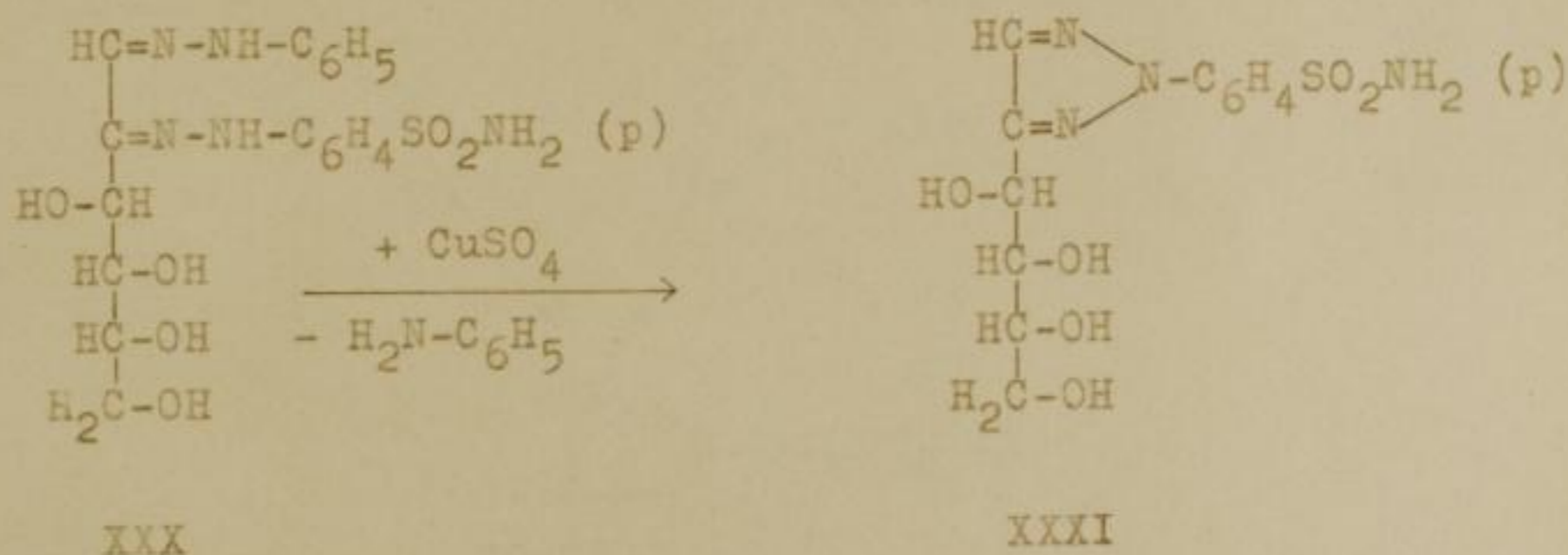
XXVIII



XXIX

Ein analoges Isomerenpaar sollte auch aus D-Fructoson-1-phenylhydrazon und D-Fructoson-1-[p-aminosulfonyl-

phenylhydrazon] durch Umsetzung mit den entsprechenden Hydrazinen zu stellungsisomeren Mischosazonen erhalten werden. Bei der Kondensation von D-Fructoson-1-phenylhydrazon mit p-Aminosulfonyl-phenylhydrazin in essigsaurer Lösung wurde das D-Fructose-1-phenyl-2-[p-aminosulfonyl-phenyl]-osazon (XXX) als gelbbraunes Produkt isoliert, das sich bisher nicht analysenrein erhalten ließ. Bei der Umsetzung des Rohproduktes mit Kupfersulfat entstand jedoch in Übereinstimmung mit den obigen Befunden das bereits von G. H e n s e k e und H. J. B i n t e ⁶²⁾ aus D-Fructose-1-methylphenyl-2-[p-aminosulfonyl-phenyl]-osazon dargestellte 2-[p-Aminosulfonyl-phenyl]-4-[D-arabo-tetrahydroxy-butyl]-osotriazol (XXXI). Die Substanz zeigt mit dem aus D-Fructose-1-methylphenyl-2-[p-aminosulfonyl-phenyl]-osazon dargestellten Osotriazol keine Schmelzpunktsdepression.



Versuche zur Darstellung des stellungsisomeren Mischosazons scheiterten. Die Kondensation von D-Fructoson-1-[p-aminosulfonyl-phenylhydrazon] mit Phenylhydrazin bei Gegenwart von Essigsäure führte zu einem Osazon, das ebenfalls nicht rein erhalten werden konnte. Die Umsetzung mit Kupfersulfat führte zu keiner definierten Verbindung.

Eindeutig verläuft dagegen die Osotriazolreaktion bei Mischosazonen, die einen p-Nitrophenylhydrazinrest enthalten. Das orangefarbene, sehr schwer lösliche

62) Chem. Ber. 88, 1167 [1955].

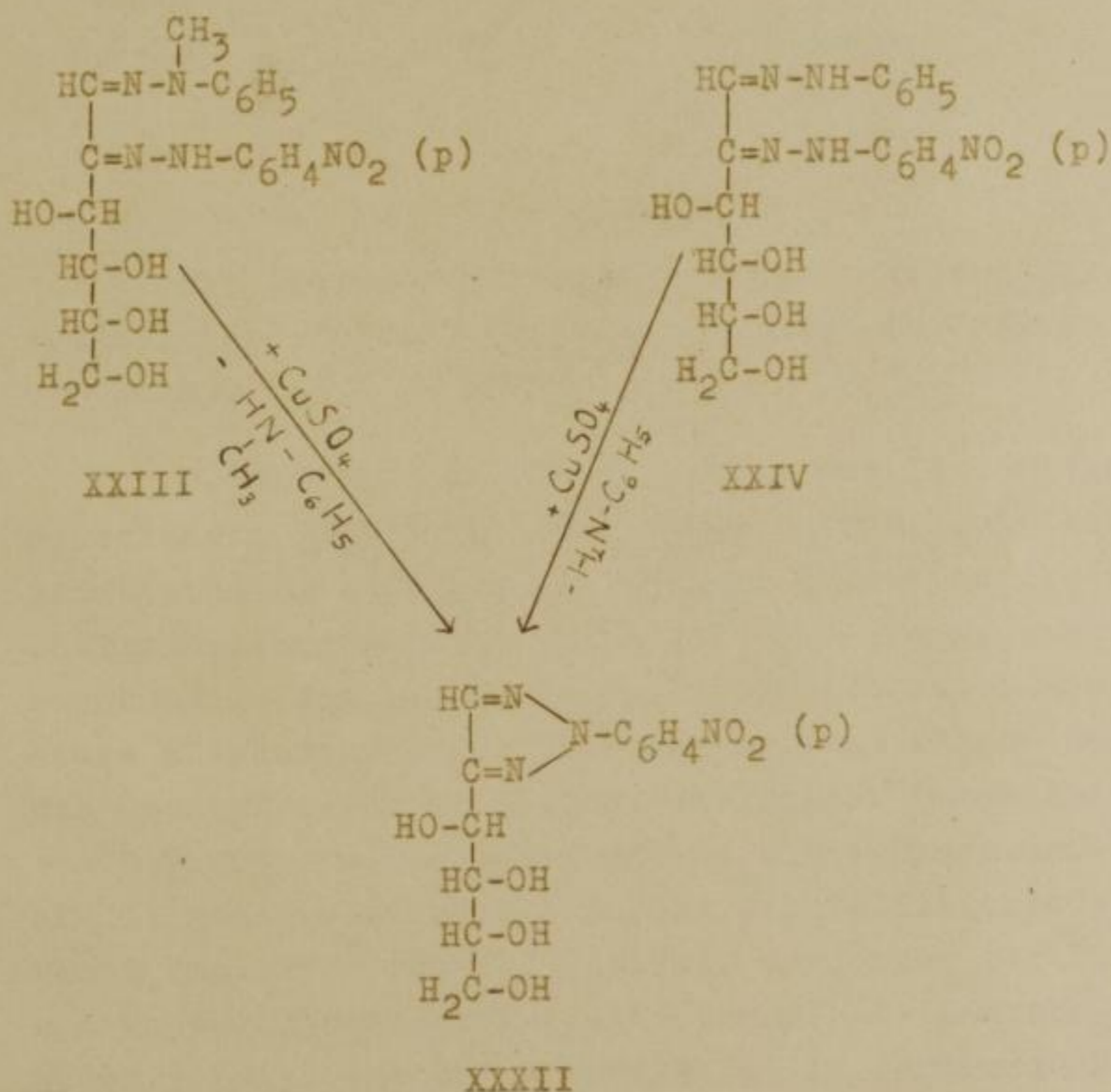
Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

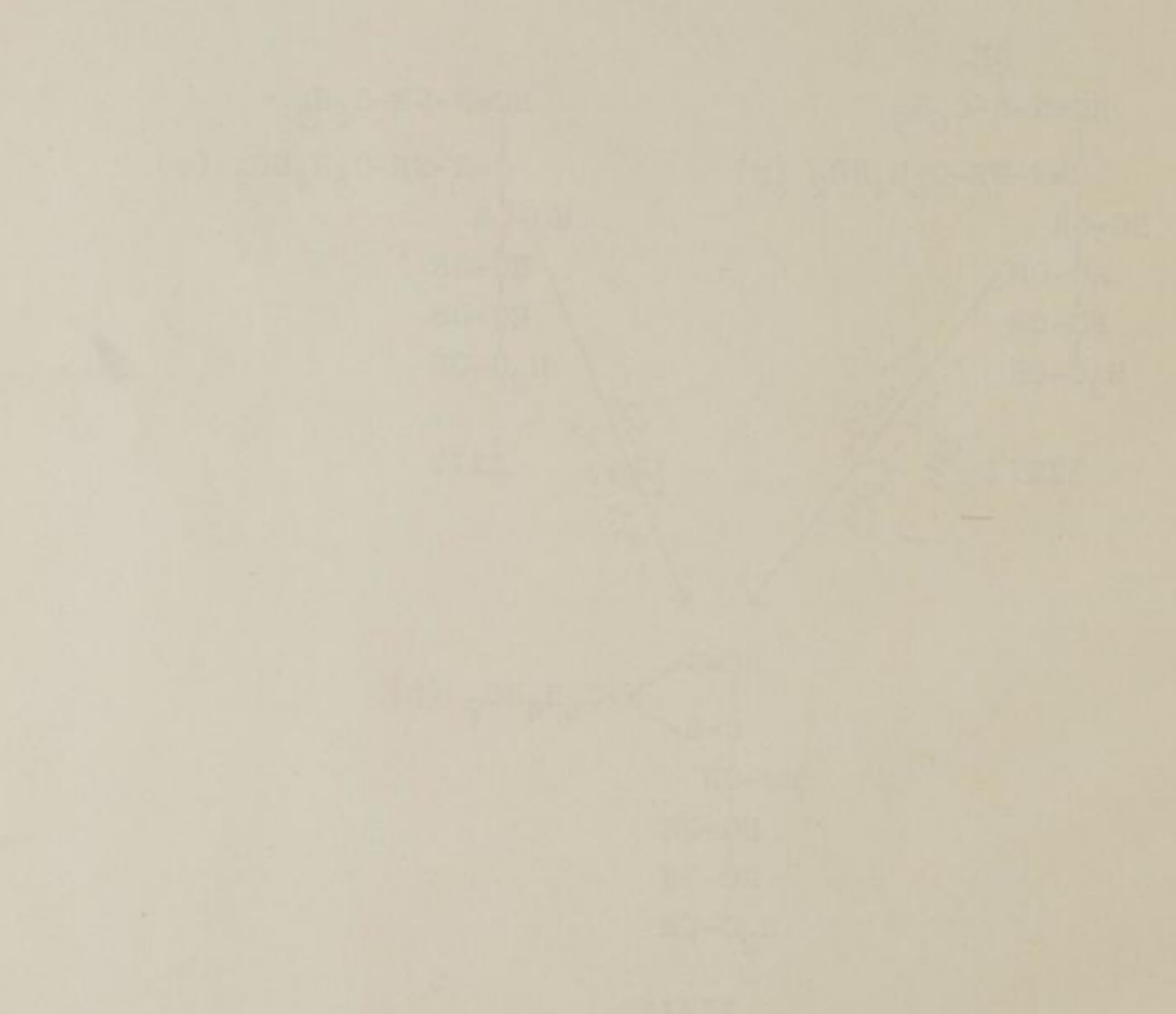
D-Fructose-1-methylphenyl-2-[p-nitro-phenyl]-osazon (XXIII) geht in Dioxan bei Zusatz einer wässrigen Kupfersulfatlösung mit dunkelbrauner Farbe in Lösung, aus der sich beim Erkalten bräunliche Kristalle abscheiden. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser/Dioxan erhält man nahezu farblose Nadeln des 2-[p-Nitro-phenyl]-4-[D-arabo-tetrahydroxy-butyl]-osotriazols (XXXII). Die gleiche Substanz gewinnt man durch Umsetzung von D-Fructose-1-phenyl-2-[p-nitro-phenyl]-osazon (XXIV) mit Kupfersulfat.



