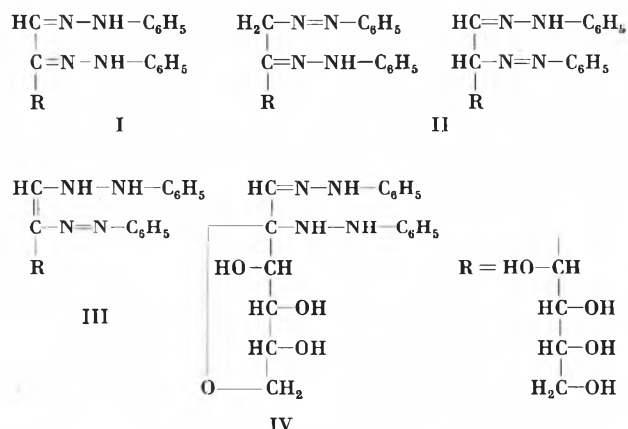


Über die Struktur der Osazone

Von G. HENSEKE und HANS-JOACHIM BINTE

Aus dem Institut für Organische Chemie der Ernst-Moritz-Arndt-Universität, Greifswald

Die Struktur der Zuckerosazone ist seit deren Entdeckung durch E. FISCHER vor mehr als siebenzig Jahren in verschiedener Weise interpretiert worden. Während man diese Verbindungen zunächst im Sinne der von FISCHER vorgeschlagenen Konstitution als Bis-hydrazone (I) formulierte¹, zogen später einige Autoren tautomere Azohydrazone (II) und Azohydrazine (III) in Erwägung².

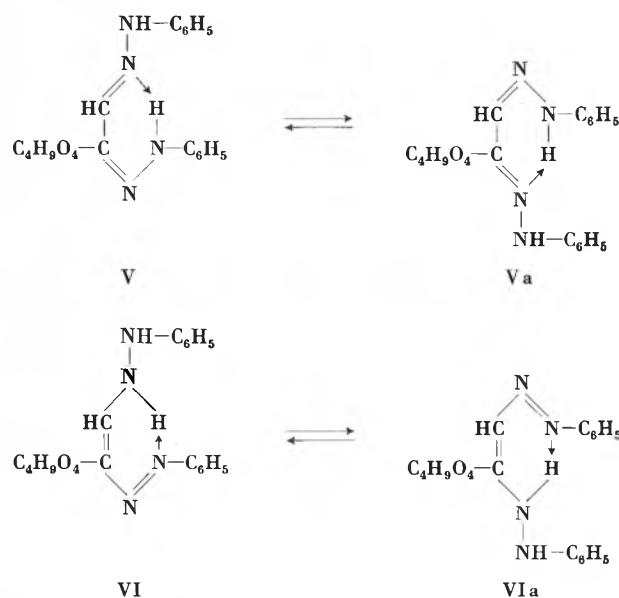


Erst in jüngerer Zeit wurde der Nachweis erbracht, daß solche Azohydrazon-Strukturen auszuschließen sind³.

Neben diesen azyklischen Formen wurden zyklische Strukturen (IV) diskutiert und unter anderem durch die Erscheinung der Mutarotation begründet⁴.

Weder zyklische noch azyklische Strukturen vermochten indessen zu erklären, warum sich die sekundäre Hydroxylgruppe am C-Atom 3 der Zuckerkette bei weiterer Einwirkung von Phenylhydrazin auf Osazone resistent verhält. Den ersten Versuch, die Passivität der C_3 -Gruppierung zu deuten, unternahmen E. C. C. BALY und Mitarbeiter⁵. Sie erblickten in dem abgeschlossenen konjugierten System der beiden $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindungen die eigentliche Ursache für die Reaktionsträgheit der

benachbarten sekundären Hydroxylgruppe. Erst wesentlich später formulierten L. F. FIESER und M. FIESER⁶ die Osazone als azyklische Chelatautomere (V und Va), die sich nach L. MESTER⁸ durch sogenannte Resonanzformen (VI und VIa) stabilisieren können.



Obwohl PERCIVAL⁷ mangels experimenteller Beweise solche Chelatstrukturen ablehnte, wurden sie in jüngster Zeit durch die Formazanreaktion an Osazonen erneut sehr wahrscheinlich gemacht⁸.