Bei der Acetylierung mit Acetanhydrid entsteht die Tetraacetylverbindung des 2-[p-Nitro-phenyl]-4-[D-arabo-tetrahydroxy-butyl]-osotriazols, die aus 96proz. Äthanol in farblosen Nadeln anfällt und bei 104° schmilzt.

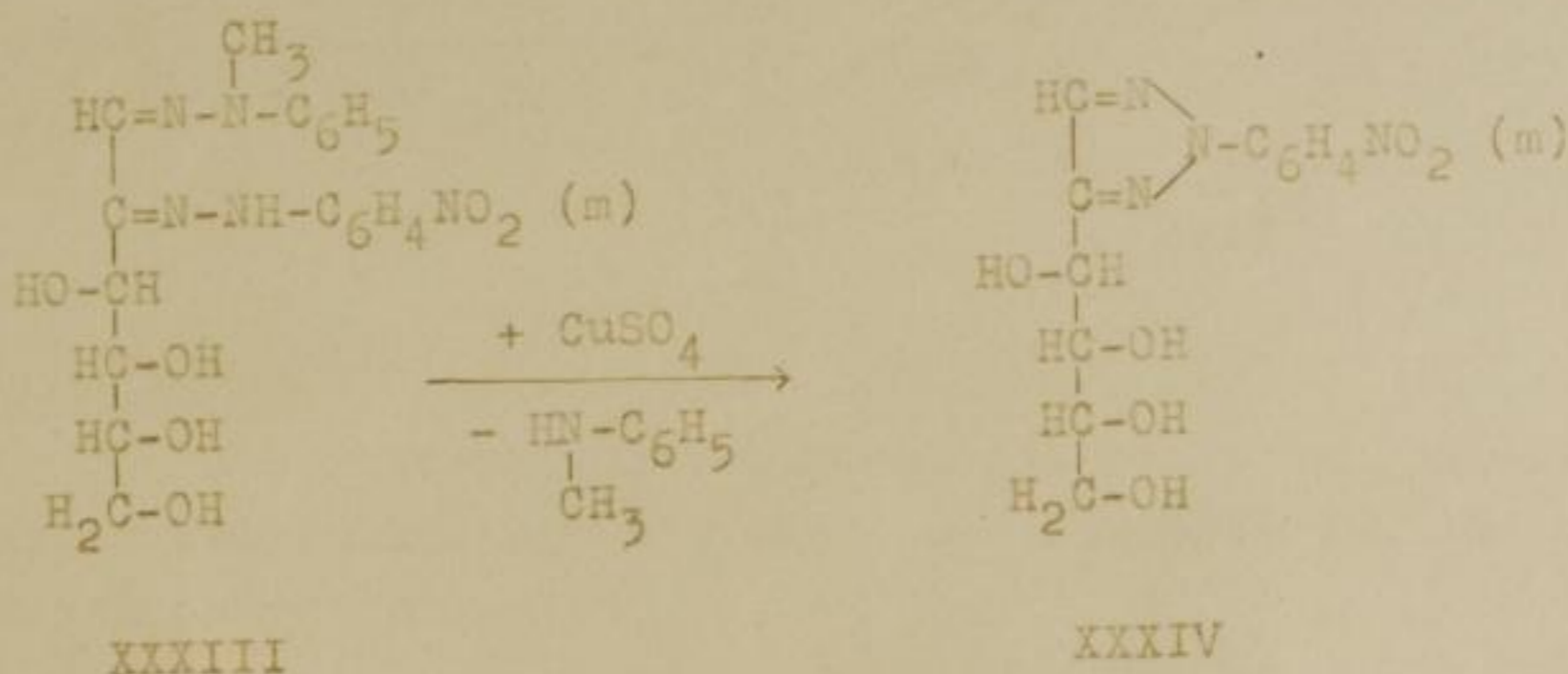
Mit Hilfe der Osotriazolreaktion konnte auch für das D-Fructose-1-methylphenyl-2-[m-nitro-phenyl]-osazon (XXXIII) der Konstitutionsbeweis erbracht werden. Aus

Faint, illegible text at the top of the page, possibly bleed-through from the reverse side.



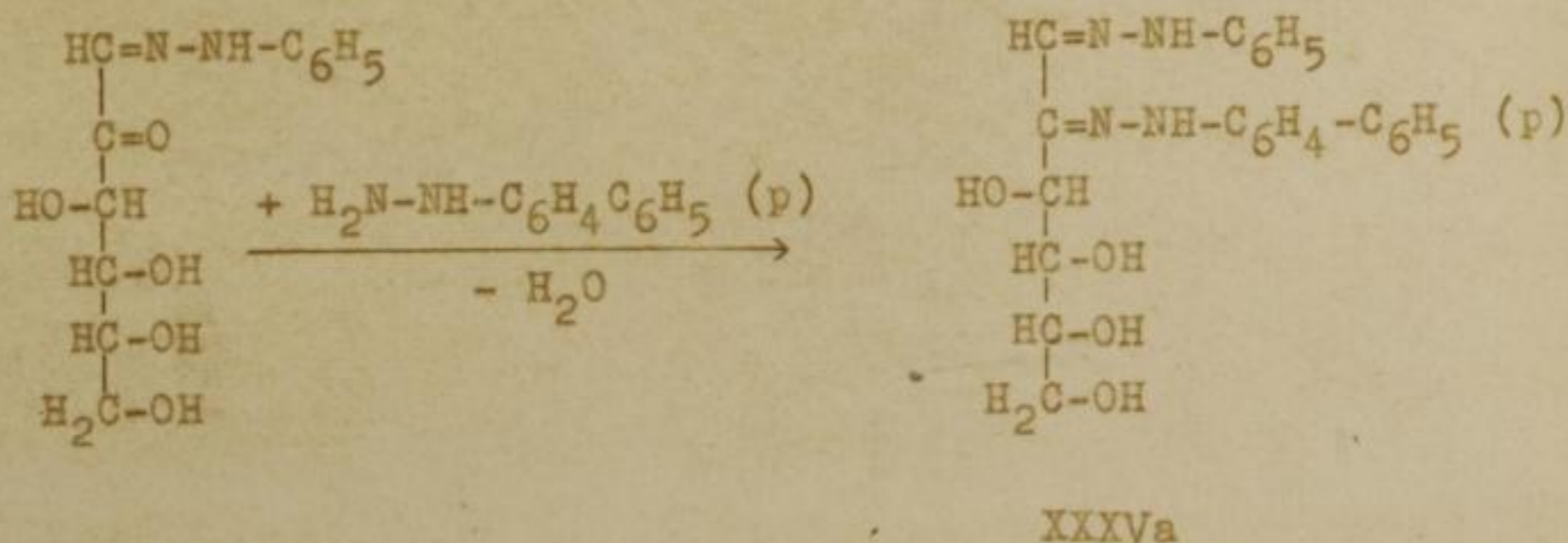
Faint, illegible text at the bottom of the page, likely bleed-through from the reverse side.

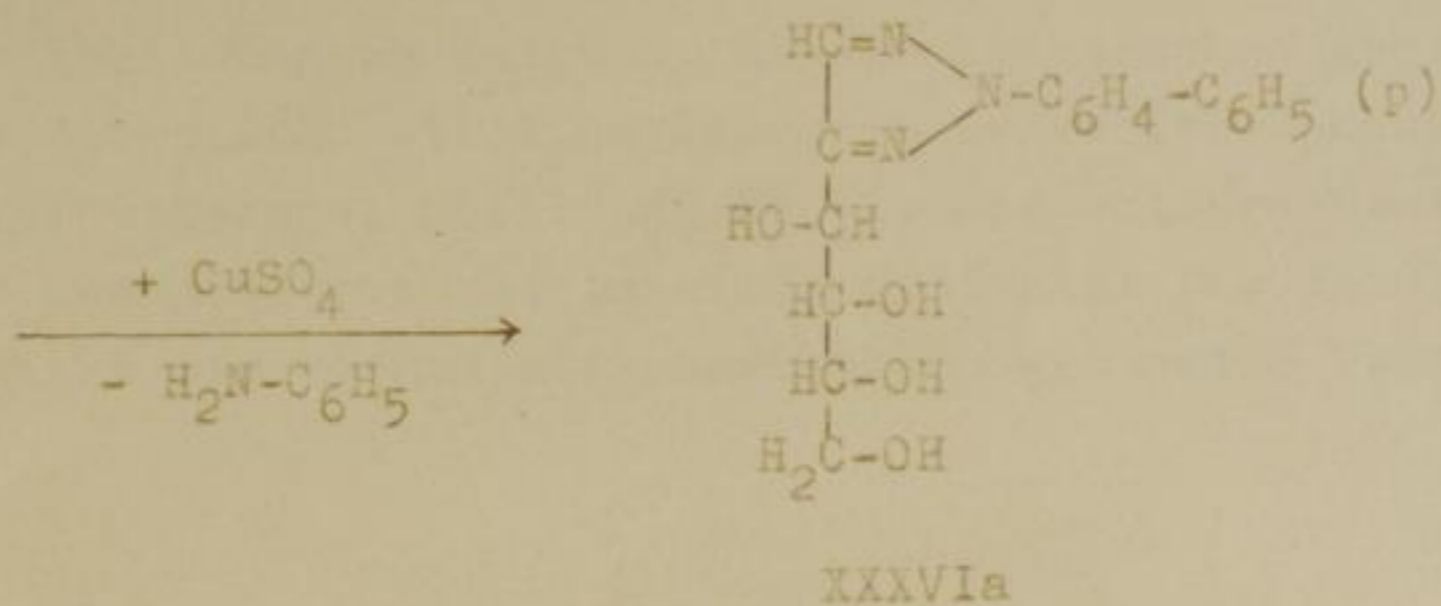
Wasser kristallisiert das 2-[m-Nitro-phenyl]-4-[D-arabo-tetrahydroxy-butyl]-osotriazol (XXXIV) in farblosen Nadeln vom Schmp. 180°.



Die Tetraacetylverbindung des m-Nitrophenylosotriazols der D-Fructose kristallisiert in farblosen Nadeln vom Schmp. 82°.

Obwohl die Charakterisierung der Zucker-osazone als Osotriazole eine bedeutsame Rolle spielt, scheitert die praktische Durchführung in einigen Fällen an den ungünstigen Löslichkeitseigenschaften. Aus diesem Grunde erschien es zweckmäßig, die große Wasserlöslichkeit durch Einführung eines Bi-phenylhydrazinrestes herabzusetzen. Dafür bieten die Osonhydrazone alle Voraussetzungen. Durch Kondensation von D-Fructoson-1-phenylhydrazon mit 4-Hydrazino-biphenyl erhält man ein in gelben Nadeln kristallisierendes Osazon vom Schmp. 189° (Zers.) (XXXVa), das unter der Einwirkung von Kupfersulfat das 2-[p-Biphenyl]-4-[D-arabo-tetrahydroxy-butyl]-osotriazol (XXXVIa) in farblosen Nadeln vom Schmp. 220° liefert.





Die Tetraacetylverbindung des p-Biphenylylosotriazols kristallisiert aus 96proz. Äthanol in farblosen Nadeln vom Schmp. 133^o.

Das Mischosazon aus L-Sorbose-1-[p-tolylhydrazon] und 4-Hydrazino-biphenyl ließ sich nur schwierig reinigen (XXXVb), so daß das Rohprodukt mit Kupfersulfat zur Reaktion gebracht wurde. Das abgespaltene p-Toluidin wurde als Acetylverbindung identifiziert. Die farblosen Nadeln des 2-[p-Biphenylyl]-4-[L-xylo-tetrahydroxy-butyl]-osotriazols (XXXVIb) schmelzen bei 120^o (Zers.).

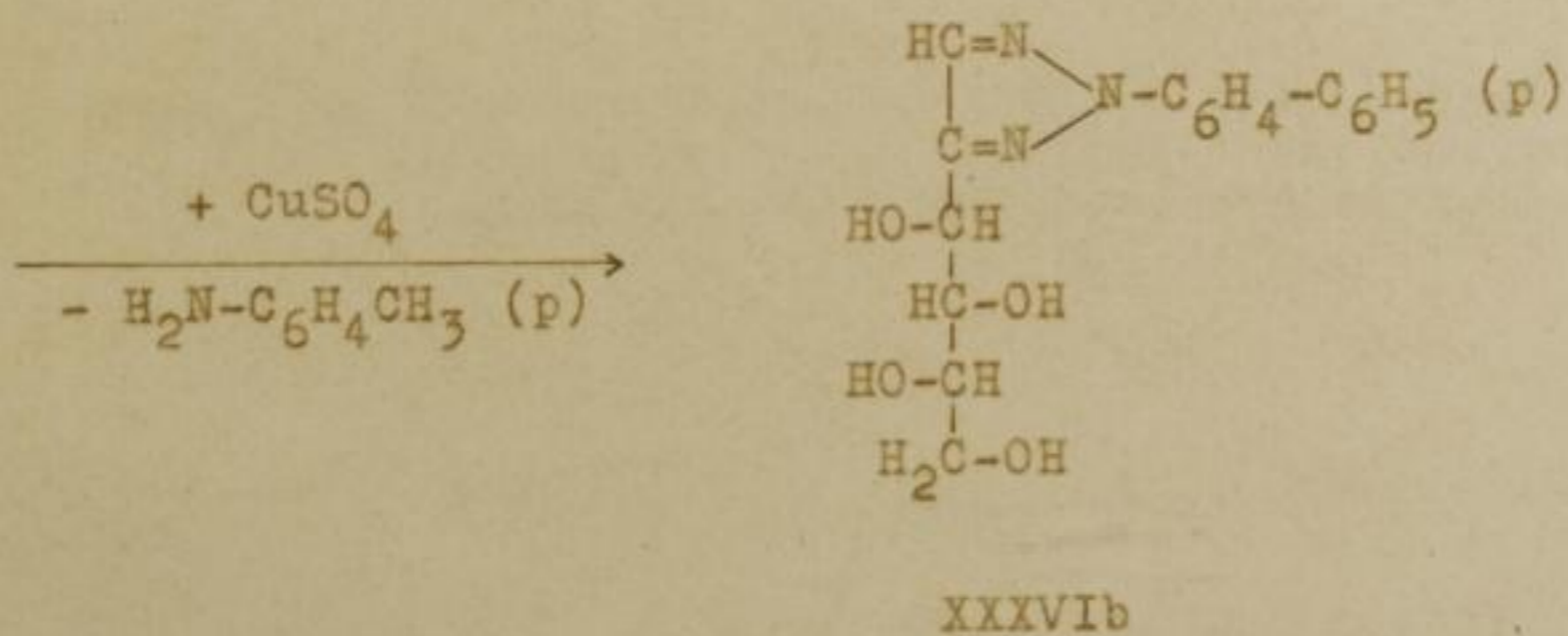
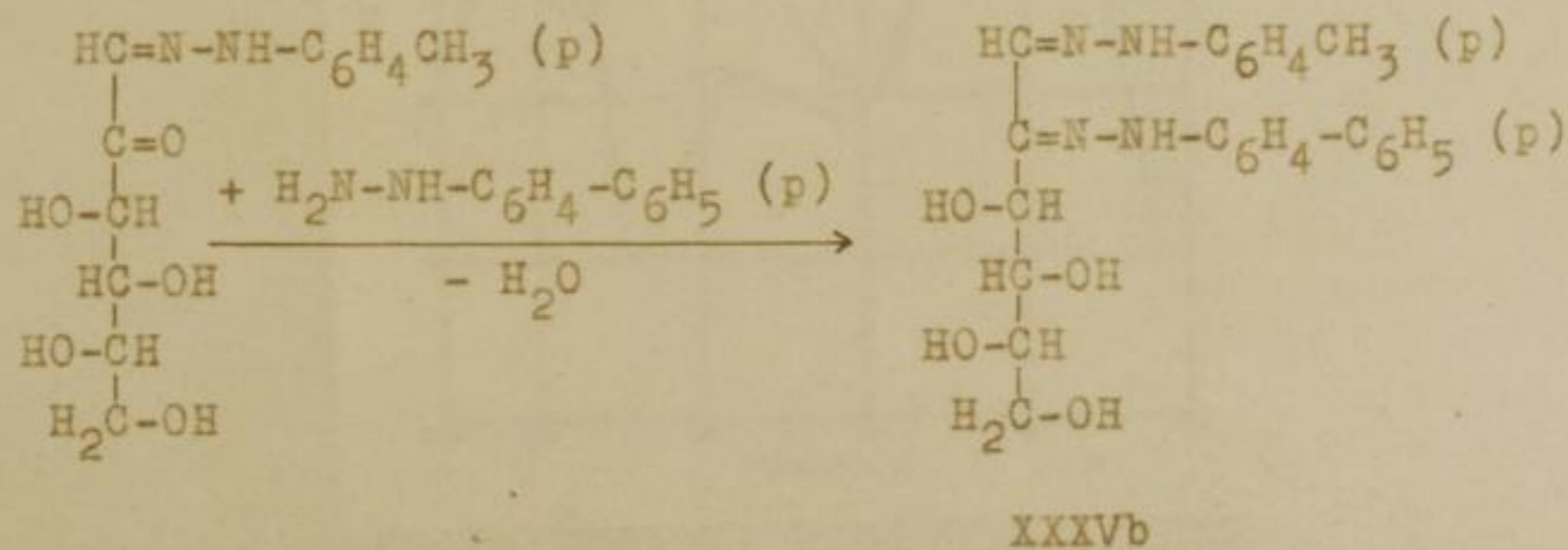


Abbildung 6a zeigt u. a. die identischen Absorptionskurven der beiden stellungsisomeren D-Fructose-phenyl-[p-tolyl]-osazone, Abbildung 6b die der entsprechenden o-, m- und p-nitrosubstituierten Derivate. Die Tabelle 6 beschreibt die wichtigsten Maxima der genannten Verbindungen.

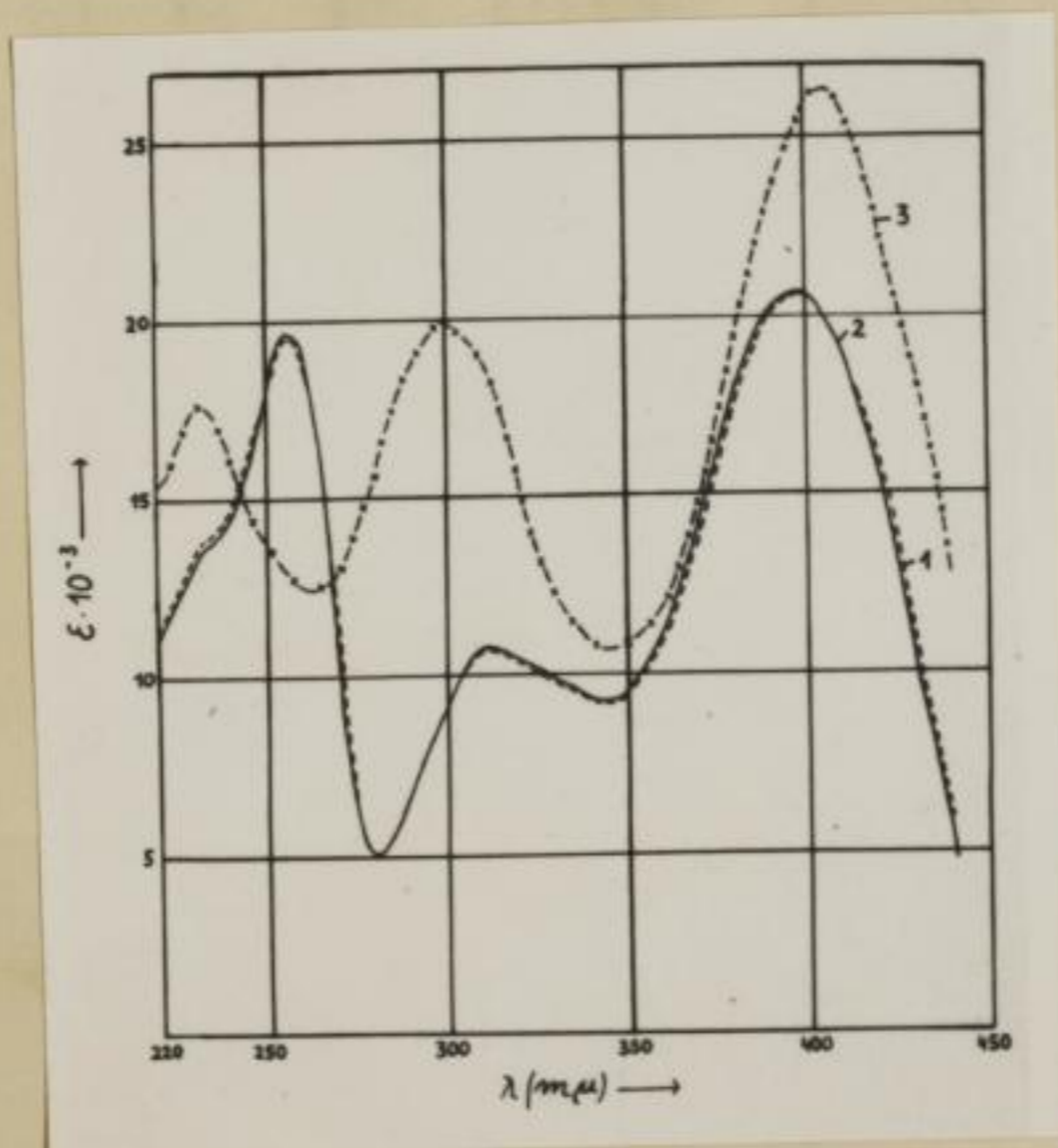


Abb. 6a: D-Fructose-1-phenyl-2-[p-tolyl]-osazon (1),
D-Fructose-1-[p-tolyl]-2-phenylosazon (2),
D-Fructose-1-phenyl-2-[p-biphenyl]-osazon (3).