Eine Aufklärung der Osazonstruktur mit Hilfe physikalischer Methoden gelang bisher ebensowenig. Nach L. L. ENGEL¹⁵ erlauben die UV-Spektren der Zuckerosazone keine Rückschlüsse auf die Konstitution, da sie aus unerklärlichen Gründen von den Spektren der Osazone einfacher α -Dicarbonylverbindungen abweichen. Dennoch liegt der Schlüssel zum Verständnis der Osazonstruktur in diesem andersartigen Verhalten der Zuckerosazone. Es soll im folgenden ein Versuch gemacht werden, anhand bereits bekannter Tatsachen und aus den Ergebnissen eigener Untersuchungen⁹ ein Bild von der

¹ E. FISCHER, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 17 (1884) 579, 20 (1887) 821.

² E. ZERNER und R. WALTUCH, *Mh. Chem.* 35 (1914) 1025.

³ P. GRAMMATICATIS, *C. R. Acad. Sci.* 223 (1946) 1139.

⁴ W. N. HAWORTH, *Die Konstitution der Kohlenhydrate*, Dresden und Leipzig 1932, S. 7. E. ELIZABETH PERCIVAL und E. G. V. PERCIVAL, *J. Chem. Soc.* 137 (1935) 1398, 138 (1936) 1770, 139 (1937) 1320. M. L. WOLFROM, M. KONIGSBERG und S. SOLTZBERG, *J. Amer. Chem. Soc.* 58 (1936) 490.

⁵ E. C. C. BALY, W. B. TUCK, E. G. MARSDEN und M. GASDAR, *J. Chem. Soc. (London)* 91 (1907) 1572.

⁶ L. F. FIESER und MARY FIESER, *Organic Chemistry*, New York 1956, S. 353.

⁷ E. G. V. PERCIVAL, *Adv. Carbohydrates Chem.* 3 (1948) 23.

⁸ L. MESTER, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 4301.

⁹ Falls nicht besonders vermerkt, sind alle Meßergebnisse der Dissertation von H.-J. BINTE, Greifswald 1957, entnommen.

Tab. I

Phenyllosazone ¹⁰	I		II		III	
	λ max. (m μ)	ϵ max.	λ' max. (m μ)	ϵ' max.	λ'' max. (m μ)	ϵ'' max.
Glycerose	256	19280	308–310	9970	395–397	20430
Erythrose	256	19620	309	10300	397	20420
Arabinose	256	19100	309–311	10450	393–397	20270
Xylose	256	19610	308–312	10440	397	20360
Rhamnose	256	19470	309–312	10480	396–397	20240
Galaktose	256	20230	309–311	10840	395–397	20700
Glucose	256	19950	308–312	10560	395–398	20310
Sorbose	256	19000	310	9890	393–395	20000
Maltose	256–257	21450	309–314	10640	399	20430
Lactose	256–257	20670	309–313	11170	396–399	20330
Melibiose	256	18510	310–312	10660	393–395	20100

Tab. II

Bis-phenylhydrazone	I		II		III	
	λ max. (m μ)	ϵ max.	λ' max. (m μ)	ϵ' max.	λ'' max. (m μ)	ϵ'' max.
Glyoxal ¹⁰	—	—	302–304	10110	378	46410
Methylglyoxal ¹⁰	—	—	302–304	11950	364	46250
Diacetyl ¹⁰	—	—	305	14190	352	46400
Benzil	241	36200	298	20600	343	36400
Phenylglyoxal	247–248	14700	290	20800	344	12550
Methylglyoxal-bis-(p-tolyl)-hydrazon	250–253	10750	310	13400	371	41200

Tab. III

Substanz**	Hauptmaxima (m μ)	ϵ max.*
1. Ph-CH=CH-CH=CH-Ph	328	40800 A
2. Ph-CH=N-N=CH-Ph	304	36000 A
3. Ph-CH=CH-CH=CH-CH=CH-Ph	349	67400 A
4. Ph-CH=CH-CH=N-N=CH-Ph	339	52000 A
5. Ph-CH=N-N=CH-CH=N-N=CH-Ph	320	42000 A
6. Ph-CH=CH-CH=CH-CH=N-Ph	343	43600 A
7. Ph-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-Ph	375	90000 A
8. Ph-CH=CH-CH=N-N=CH-CH=CH-Ph	352	65000 A
9. Ph-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-Ph	403	94000 B
10. (o,p),(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃ -NH-N=CH-[CH=CH] ₃ -R (R = Alkyl)	395–410	40000–50000 A
11. Ph-CH=CH-CH=CH-CH=N-N=CH-CH=CH-Ph	378	76400 A
12. Ph-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-Ph	420	114000 B
13. Ph-CH=CH-CH=CH-CH=N-N=CH-CH=CH-CH=CH-Ph	385	48000 A
14. Ph-NH-N=CH-CH=N-N=CH-CH=N-NH-Ph	426	58000 A
15. Ph-NH-N=CH-C(CH ₃)=N-N=C(CH ₃)-CH=N-NH-Ph	392	54500 A
16. [(p)CH ₃ -C ₆ H ₄ -NH-N=CH-C(CH ₃)=N] ₂	406	42200 A
17. Ph-N(CH ₃)-N=CH-CH=N-N=CH-CH=N-N(CH ₃)-Ph	414	49300 A
18. Ph-NH-N=C(CH ₃)-C(CH ₃)=N-N=C(CH ₃)-C(CH ₃)=N-NH-Ph	371	38000 A
19. Ph-N(CH ₃)-N=CH-C(CH ₃)=N-N=C(CH ₃)-CH=N-N(CH ₃)-Ph	383	45600 A