Faint, illegible text at the top of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

Faint, illegible text at the bottom of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

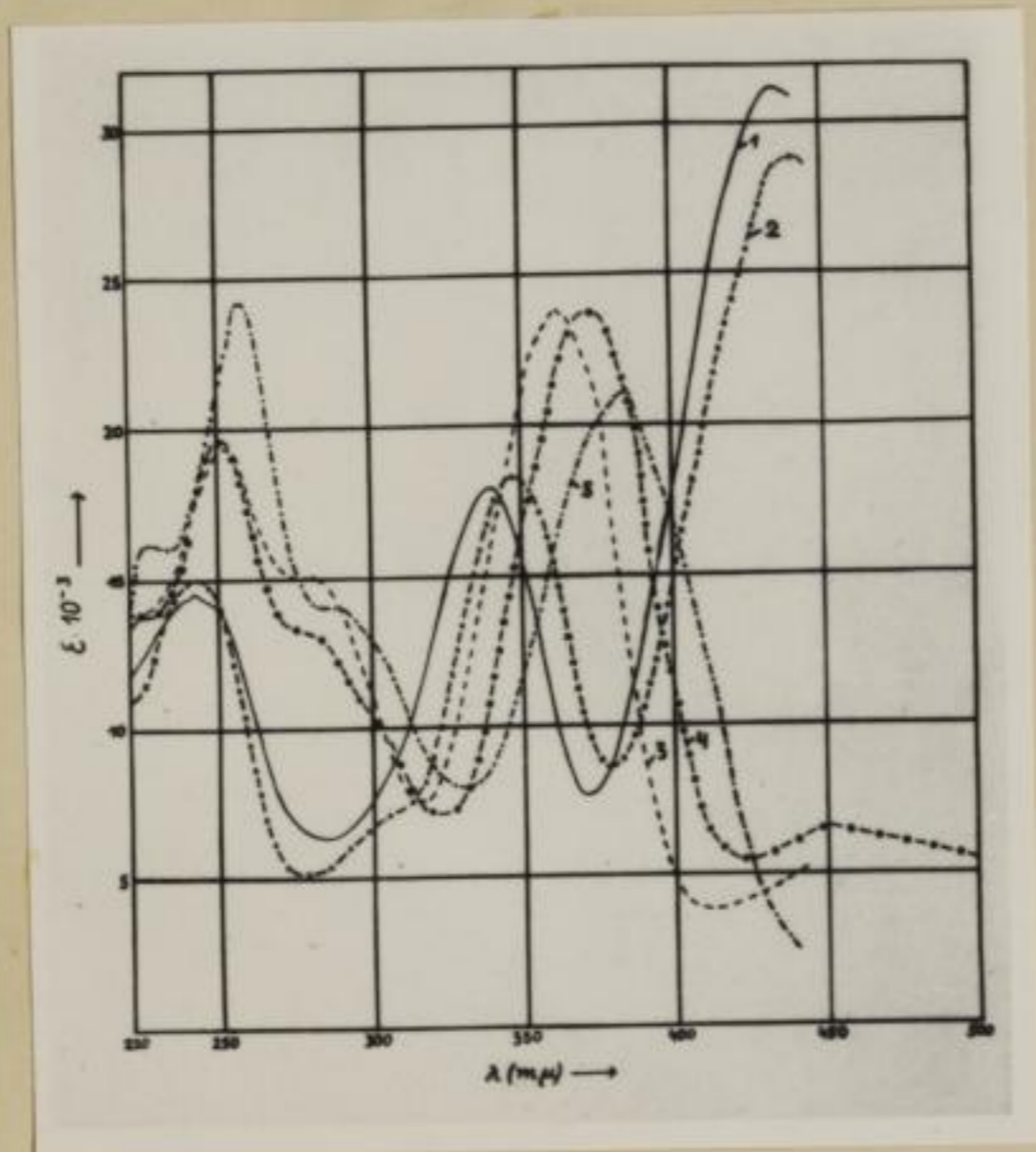


Abb. 6b: D-Fructose-1-methylphenyl-2-[p-nitro-phenyl] -
osazon (1),
D-Fructose-1-phenyl-2-[p-nitro-phenyl] -osazon (2),
D-Fructose-1-methylphenyl-2-[o-nitro-phenyl] -
osazon (3),
D-Fructose-1-phenyl-2-[o-nitro-phenyl] -osazon (4),
D-Fructose-1-methylphenyl-2-[m-nitro-phenyl] -
osazon (5)

Tabelle 6^{x)}

Verbindung	I		II		III	
	λ_{\max}	ϵ_{\max}	λ'_{\max}	ϵ'_{\max}	λ''_{\max}	ϵ''_{\max}
a) D-Fructose-1-phenyl-2-[p-tolyl]-osazon	256-257	19600	311	10700	400	20600
D-Fructose-1-[p-tolyl]-2-phenylosazon	256-257	19800	311	11000	400	20800
D-Fructose-1-phenyl-2-[p-biphenylyl]-osazon	232	17700	299	20000	404-405	26300
b) D-Fructose-1-methylphenyl-2-[p-nitrophenyl]-osazon	241-242	14500	340	18100	433-434	31300
D-Fructose-1-phenyl-2-[p-nitrophenyl]-osazon	241-244	15000	347	18400	441	28900
D-Fructose-1-methylphenyl-2-[o-nitrophenyl]-osazon	251-252	19400	280	15200	362	23900
D-Fructose-1-phenyl-2-[o-nitrophenyl]-osazon	250	19800	372	23900	450	46100
D-Fructose-1-methylphenyl-2-[m-nitrophenyl]-osazon	225	16200	257	24200	385	21200

x) Wellenlängen in $m\mu$

5. Zusammenfassung

- I. Es wurden Osonhydrazone mit primären Hydrazinresten durch partielle Hydrolyse der entsprechenden Osazone und durch Umsetzung der alkalischen Osonlösung der D-Fructose, D-Galaktose und L-Sorbose mit primären Arylhydrazinen dargestellt.
- II. Die Konstitution der primären Osonhydrazone wurde durch Vergleiche der UV-Spektren mit den der entsprechenden Methylglyoxalverbindungen und durch die Formazanbildung geklärt. Die Osonhydrazone mit primären Hydrazinresten sind als offenkettige Derivate einer echten Dicarboxylform zu formulieren, bei denen der primäre Hydrazinrest am C-Atom 1 des Zuckermoleküls haftet.
- III. Durch Umsetzung der primären Osonhydrazone mit Diazoniumsalzen aromatischer Amine bilden sich Osonformazane, die mit aliphatischen und aromatischen Hydrazinen zu Osazon-formazanen kondensieren.
- IV. Aus den primären Osonhydrazonen wurden durch Umsetzung mit andersartigen primären Hydrazinen gemischte Osazone erhalten. Als die ersten echten stellungsisomeren Mischosazone wurden D-Fructose-1-phenyl-2-[p-tolyl]-osazon und D-Fructose-1-[p-tolyl]-2-phenyl-osazon dargestellt. Die Stellung der Hydrazinreste in den gemischten primären Osazonen wurde durch Umsetzung mit Kupfersulfat zu den Oso-triazolen geklärt. Gleichzeitig wurde durch diese Reaktion experimentell bewiesen, daß der Ringschluß zum Oso-triazol immer durch Abspaltung von Arylamin aus dem Hydrazinrest am C-Atom 1 des Zucker-osazons erfolgt.

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

III. Beschreibung der Versuche

1. Darstellung einer Osonlösung

7,2 g (0,02 Mol) D-Fructose-phenylosazon werden in 40 ccm Wasser, 80 ccm Äthanol und 0,06 Mol Salzsäure suspendiert und bei 40 - 45° innerhalb 30 Min. 0,04 Mol Nitritlösung unter Rühren zutropft. Man neutralisiert mit 2,72 g (0,02 Mol) Natriumacetat und destilliert den Alkohol im Vak. ab. Die Osonlösung wird mit Natronlauge auf p_H 8 eingestellt, zur Entfernung der Nebenprodukte mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt und filtriert.

2. D-Fructoson-1-[p-tolyhydrazon] (Ia)

- a) Die nach obigem Verfahren erhaltene Osonlösung wird mit einer alkohol. Lösung von 0,61 g (0,005 Mol) p-Tolyhydrazin versetzt und einige Stdn. bei Raumtemp. aufbewahrt. Der ausgeschiedene Kristallbrei wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausb. 1,66 g (29,4% d. Th.). Aus Wasser gelbe Nadeln vom Schmp. 174° (Zers.).

$C_{13}H_{18}N_2O_5$ (282,3) Ber. C 55,31 H 6,42 N 9,93
Gef. C 55,52 H 6,34 N 10,33

$[\alpha]_D^{20}$: - 348° (c = 1,0; Pyridin)

- b) 7,6 g (0,02 Mol) D-Fructose-[p-tolylosazon] werden in 40 ccm Wasser, 80 ccm Äthanol und 0,04 Mol Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 0,03 Mol Nitritlösung unter Turbinieren bei einer Badtemp. von 50 - 55° gelöst. Man neutralisiert mit 1,36 g (0,01 Mol) Natriumacetat. Beim Einengen des Lösungsmittels im Vak. scheiden sich bereits gelbe Kristalle ab. Ausb. 1,24 g (22% d. Th.). Aus Wasser gelbe Nadeln vom Schmp. 174° (Zers.).

3. D-Fructoson-1-[p-aminosulfonyl-phenylhydrazon] (IV)

0,93 g (0,005 Mol) p-Aminosulfonyl-phenylhydrazin werden in verd. Natronlauge suspendiert und zu einer Osonlösung zugesetzt. Man rührt bei Raumtemp. bis zur völligen Lösung des Hydrazins. Über Nacht kristallisieren 0,82 g (11,8% d. Th.) einer schwach gelbgefärbten Substanz vom Schmp. 176° (Zers.). Aus Wasser mit Tierkohle fast farblose Nadeln vom Schmp. 190° (Zers.).

$C_{12}H_{17}N_3O_7S$ (347,3) Ber. C 41,49 H 4,93 N 12,10
Gef. C 41,43 H 4,98 N 12,01

$[\alpha]_D^{20}$: - 240° (c = 1,0; Pyridin)

4. D-Fructoson-1-[p-biphenylhydrazon] (VI)

Die Osonlösung (p_H 8) wird tropfenweise unter starkem Rühren zu einer alkohol. Lösung von 0,92 g (0,005 Mol) 4-Hydrazino-biphenyl bei 40 - 45° zugesetzt. Bereits während der Reaktion fällt ein Niederschlag aus. Der Alkohol wird im Vak. abdestilliert und der Rückstand mit Wasser versetzt. Man erhält 1,2 g (17,5% d. Th.) einer gelborangen mikrokristallinen Substanz vom Schmp. 174° (Zers.). Durch Umkristallisieren aus Äthanol/Pyridin/Wasser erhöht sich der Schmp. auf 190° (Zers.).

$C_{18}H_{20}N_2O_5$ (344,4) Ber. C 62,78 H 5,85 N 8,14
Gef. C 62,85 H 5,55 N 8,07

$[\alpha]_D^{20}$: - 350° (c = 1,0; Pyridin)

5. D-Galaktoson-1-[p-tolylhydrazon] (Ib)

Die D-Galaktosonlösung wird analog der D-Fructosonlösung dargestellt.

Eine alkohol. Lösung von 0,61 g (0,005 Mol) p-Tolylhydrazin wird zu der alkalischen Osonlösung gegeben und das Reaktionsgemisch mehrere Stdn. bei Raumtemp. aufbewahrt. Man erhält 1,4 g (24,8% d. Th.) Osonhydrazon

187) (Hauptstadt) - (Stadt) - (Stadt)

Die Stadt (Hauptstadt) ist die Hauptstadt des Landes (Stadt) und hat eine Fläche von (Stadt) km². Die Bevölkerung beträgt (Stadt) Einwohner. Die Stadt (Hauptstadt) ist die Hauptstadt des Landes (Stadt) und hat eine Fläche von (Stadt) km². Die Bevölkerung beträgt (Stadt) Einwohner.

Die Stadt (Hauptstadt) ist die Hauptstadt des Landes (Stadt) und hat eine Fläche von (Stadt) km². Die Bevölkerung beträgt (Stadt) Einwohner.

Die Stadt (Hauptstadt) ist die Hauptstadt des Landes (Stadt) und hat eine Fläche von (Stadt) km². Die Bevölkerung beträgt (Stadt) Einwohner.

188) (Hauptstadt) - (Stadt) - (Stadt)

Die Stadt (Hauptstadt) ist die Hauptstadt des Landes (Stadt) und hat eine Fläche von (Stadt) km². Die Bevölkerung beträgt (Stadt) Einwohner. Die Stadt (Hauptstadt) ist die Hauptstadt des Landes (Stadt) und hat eine Fläche von (Stadt) km². Die Bevölkerung beträgt (Stadt) Einwohner.

Die Stadt (Hauptstadt) ist die Hauptstadt des Landes (Stadt) und hat eine Fläche von (Stadt) km². Die Bevölkerung beträgt (Stadt) Einwohner.

Die Stadt (Hauptstadt) ist die Hauptstadt des Landes (Stadt) und hat eine Fläche von (Stadt) km². Die Bevölkerung beträgt (Stadt) Einwohner.

Die Stadt (Hauptstadt) ist die Hauptstadt des Landes (Stadt) und hat eine Fläche von (Stadt) km². Die Bevölkerung beträgt (Stadt) Einwohner.

189) (Hauptstadt) - (Stadt) - (Stadt)

Die Stadt (Hauptstadt) ist die Hauptstadt des Landes (Stadt) und hat eine Fläche von (Stadt) km². Die Bevölkerung beträgt (Stadt) Einwohner. Die Stadt (Hauptstadt) ist die Hauptstadt des Landes (Stadt) und hat eine Fläche von (Stadt) km². Die Bevölkerung beträgt (Stadt) Einwohner.

vom Schmp. 112° (Zers.). Aus Wasser mit Tierkohle gelbe Nadeln vom Schmp. 146° (Zers.).

$C_{13}H_{18}N_2O_5$ (282,3) Ber. C 55,31 H 6,42 N 9,93
Gef. C 55,39 H 6,29 N 10,13

$[\alpha]_D^{20}$: $+ 58^{\circ}$ (c = 1,0; Pyridin)

6. L-Sorboson-1-[p-tolylhydrazon] (Ic)

Die L-Sorbosonlösung wird wie üblich dargestellt. Man gibt zu einer L-Sorbosonlösung 0,61 g (0,005 Mol) p-Tolylhydrazin in Äthanol und bewahrt das Reaktionsgemisch mehrere Stdn. bei Raumtemp. auf. Das Rohprodukt wird zur Entfernung der Verunreinigungen in Essigester aufgeschlämmt. Ausb. 0,95 g (16,8% d. Th.) vom Schmp. 105° (Zers.). Aus Wasser mit Tierkohle gelbe Nadeln vom Schmp. 117° (Zers.).

$C_{13}H_{18}N_2O_5$ (282,3) Ber. N 9,93 Gef. N 10,03

$[\alpha]_D^{20}$: $- 313^{\circ}$ (c = 1,0; Pyridin)

7. D-Fructoson-N-phenyl-N'-[p-tolyl]-formazan (IXa)

a) 2,82 g (0,01 Mol) D-Fructoson-1-p-tolylhydrazon werden in 30 ccm Äthanol und 30 ccm Pyridin gelöst, mit 3,5 g krist. Natriumacetat versetzt und bei -5° tropfenweise unter Rühren mit einer aus 1,3 g Anilin bereiteten Diazoniumsalzlösung versetzt, wobei sich das Reaktionsgemisch rot färbt. Nach Beendigung der Reaktion wird dieses mit 300 ccm Wasser versetzt und einen Tag im Kühlschrank aufbewahrt. Ausb. 1,65 g (43% d. Th.) vom Schmp. 137° (Zers.). Aus n-Butanol erhält man die Substanz zunächst gallertig. Scharf abgesaugt und getrocknet löst sich das Formazan aus 96proz. Äthanol zu roten Nadeln

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or introductory paragraph.

Faint, illegible section header or title.

First main paragraph of faint, illegible text.

Second main paragraph of faint, illegible text.

Faint, illegible section header or title.

Third main paragraph of faint, illegible text.

vom Schmp. 187° (Zers.) umkristallisieren.

$C_{19}H_{22}N_4O_5$	(386,4)	Ber.	C 59,06	H 5,74	N 14,50
		Gef.	C 59,00	H 5,56	N 14,53

b) 2,68 g (0,01 Mol) D-Fruktoson-1-phenylhydrazon werden unter den oben genannten Bedingungen mit einer aus 1,5 g p-Toluidin bereiteten Diazoniumsalzlösung umgesetzt. Ausb. 1,85 g (48% d. Th.) vom Schmp. 148° (Zers.). Aus 96proz. Äthanol rote Nadeln vom Schmp. 187° (Zers.). Der Mischschmp. mit der Substanz nach a) zeigt keine Depression.

$C_{19}H_{22}N_4O_5$	(386,4)	Ber.	C 59,06	H 5,74	N 14,50
		Gef.	C 59,35	H 5,76	N 14,28

8. D-Galaktoson-N-phenyl-N'-[p-tolyl]-formazan (IXb)

Aus 2,82 g (0,01 Mol) D-Galaktoson-1-[p-tolylhydrazon] und einer aus 1,3 g Anilin bereiteten Diazoniumsalzlösung erhält man bereits nach 15 Min. 1,75 g (45% d. Th.) Formazan vom Schmp. 145° (Zers.). Aus n-Butanol und anschließend aus 96proz. Äthanol hellrote Nadeln vom Schmp. 174° (Zers.).

$C_{19}H_{22}N_4O_5$	(386,4)	Ber.	C 59,06	H 5,74	N 14,50
		Gef.	C 59,15	H 5,93	N 14,65

9. L-Sorbose-N-phenyl-N'-[p-tolyl]-formazan (IXc)

2,82 g (0,01 Mol) L-Sorbose-1-[p-tolylhydrazon] geben mit einer Diazoniumsalzlösung aus 1,3 g Anilin nach dem Versetzen mit 300 ccm Wasser dunkle Schmierer, die beim Aufbewahren im Kühlschrank fest werden. 1,3 g (34% d. Th.) vom Schmp. 124° (Zers.). Nach dem Umkristallisieren aus n-Butanol und anschließend aus 96proz. Äthanol rote

Nadeln vom Schmp. 164° (Zers.).

$C_{19}H_{22}N_4O_5$ (386,4) Ber. C 59,06 H 5,74 N 14,50
Gef. C 59,23 H 5,81 N 14,71

10. D-Fructoson-N-phenyl-N'-[p-aminosulfonyl-phenyl]-formazan (X)

1,73 g (0,005 Mol) D-Fructoson-1-[p-aminosulfonyl-phenylhydrazon] werden in 15 ccm Äthanol und 25 ccm Pyridin in der Wärme gelöst, 1,75 g krist. Natriumacetat zugegeben und bei -5° mit einer aus 0,65 g Anilin bereiteten Diazoniumsalzlösung tropfenweise unter Rühren versetzt. Beim Zufügen von Wasser erhält man 0,67 g (30% d. Th.) vom Schmp. 171° (Zers.). Aus n-Butanol rotbraune Nadeln vom Schmp. 197° (Zers.).

$C_{18}H_{21}N_5O_7S$ (451,4) Ber. C 47,89 H 4,69 N 15,51
Gef. C 47,79 H 4,80 N 15,63

11. D-Fructoson-N.N'-di-[p-tolyl]-formazan (XIa)

Zu einer Lösung von 1,41 g (0,005 Mol) D-Fructoson-1-[p-tolylhydrazon] in 15 ccm Äthanol und 15 ccm Pyridin gibt man 1,75 g krist. Natriumacetat und versetzt bei -5° mit einer aus 0,75 g p-Toluidin bereiteten Diazoniumsalzlösung. Nach Zugabe von 150 ccm Wasser erhält man 1,05 g (52% d. Th.) des Formazans vom Schmp. 150° (Zers.). Aus 96proz. Äthanol rote Nadeln vom Schmp. 182° (Zers.).

$C_{20}H_{24}N_4O_5$ (400,4) Ber. C 59,99 H 6,04 N 13,99
Gef. C 59,81 H 6,02 N 13,97

12. D-Galaktoson-N.N'-di[p-tolyl]-formazan (XIb)

1,41 g (0,005 Mol) D-Galaktoson-1-[p-tolylhydrazon] werden wie oben beschrieben mit einer aus 0,75 g p-Toluidin dargestellten Diazoniumsalzlösung versetzt. 1,25 g

(62% d. Th.) vom Schmp. 165° (Zers.). Aus 96proz. Äthanol hellrote Nadeln vom Schmp. 192° (Zers.).

$C_{20}H_{24}N_4O_5$ (400,4) Ber. C 59,99 H 6,04 N 13,99
Gef. C 60,20 H 6,27 N 14,08

13. D-Fructoson-N-[p-nitro-phenyl]-N'-phenylformazan (XII)

2,68 g (0,01 Mol) D-Fructoson-1-phenylhydrazon und 3,5 g krist. Natriumacetat werden in 30 ccm Äthanol und 30 ccm Pyridin in der Wärme gelöst und bei -5° mit einer aus 2 g p-Nitranilin bereiteten Diazoniumsalzlösung tropfenweise versetzt. Nach dem Zugießen von 300 ccm Wasser wird das Reaktionsgemisch über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. 1,45 g (35% d. Th.) vom Schmp. 176° (Zers.). Aus Aceton rote lanzettartige Kristalle vom Schmp. 192° (Zers.).

$C_{18}H_{19}N_5O_7$ (417,4) Ber. C 51,80 H 4,59 N 16,78
Gef. C 51,68 H 4,49 N 16,88

14. D-Fructoson-N-[m-nitro-phenyl]-N'-phenylformazan (XIII)

2,68 g (0,01 Mol) D-Fructoson-1-phenylhydrazon werden wie üblich mit einer aus 2 g m-Nitranilin dargestellten Diazoniumsalzlösung umgesetzt. Man erhält durch Hinzufügen von Wasser 2 g (48% d. Th.) eines roten amorphen Produktes vom Schmp. 114° (Zers.). Zur Reinigung löst man in 96proz. Äthanol und versetzt mit heißem Wasser. Das Formazan konnte nur als mikrokristallines Produkt vom Schmp. 163° (Zers.) erhalten werden.

$C_{18}H_{19}N_5O_7$ (417,4) Ber. C 51,80 H 4,59
Gef. C 51,52 H 4,75

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or introductory paragraph.

Faint, illegible section header or title.

Main body of faint, illegible text, appearing to be several paragraphs of a document.

Additional faint, illegible text, possibly a concluding paragraph or a signature area.

Large block of faint, illegible text, likely the main content of the page.

15. D-Fructoson-N-[o-nitro-phenyl]-N'-phenylformazan (XIV)

2,68 g (0,01 Mol) D-Fructoson-1-phenylhydrazon werden mit einer Diazoniumsalzlösung aus 2 g o-Nitranilin versetzt. Auf Zusatz von 300 ccm Wasser fällt ein braunroter kristalliner Niederschlag aus. Nach mehreren Stdn. wird das Reaktionsprodukt abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Athanol/Pyridin und anschließend aus Essigester umkristallisiert. 1,6 g (38% d. Th.) rote Stäbchen vom Schmp. 195° (Zers.).