* A = Alkohol, B = Benzol

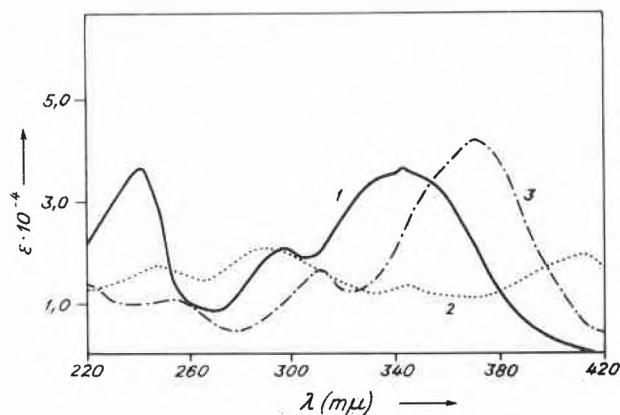
** Die zahlreichen Literaturhinweise zu Tabelle III sind in der Dissertation von H.-J. BINTE enthalten. Vgl. Fußnote 12.

Struktur der Osazone zu entwickeln, in das sich zahlreiche Beobachtungen widerspruchsfrei einfügen.

Von zahlreichen Zuckerphenyllosazonen (Tabelle I) und Bis-hydrazonen einfacher α -Dicarbonylverbindungen (Tabelle II) ist die Lichtabsorption im UV-Gebiet

bekannt¹⁰. Vergleicht man aber das Absorptionsvermögen solcher Osazone mit den optischen Eigenschaften

¹⁰ V.C.BARRY, J.E.McCORMICK und P.W.D.MITCHELL, *J. Chem. Soc. (London)* 1955, 222. J.C.P.SCHWARZ und M. FINNEGAN, ebenda 1956, 3979.



Kurvenbild zu Tab. II

Benzil-bis-phenylhydrazon (1), Phenylglyoxal-bis-phenylhydrazon (2), Methylglyoxal-bis-(p-tolyl)-hydrazon (3)

der Diphenylpolyene, Polyenazine und Bishydrazonazine (Tabelle III), so erweist sich, daß die Osazone ungewöhnlich langwellig absorbieren.

Zur Erklärung dieser Tatsache reicht der Hinweis auf das konjugierte System der beiden C=N-Doppelbindungen in den Osazonen nicht aus, zumal der Ersatz von C=C-Chromophoren durch C=N-Gruppen normalerweise eine Verschiebung der Absorption zu kürzeren Wellen bewirkt¹¹. Vielmehr zwingt das spektrale Verhalten der Osazone zu dem Schluß, daß die konjugierten C=N-Bindungen in mesomerer Wechselwirkung mit den Phenylkernen stehen, wobei die NH-Gruppen der Hydrazinreste in ihrem Absorptionsvermögen je eine C=C-Doppelbindung ersetzen¹².

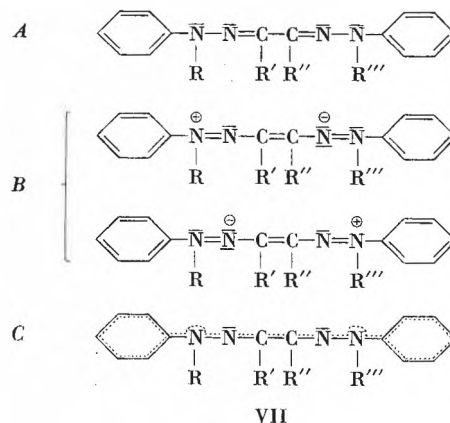
¹¹ H.C. BARANY, E.A. BRAUDE und M. PIANKA, *J. Chem. Soc. (London)* 1949, 1898; vgl. HOUBEN-WEYL, *Methoden der organischen Chemie*, Band 3/2, S. 668.