$C_{18}H_{19}N_5O_7$ (417,4) Ber. C 51,80 H 4,59 N 16,78
Gef. C 51,66 H 4,52 N 16,46

16. D-Fructoson-N-[o-nitro-phenyl]-N'-[p-tolyl]-formazan (XV)

Zu einer Lösung von 1,41 g (0,005 Mol) D-Fructoson-1-[p-tolylhydrazon] und 1,75 g krist. Natriumacetat in 15 ccm Athanol und 15 ccm Pyridin läßt man unter Rühren eine aus 1 g o-Nitranilin bereitete Diazoniumsalzlösung zutropfen. Auf Zufügen von Wasser fallen 0,65 g (40% d. Th.) eines rotbraunen Produktes an, das aus n-Butanol in roten Nadeln vom Schmp. 200° (Zers.) kristallisiert.

$C_{19}H_{21}N_5O_7$ (431,4) Ber. C 52,90 H 4,90 N 16,24
Gef. C 52,92 H 4,87 N 16,23

17. D-Fructoson-N.N'-diphenylformazan-2-[p-nitro-phenylhydrazon] (XVI)

0,94 g (0,0025 Mol) D-Fructoson-N.N'-diphenylformazan in 50 ccm Athanol werden mit 0,38 g p-Nitrophenylhydrazin in 15 ccm Athanol und 0,5 ccm Eisessig 1/2 Std. auf dem sied. Wasserbad erhitzt. Man isoliert 1 g (80% d. Th.) vom Schmp. 212 - 213° (Zers.). Aus n-Butanol rotviolette Nadeln vom Schmp. 218° (Zers.).

$C_{24}H_{25}N_7O_6$ (507,5) Ber. C 56,80 H 4,96 N 19,32
Gef. C 56,93 H 4,83 N 19,33

Faint, illegible text at the top of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

Second section of faint, illegible text in the middle of the page.

Third section of faint, illegible text at the bottom of the page.

18. D-Fructoson-N.N'-diphenylformazan-2-[o-nitro-phenyl-
hydrazon] (XVII)

0,94 g (0,0025 Mol) D-Fructoson-N.N'-diphenylformazan in 50 ccm Äthanol werden mit 0,38 g o-Nitrophenylhydrazin in 15 ccm Äthanol und 0,5 ccm Eisessig 1/2 Std. auf dem sied. Wasserbad erhitzt und in offener Schale über Nacht bei Raumtemp. aufbewahrt. Ausb. 0,76 g (60% d. Th.) vom Schmp. 260° (Zers.). Aus n-Butanol rotes amorphes Pulver vom Schmp. 168° (Zers.).

$C_{24}H_{25}N_7O_6$ (507,5) Ber. C 56,80 H 4,96 N 19,32
Gef. C 56,85 H 4,90 N 18,91

19. D-Fructoson-N.N'-diphenylformazan-2-thiosemicarbazon (XVIII)

3,41 g (0,01 Mol) D-Fructoson-1-phenylhydrazon-2-thiosemicarbazon werden in 30 ccm Äthanol und 30 ccm Pyridin bei Raumtemp. gelöst, mit 3,5 g krist. Natriumacetat versetzt und bei -5° eine aus 1,3 g Anilin bereitete Diazoniumsalzlösung unter Rühren zugetropft. Die Lösung färbt sich alsbald rot, wird anschließend mit 300 ccm Wasser versetzt und einen Tag im Kühlschrank aufbewahrt. 3,18 g (71% d. Th.) vom Schmp. 178° (Zers.). Aus Äthanol oder n-Butanol mikrokristallines Pulver vom Schmp. 193° (Zers.). Die Substanz ist in Natronlauge löslich und fällt nach Ansäuern wieder aus. Mit konz. Salzsäure tritt Blaufärbung ein.

$C_{19}H_{23}N_7O_4S$ (445,5) Ber. C 51,22 H 5,20 N 22,01
Gef. C 51,27 H 5,14 N 22,20

20. D-Fructoson-N.N'-diphenylformazan-2-hydrazon (XIX)

0,75 g (0,002 Mol) D-Fructoson-N.N'-diphenylformazan in 50 ccm 96proz. Äthanol, 0,4 ccm Hydrazinhydrat und 0,2 ccm Eisessig werden auf dem sied. Wasserbad 15 Min. erhitzt.

0,4 g (52% d. Th.) rote Nadeln vom Schmp. 182° (Zers.).
Durch Umkristallisieren aus 96proz. Äthanol erhöht sich
der Zersetzungspunkt auf 186°.

$C_{18}H_{22}N_6O_4$ (386,4) Ber. C 55,95 H 5,74 N 21,75
Gef. C 56,23 H 6,04 N 21,31

21. D-Fructoson-N-phenyl-N'-[p-tolyl]-formazan-2-hydrason (XX)

0,58 g (0,0015 Mol) D-Fructoson-N-phenyl-N'-[p-tolyl]-
formazan werden in 25 ccm 80proz. Äthanol auf dem sied.
Wasserbad gelöst und mit 0,3 ccm Hydrazinhydrat und 0,15 cc
Eisessig weitere 15 Min. erhitzt. 0,35 g (60% d. Th.)
vom Schmp. 146° (Zers.). Aus 96proz. Äthanol rote Nadeln
vom Schmp. 174° (Zers.).

$C_{19}H_{24}N_6O_4$ (400,4) Ber. C 56,99 H 6,04 N 20,99
Gef. C 56,86 H 6,01 N 21,28

22. D-Fructose-1-phenyl-2-[4'-phenyl-thiazolyl-(2')] -
osazon (XXII)

3,4 g (0,01 Mol) D-Fructoson-1-phenylhydrason-2-thio-
semicarbazon werden in 60 ccm 50proz. Äthanol in der
Wärme gelöst und mit 2,2 g (0,01 Mol) ω -Brom-acetophenon
versetzt. Nach dem Abstumpfen mit 1,36 g (0,01 Mol) krist.
Natriumacetat werden 4,37 g (99% d. Th.) Mischosazon
vom Schmp. 162° (Zers.) erhalten. Aus Äthanol gelbe Nadeln
vom Schmp. 192° (Zers.).

$C_{21}H_{23}N_5O_4S$ (441,5) Ber. C 57,13 N 5,25 H 15,86
Gef. C 57,27 H 4,98 N 15,97

23. D-Fructose-1-methylphenyl-2-[p-nitro-phenyl]-osazon (XXIII)

2,82 g (0,01 Mol) D-Fructoson-1-methylphenylhydrason
werden in 30 ccm 50proz. Äthanol gelöst, mit einer Lösung
von 1,53 g (0,01 Mol) p-Nitrophenylhydrazin in 70 ccm

1872
1873
1874
1875
1876
1877
1878
1879
1880
1881
1882
1883
1884
1885
1886
1887
1888
1889
1890
1891
1892
1893
1894
1895
1896
1897
1898
1899
1900

1872-1899

1872
1873
1874
1875
1876
1877
1878
1879
1880
1881
1882
1883
1884
1885
1886
1887
1888
1889
1890
1891
1892
1893
1894
1895
1896
1897
1898
1899

1900-1929

1900
1901
1902
1903
1904
1905
1906
1907
1908
1909
1910
1911
1912
1913
1914
1915
1916
1917
1918
1919
1920
1921
1922
1923
1924
1925
1926
1927
1928
1929

1930-1959

1930
1931
1932
1933
1934
1935
1936
1937
1938
1939
1940
1941
1942
1943
1944
1945
1946
1947
1948
1949
1950
1951
1952
1953
1954
1955
1956
1957
1958
1959

50proz. Äthanol und 1 ccm Eisessig versetzt und 4 - 5 Min. auf dem sied. Wasserbad erhitzt. 3,9 g (93% d. Th.) orangefarbene Nadeln vom Schmp. 217° (Zers.). Durch Umkristallisieren aus Äthanol/Pyridin und vorsichtiges Versetzen mit heißem Wasser steigt der Schmp. auf 221° (Zers.).

$C_{19}H_{23}N_5O_6$ (417,4) Ber. C 54,67 H 5,55 N 16,78
Gef. C 54,72 H 5,43 N 16,91

24. Tetraacetylverbindung

D-Fructose-1-methylphenyl-2-[p-nitro-phenyl]-osazon wird in der üblichen Weise mit Acetanhydrid in Pyridin acetyliert. Beim Eingießen in Wasser scheidet sich ein orangefarbener Niederschlag ab. Aus Äthanol gelbe Blättchen vom Schmp. 162° (Zers.)

$C_{27}H_{31}N_5O_{10}$ (585,6) Ber. C 55,38 H 5,33 N 11,96
Gef. C 55,25 H 5,20 N 11,81

25. D-Fructose-1-phenyl-2-[p-nitro-phenyl]-osazon (XXIV)

2,68 g (0,01 Mol) D-Fructoson-1-phenylhydrason werden in 20 ccm 50proz. Äthanol gelöst, mit einer Lösung von 1,53 g (0,01 Mol) p-Nitrophenylhydrazin in 80 ccm 50proz. Äthanol und 1 ccm Eisessig versetzt und 10 Min. auf dem sied. Wasserbad erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich eine rote gallertige Masse ab. Ausb. 3,62 g (90% d. Th.). Aus Äthanol/Pyridin orangefarbene Nadeln vom Schmp. 223° (Zers.).

$C_{18}H_{21}N_5O_6$ (403,4) Ber. N 17,36 Gef. N 17,14

26. Tetraacetylverbindung

D-Fructose-1-phenyl-2-[p-nitro-phenyl]-osazon wird in Pyridin mit Acetanhydrid wie üblich acetyliert. Beim Eingießen in Wasser scheidet sich ein amorphes orangefarbenes

Faint, illegible text at the top of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

Faint, illegible text in the upper middle section of the page.

Faint, illegible text in the middle section of the page.

Faint, illegible text in the lower middle section of the page.

Faint, illegible text in the lower section of the page.

Faint, illegible text at the bottom of the page, above the footer.

Produkt ab, das in Methanol gelöst, mit Tierkohle aufgekocht und nochmals in Wasser gegossen wird. Das getrocknete amorphe Produkt wird mit Petroläther behandelt und anschließend aus Methanol zu feinen gelben Nadeln vom Schmp. 117° (Zers.) umkristallisiert.

$C_{26}H_{29}N_5O_{10}$ (571,5) Ber. C 54,61 H 5,12 N 12,26
Gef. C 54,81 H 4,99 N 12,01

27. 2-[p-Nitro-phenyl]-4-[D-arabo-tetrahydroxy-butyl]-osotriazol (XXXII)

- a) 4,17 g (0,01 Mol) D-Fructose-1-methylphenyl-2-[p-nitro-phenyl]-osazon werden in 40 ccm Dioxan zum Sieden erhitzt. Innerhalb von 5 Min. läßt man eine Lösung von 1 g $CuSO_4 \cdot aq$ in 25 ccm Wasser zutropfen. Nach 20 Min. wird vom kupferhaltigen Niederschlag abgesaugt. Ausb. 1,8 g (58% d. Th.). Aus Dioxan/Wasser farblose Nadeln vom Schmp. 246° (Zers.).

$C_{12}H_{14}N_4O_6$ (310,3) Ber. C 46,45 H 4,55 N 18,06
Gef. C 46,64 H 4,44 N 18,19

- b) Die Umsetzung von D-Fructose-1-phenyl-2-[p-nitro-phenyl]-osazon mit Kupfersulfat führt zu einem Produkt, das nach Schmp. und Misch-Schmp. mit dem unter a) beschriebenen identisch ist.