¹² G. HENSEKE und H.-J. BINTE, *Liebigs Ann. Chem.* 611 (1958) Heft 4-6; vgl. auch Dissertation H.-J. BINTE, Greifswald 1957.

Das einfachste Osazon überhaupt, das Glyoxal-bis-phenylhydrazon, mit einem Absorptionsmaximum bei 378 mμ, entspricht in seinen spektralen Eigenschaften dem Phenylpolyen

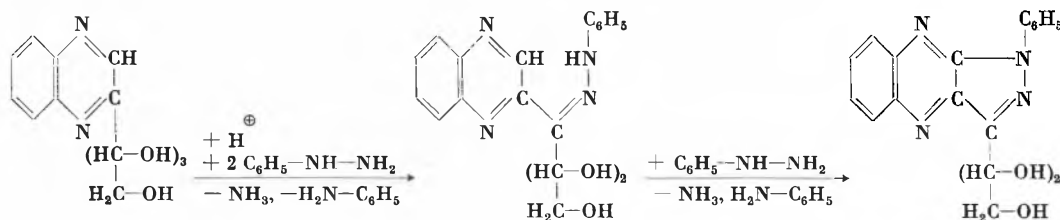


mit einem Maximum bei 375 mμ. Wir formulieren deshalb die Osazone als mesomere Verbindungen im Sinne der Formelreihe VII.



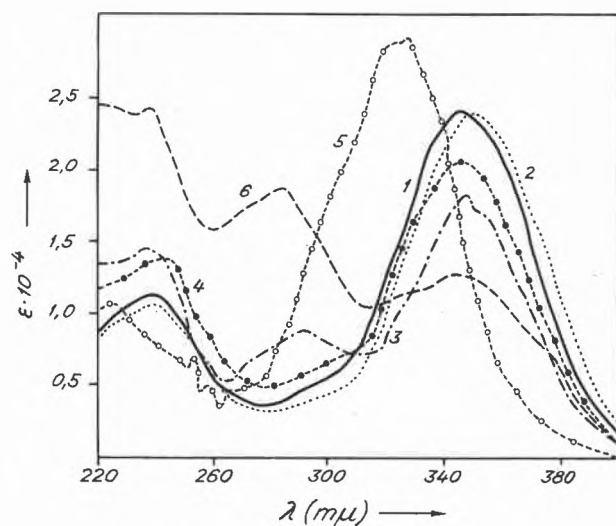
In Anlehnung an die Vorstellungen von BALY und Mitarbeitern⁵ erblicken wir in diesem konjugierten System, das sich durch Mesomerie stabilisiert, die eigentliche Ursache für die Reaktionsträgheit der Osazone gegenüber der Einwirkung von Phenylhydrazin. Es sei jedoch an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß nach dem Einbau der C-Atome 1 und 2 der Zuckerkette in das Chinoxalinsystem die benachbarte Hydroxylgruppe am C-Atom 3 mit Leichtigkeit im Sinne der Osazonbildung weiterreagiert¹³.

¹³ H. OHLE und M. HIELSCHER, *Chem. Ber.* 74 (1941) 13. H. OHLE und G.A. MELKONIAN, ebenda 74 (1941) 279, 398.



Tab. IV

Mischosazone	I		II		III	
	λ max. (mμ)	ε max.	λ' max. (mμ)	ε' max.	λ'' max. (mμ)	ε'' max.
D-Fructoson-1-methylphenylhydrazon-2-hydrazon . . .	240	11 280	—	—	345	24 300
D-Fructoson-1-äthylphenylhydrazon-2-hydrazon . . .	239	10 520	—	—	351	23 900
D-Fructoson-1-diphenylhydrazon-2-hydrazon . . .	237	14 590	292	8 880	348	18 150
D-Fructoson-1-benzylphenylhydrazon-2-hydrazon . . .	241	13 500	—	—	347	20 600
Methylglyoxal-1-methylphenylhydrazon-2-hydrazon . .	224	10 610	265	4 430	327	29 300
Benzil-1-diphenylhydrazon-2-hydrazon . . .	235	24 100	279–281	18 400	342	16 100