28. Tetraacetylverbindung

Durch Acetylierung von 2-[p-Nitro-phenyl]-4-[D-arabo-tetrahydroxy-butyl]-osotriazol in Pyridin mit Acetanhydrid in der üblichen Weise erhält man beim Eingießen in Wasser eine kristalline farblose Verbindung. Aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 104° (Zers.).

$C_{20}H_{22}N_4O_{10}$ (478,4) Ber. C 50,21 H 4,63 N 11,71
Gef. C 50,52 H 4,48 N 11,58

Faint, illegible text at the top of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

Second line of faint, illegible text.

Third line of faint, illegible text.

Fourth line of faint, illegible text.

Fifth line of faint, illegible text.

Sixth line of faint, illegible text.

Seventh line of faint, illegible text.

Eighth line of faint, illegible text.

Ninth line of faint, illegible text.

Tenth line of faint, illegible text.

Eleventh line of faint, illegible text.

Twelfth line of faint, illegible text.

Thirteenth line of faint, illegible text.

29. D-Fructose-1-methylphenyl-2-[o-nitro-phenyl]-osazon
(XXV, R = CH₃)

Zu einer heißen Lösung von 2,82 g (0,01 Mol) D-Fructoson-1-methylphenylhydrazon in 30 ccm 50proz. Äthanol gibt man 1,53 g (0,01 Mol) o-Nitrophenylhydrazin, gelöst in 80 ccm 50proz. Äthanol, und 1 ccm Eisessig und erhitzt 15 Min. auf dem sied. Wasserbad. Beim Abkühlen der Reaktionslösung scheiden sich 3,76 g (90% d. Th.) rote Nadeln vom Schmp. 165° (Zers.) ab. Durch Umkristallisieren aus 96proz. Äthanol steigt der Schmp. auf 168 - 170° (Zers.).

C₁₉H₂₃N₅O₆ (417,4) Ber. C 54,67 H 5,55
Gef. C 54,62 H 5,67

30. Tetraacetylverbindung

Durch Acetylierung von D-Fructose-1-methylphenyl-2-[o-nitro-phenyl]-osazon mit Acetanhydrid in Pyridin erhält man das Tetraacetat als amorphes Produkt. Aus Äthanol rote Blättchen vom Schmp. 125° (Zers.).

C₂₇H₃₁N₅O₁₀ (585,6) Ber. C 55,38 H 5,33 N 11,96
Gef. C 55,40 H 5,31 N 12,29

31. D-Fructose-1-phenyl-2-[o-nitro-phenyl]-osazon (XXV, R = H)

Zu einer heißen Lösung von 2,68 g (0,01 Mol) D-Fructoson-1-phenylhydrazon in 20 ccm 50proz. Äthanol werden 1,53 g (0,01 Mol) o-Nitrophenylhydrazin, gelöst in 80 ccm 96proz. Äthanol, und 1 ccm Eisessig gegeben und 15 Min. auf dem sied. Wasserbad erhitzt. Das Mischosazon scheidet sich beim Erkalten als rote Gallerte ab. Ausb. 3,75 g (93% d. Th.). Durch Lösen in Äthanol und Versetzen mit wenig Wasser und Äther erhält man rote Nadeln vom Schmp. 186° (Zers.).

C₁₈H₂₁N₅O₆ (403,4) Ber. C 53,59 H 5,25 N 17,36
Gef. C 53,52 H 5,14 N 17,30

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or title.

Main body of faint, illegible text, appearing to be several lines of a letter or document.

Centered faint text, possibly a signature or a specific section heading.

Second main body of faint, illegible text, continuing the document's content.

Third main body of faint, illegible text, appearing as a separate paragraph.

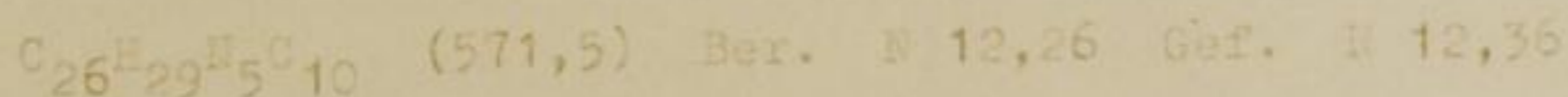
Fourth main body of faint, illegible text, possibly a closing or a separate line.

Fifth main body of faint, illegible text, the longest block on the page.

Final block of faint, illegible text at the bottom of the page.

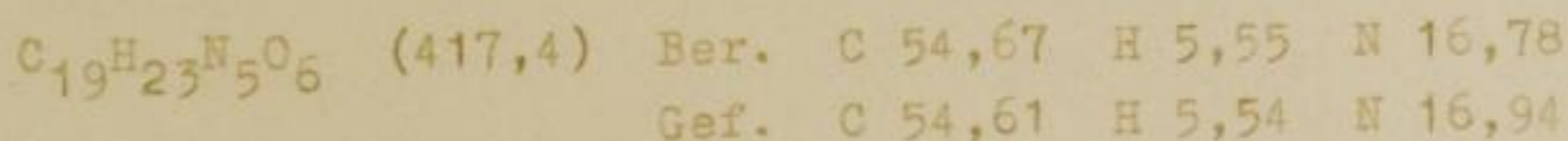
32. Tetraacetylverbindung

Durch Acetylierung von D-Fructose-1-phenyl-2-[o-nitro-phenyl]-osazon mit Acetanhydrid in Pyridin erhält man ein amorphes rotes Produkt, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Gereinigt wird durch Lösen in Äthanol und Eintropfen in Eiswasser.



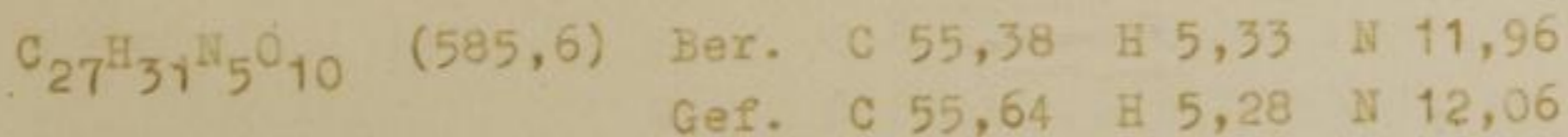
33. D-Fructose-1-methylphenyl-2-[m-nitro-phenyl]-osazon
(XXXIII)

2,82 g (0,01 Mol) D-Fructoson-1-methylphenylhydrazon werden in 30 ccm 50proz. Äthanol gelöst und mit einer Lösung von 1,53 g (0,01 Mol) m-Nitrophenylhydrazin in 70 ccm 50proz. Äthanol und 1 ccm Eisessig 5 Min. auf dem sied. Wasserbad erhitzt. 3,4 g (81% d. Th.) vom Schmp. 211° (Zers.). Gereinigt wird durch Umkristallisieren aus Äthanol/Pyridin über Tierkohle und vorsichtiges Versetzen mit heißem Wasser. Gelborange Nadeln vom Schmp. 219° (Zers.).



34. Tetraacetylverbindung

D-Fructose-1-methylphenyl-2-[m-nitro-phenyl]-osazon wird in der üblichen Weise in Pyridin mit Acetanhydrid acetyliert. Beim Eingießen in Eiswasser scheidet sich ein amorphes gelboranges Produkt ab, das in Methanol gelöst, mit Tierkohle aufgeköcht und erneut in Wasser gegossen wird. Man behandelt das getrocknete amorphe Produkt mit Petroläther und kristallisiert anschließend aus Methanol zu unregelmäßigen dunkelgelben Kristallen vom Schmp. 156° (Zers.) um.



35. 2-[m-Nitro-phenyl]-4-[D-arabo-tetrahydroxy-butyl]-osotriazol (XXXIV)

4,17 g (0,01 Mol) D-Fructose-1-methylphenyl-2-[m-nitro-phenyl]-osazon werden in 40 ccm Dioxan zum Sieden erhitzt und innerhalb von 5 Min. tropfenweise mit einer Lösung von 1 g $\text{CuSO}_4 \cdot \text{aq}$ in 25 ccm Wasser versetzt. Nach 20 Min. filtriert man vom kupferhaltigen Niederschlag ab. Beim Abkühlen scheiden sich 2,4 g (77% d. Th.) Osotriazol vom Schmp. 163° (Zers.) ab. Aus Wasser mit Tierkohle farblose Nadeln vom Schmp. 180° (Zers.).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_6$ (310,3) Ber. C 46,45 H 4,55 N 18,06
Gef. C 46,39 H 4,78 N 18,21

36. Tetraacetylverbindung

Beim Behandeln von 2-[m-Nitro-phenyl]-4-[D-arabo-tetrahydroxy-butyl]-osotriazol in Pyridin mit Acetanhydrid und Eingießen des Acetylierungsgemisches in Eiswasser erhält man zunächst eine milchige Lösung, aus der sich nach mehreren Stdn. farblose Nadeln abscheiden. Gereinigt wird durch Lösen in Athanol und vorsichtiges Versetzen mit heißem Wasser. Schmp. 82° (Zers.).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_{10}$ (478,4) Ber. C 50,21 H 4,63 N 11,71
Gef. C 50,26 H 4,70 N 11,85

37. D-Fructose-1-[p-tolyl]-2-phenyl-osazon (XXVI)

2,82 g (0,01 Mol) D-Fructoson-1-[p-tolylhydrason] werden in 100 ccm Wasser und 15 ccm Athanol auf dem sied. Wasserbad gelöst und mit 1,1 g (0,01 Mol) Phenylhydrazin, 10 ccm Athanol und 1 ccm Eisessig versetzt und kurz aufgekocht. Ausb. 2,6 g (70% d. Th.). Aus Athanol und Versetzen mit heißem Wasser gelbe Nadeln vom Schmp. 194° (Zers.).

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4$ (372,4) Ber. C 61,27 H 6,49 N 15,05
Gef. C 61,14 H 6,27 N 15,14

$[\alpha]_D^{20}$: -85° (c = 1,0; Pyridin)

38. 2-Phenyl-4-[D-arabo-tetrahydroxy-butyl]-osotriazol
(XXVII)

1,86 g (0,005 Mol) D-Fructose-1-[p-tolyl]-2-phenyl-osazon werden in 20 ccm Dioxan gelöst, mit einer Lösung von 0,5 g $\text{CuSO}_4 \cdot \text{aq}$ in 12 ccm Wasser innerhalb von 10 Min. tropfenweise versetzt und weitere 15 Min. erhitzt. Man filtriert vom kupferhaltigen Niederschlag ab und läßt die Reaktionslösung bei Raumtemp. eindampfen. Es scheiden sich 1,1 g (83% d. Th.) einer braunen Kristallmasse ab. Aus Wasser farblose Nadeln vom Schmp. 195° (Zers.). Die Substanz ist nach Schmp. und Misch-Schmp. mit einer authentischen Probe Phenylsotriazol, dargestellt aus D-Fructose-phenyl-osazon, identisch.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4$	(265,3)	Ber.	C 54,33	H 5,70	N 15,84
		Gef.	C 54,56	H 5,72	N 16,15

39. D-Fructose-1-phenyl-2-[p-tolyl]-osazon (XXVIII)

Zu einer heißen Lösung von 2,68 g (0,01 Mol) D-Fructoson-1-phenylhydrazon in 40 ccm 50proz. Athanol werden 1,22 g (0,01 Mol) p-Tolylhydrazin, gelöst in 50 ccm heißem Wasser, und 1 ccm Eisessig gegeben und kurz aufgeköcht. Das Mischosazon kristallisiert in gelben Nadeln vom Schmp. 180° (Zers.). Ausb. 2,5 g (67% d. Th.). Durch Umkristallisieren aus wäsr. Athanol steigt der Schmp. auf 194° (Zers.).

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4$	(372,4)	Ber.	C 61,27	H 6,49	N 15,05
		Gef.	C 61,28	H 6,58	N 15,22

$[\alpha]_D^{20} : -75^\circ$ (c = 1,0; Pyridin)

40. 2-[p-Tolyl]-4-[D-arabo-tetrahydroxy-butyl]-osotriazol
(XXIX)

a) 1,86 g (0,005 Mol) D-Fructose-1-phenyl-2-[p-tolyl]-osazon werden in 20 ccm Dioxan unter Rückfluß in Lösung gebracht. Die gelborange Lösung versetzt man innerhalb von 10 Min.

tropfenweise mit einer Lösung von 0,5 g $\text{CuSO}_4 \cdot \text{aq}$ in 12 ccm Wasser, erhitzt weitere 15 Min., filtriert vom kupferhaltigen Niederschlag ab und läßt die Reaktionslösung bei Raumtemp. eindampfen. Es scheiden sich 0,35 g (25% d. Th.) gelbliche Kristalle vom Schmp. 198° (Zers.) ab. Durch Umkristallisieren aus Wasser und Aufkochen mit Tierkohle erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 208° (Zers.). Die Verbindung ist nach Schmp. und Misch-Schmp. mit dem Osotriazol aus D-Fructose-[p-tolyl-osazon] identisch.

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4$	(279,3)	Ber.	C 55,90	H 6,14	N 19,05
		Gef.	C 55,91	H 6,18	N 14,93

- b) ohne Isolierung des Mischosazons: 2,68 g (0,01 Mol) D-Fructoson-1-phenylhydrazon werden in 30 ccm 50proz. Äthanol gelöst, mit einer Lösung von 1,22 g (0,01 Mol) p-Tolylhydrazin in 30 ccm Wasser versetzt und erhitzt. Zu dem sofort ausgefallenen Mischosazon gibt man 2 g $\text{CuSO}_4 \cdot \text{aq}$ und erhitzt 1 Std. unter Rückfluß. Das Mischosazon geht langsam in Lösung. Nach dem Filtrieren vom kupferhaltigen Niederschlag erhält man ein braunes Produkt, das aus Wasser/Dioxan unter Zusatz von Tierkohle zu farblosen Nadeln vom Schmp. 208° (Zers.) umkristallisiert wird. Der Misch-Schmp. mit der unter a) dargestellten Substanz zeigt keine Depression.

41. D-Fructose-1-phenyl-2-[p-aminosulfonyl-phenyl]-osazon
(XXX)

Zu einer Lösung von 2,68 g (0,01 Mol) D-Fructoson-1-phenylhydrazon in 30 ccm 50proz. Äthanol fügt man 1,87 g (0,01 Mol) p-Aminosulfonyl-phenylhydrazin, gelöst in 50 ccm 96proz. Äthanol, und 1 ccm Eisessig hinzu und erhitzt 5 Min. auf dem sied. Wasserbad. Beim Erkalten scheidet sich eine Gallerte ab, die scharf abgesaugt wird. Nach dem Trocknen schmilzt das Rohprodukt bei 220°

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or introductory paragraph.

Main body of faint, illegible text, appearing to be several paragraphs of a document.

Bottom section of faint, illegible text, possibly a conclusion or a separate paragraph.

(Zers.). Ausb. 2,8 g (54% d. Th.) nach Behandeln mit Essigester. Aus Äthanol/Pyridin gelbe Nadeln mit Gallerte vermischt. Dieses Produkt kann direkt zur Osotriazolreaktion verwendet werden.

42. 2-[p-Aminosulfonyl-phenyl]-4-[D-arabo-tetrahydroxy-butyl]-osotriazol (XXXI)

2,18 g (0,005 Mol) D-Fructose-1-phenyl-2-[p-aminosulfonyl-phenyl]-osazon werden in 10 ccm Dioxan zum Sieden erhitzt und mit einer Lösung von 0,5 g $\text{CuSO}_4 \cdot \text{aq}$ in 12 ccm Wasser tropfenweise innerhalb 5 Min. versetzt. Nach 25 Min. langem Erhitzen wird vom kupferhaltigen Niederschlag abgesaugt. Das Filtrat erstarrt zu einem Kristallbrei. Ausb. 1,16 g (67% d. Th.). Aus Wasser mit Tierkohle farblose Nadeln vom Schmp. 236° (Zers.).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}$	(344,3)	Ber.	C 41,85	H 4,68	N 16,27
		Gef.	C 41,81	H 4,79	N 15,98

43. D-Fructose-1-phenyl-2-[p-biphenylyl]-osazon (XXXVa)

2,68 g (0,01 Mol) D-Fructoson-1-phenylhydrazon werden in 20 ccm 50proz. Äthanol gelöst, mit einer Lösung von 1,84 g (0,01 Mol) 4-Hydrazino-biphenyl in 50 ccm 96proz. Äthanol und 1 ccm Eisessig versetzt und 1 Std. auf dem sied. Wasserbad erhitzt. Anschließend wird filtriert und durch Zugabe von Wasser das Mischosazon als Gallerte ausgefällt. Das getrocknete Rohprodukt kocht man mit Benzol aus. Ausb. 3,2 g (74% d. Th.). Aus Äthanol/Pyridin gelbe Nadeln vom Schmp. 189° (Zers.).

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4$	(434,5)	Ber.	C 66,34	H 6,03	N 12,90
		Gef.	C 66,30	H 6,26	N 12,88

$[\alpha]_D^{20} : -50^\circ$ (c = 1,0; Pyridin)

44. 2-[p-Biphenylyl]-4-[D-arabo-tetrahydroxy-butyl]-oso-
triazol (XXXVIa)

2,2 g (0,005 Mol) D-Fructose-1-phenyl-2-[p-biphenylyl]-
osazon werden in 20 ccm Dioxan gelöst, mit einer Lösung
von 0,5 g $\text{CuSO}_4 \cdot \text{aq}$ in 12 ccm Wasser tropfenweise versetzt
und 20 Min. zum Sieden erhitzt. Man filtriert vom kupfer-
haltigen Niederschlag ab. Beim Abkühlen scheiden sich
1,2 g (67% d. Th.) des Osotriazols vom Schmp. 201° (Zers.)
ab. Aus Äthanol/Pyridin farblose Nadeln vom Schmp. 220°
(Zers.).

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4$	(341,4)	Ber.	C 63,33	H 5,61	N 12,31
		Gef.	C 63,03	H 5,64	N 12,17

45. Tetraacetylverbindung

Durch Umsetzung von 2-[p-Biphenylyl]-4-[D-arabo-tetra-
hydroxy-butyl]-osotriazol mit Acetanhydrid in Pyridin er-
hält man beim Eingießen in Wasser eine mikrokristalline
Substanz. Aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 133°
(Zers.).

$\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_8$	(509,5)	Ber.	C 61,29	H 5,34	N 8,25
		Gef.	C 61,37	H 5,50	N 8,24

46. L-Sorbose-1-[p-tolyl]-2-[p-biphenylyl]-osazon (XXXVb)

1,41 g (0,005 Mol) L-Sorboson-1-[p-tolylhydrason] werden
in 20 ccm Wasser gelöst, mit einer Lösung von 0,92 g
(0,005 Mol) 4-Hydrazino-biphenyl in 30 ccm Äthanol und
0,5 ccm Eisessig versetzt und 15 Min. auf dem sied. Was-
serbad erhitzt. Nach dem Filtrieren werden 1,4 g (62%
d. Th.) des Mischosazons mit Wasser als gelboranges
Produkt vom Schmp. 160° (Zers.) ausgefällt. Die Substanz
läßt sich schlecht reinigen und wird deshalb als Roh-
produkt zum Osotriazol umgesetzt.

[Faint, illegible text at the top of the page]

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

47. 2-[p-Biphenylyl]-4-[L-xylo-tetrahydroxy-butyl]-oso-
triazol (XXXVIb)

1,16 g L-Sorbose-1-[p-tolyl]-2-[p-biphenylyl]-osazon
werden in 10 ccm Dioxan gelöst und mit einer Lösung von
0,25 g $\text{CuSO}_4 \cdot \text{aq}$ in 6 ccm Wasser innerhalb von 5 Min. ver-
setzt. Nach 15 Min. langem Sieden filtriert man vom
kupferhaltigen Niederschlag und destilliert das gebil-
dete p-Toluidin mit Wasserdampf ab. (Die Base wurde als
Acetylprodukt identifiziert.) Beim Erkalten scheiden
sich farblose Nadeln vom Schmp. 118° (Zers.) ab. Ausb.
70% d. Th. Durch Umkristallisieren aus Wasser mit Tier-
kohle erhöht sich der Schmp. auf 120° (Zers.).

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4$ (341,4) Ber. C 63,33 H 5,61
Gef. C 63,50 H 5,67

Die vorliegende Arbeit wurde von September 1955 bis März 1958 im Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald unter der Leitung von Herrn Professor Dr. G. Henseke ausgeführt. Herrn Professor Dr. G. Henseke danke ich für die Überlassung des Themas und für Unterstützung und Ratschläge.

L e b e n s l a u f

Am 28. Oktober 1928 wurde ich als Tochter des Herrenschnaiders Heinrich Winter und seiner Ehefrau Ida, geb. Turschner in Freudenberg, Kreis Tetschen-Bodenbach, CSR geboren. Im September 1934 trat ich in die 5klassige Volksschule in Markersdorf ein und besuchte diese 5 Jahre. Nach dem Besuch der Hauptschule für Mädchen in Böhm.-Kamnitz bis 1942 und der Hauptschule für Jungen bis 1944 erhielt ich das Abschlußzeugnis einer vollausgestalteten Mittelschule. 1944/45 studierte ich an der Lehrerinnenbildungsanstalt in Prag. Vom 19. 9. 1945 bis 18. 8. 1946 arbeitete ich in Radoschin, Kreis Raudnitz bei einem tschechischen Bauer und fand nach der Umsiedlung in Mecklenburg eine zweite Heimat. 1947/48 besuchte ich die Vorstudienchule der Universität Greifswald und studierte anschließend an der Universität Greifswald Chemie. Nach dem bestandenen Diplomexamen war ich als wissenschaftliche Mitarbeiterin bei Prof. Dr. G. Henseke im Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald tätig. Seit dem 16. 9. 1958 bin ich bei der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin im Institut für Dokumentation, Bereich Chemie beschäftigt und arbeite am Sachregister des Chemischen Zentralblattes mit.

Ich versichere hiermit, daß ich die Arbeit nur mit den angegebenen Hilfsmitteln allein durchgeführt habe.

Maria Winter

Die vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung der
von mir im Jahre 1897 veröffentlichten
Abhandlung über die geologische
Verhältnisse der Gegend um
die Stadt Freiberg und
die Umgebung der Stadt.

Die geologische Verhältnisse

Die geologische Verhältnisse der Gegend um
die Stadt Freiberg sind durch die
geologischen Verhältnisse der Gegend
um die Stadt Freiberg bestimmt.
Die geologischen Verhältnisse der Gegend
um die Stadt Freiberg sind durch die
geologischen Verhältnisse der Gegend
um die Stadt Freiberg bestimmt.
Die geologischen Verhältnisse der Gegend
um die Stadt Freiberg sind durch die
geologischen Verhältnisse der Gegend
um die Stadt Freiberg bestimmt.
Die geologischen Verhältnisse der Gegend
um die Stadt Freiberg sind durch die
geologischen Verhältnisse der Gegend
um die Stadt Freiberg bestimmt.
Die geologischen Verhältnisse der Gegend
um die Stadt Freiberg sind durch die
geologischen Verhältnisse der Gegend
um die Stadt Freiberg bestimmt.

Freiberg

Bergakademie
Freiberg

U

Small white label with illegible text on the right edge of the book cover.