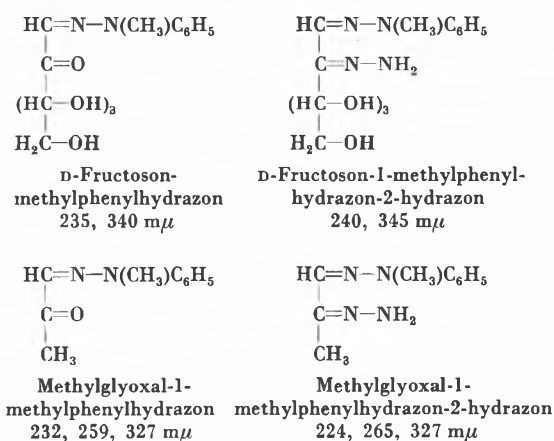


Kurvenbild zu Tab. IV

D-Fructoson-1-methylphenylhydrazon-2-hydrazon (1), D-Fructoson-1-äthylphenylhydrazon-2-hydrazon (2), D-Fructoson-1-diphenylhydrazon-2-hydrazon (3), D-Fructoson-1-benzylphenylhydrazon-2-hydrazon (4), Methylglyoxal-1-methylphenylhydrazon-2-hydrazon (5), Benzil-diphenylhydrazon-hydrazon (6)

Diese aus den optischen Eigenschaften abgeleiteten Vorstellungen lassen sich durch experimentelle Befunde stützen. Tauscht man z. B. den Phenylhydrazinrest am C-Atom 2 gegen eine =N-NH₂-Gruppe aus, so geht der Osazoncharakter weitgehend verloren (Tabelle IV).

Diese gemischten aromatisch-aliphatischen Osazone entsprechen in ihrem Absorptionsvermögen den Osonhydrazonen und sind wie diese nahezu farblos (IX).

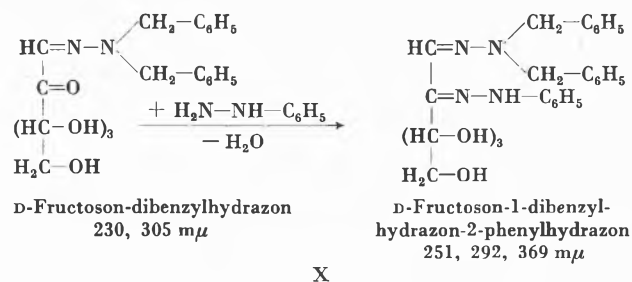


IX

Einen ganz ähnlichen Effekt erreicht man, wenn man die Konjugation in dem Osazonsystem zwischen einer NH-Gruppe und dem Phenylkern durch den Einbau einer Methylengruppe unterbricht. Man erhält solche Mischosazone durch Kondensation des D-Fructoson-dibenzylhydrazons mit Phenylhydrazin (X)¹⁴.

Auch dieses Mischosazon absorbiert wesentlich kurzwelliger, da die Konjugation nur bis zum doppelt ge-

¹⁴ H. W. PELZ, Diplomarbeit, Greifswald 1957.



bundenen N-Atom des Dibenzylhydrazinrestes reicht. Bishydrazone von α-Dicarbonylverbindungen mit Dibenzylhydrazin sind bisher nicht bekannt.

Bereits L. L. ENGEL¹⁵ gelangte auf Grund seiner spektroskopischen Studien zu der Feststellung, daß die als Osazone bezeichneten Verbindungen in zwei Klassen zu unterteilen sind. Der einen Gruppe gehören nur die Phenilosazone der Zucker und ihre Derivate an, während alle übrigen Osazone einfacher α-Ketoaldehyde und α-Diketone eine durch ihr spektrales Verhalten grundsätzlich von den Zuckerosazonen zu trennende zweite große Gruppe bilden. Die von diesen beiden Verbindungstypen abweichende Absorption des α-N-alkylierten Methylphenylfructosazons vermochte ENGEL nicht zu erklären. Wir haben deshalb eine Reihe N-substituierter Osazone und sogenannte Mischosazone¹⁶ untersucht, die am C-Atom 1 der Zuckerkette einen asymmetrisch disubstituierten, am C-Atom 2 einen primären Arylhydrazinrest tragen.

Die UV-Messungen ergaben, daß sich alle N-substituierten Osazone in ihrem Absorptionsvermögen grundsätzlich von den gewöhnlichen Zucker-phenilosazonen unterscheiden. Während letztere durch drei Maxima bei 256, 308 bis 314 und 395 bis 399 mμ charakterisiert sind (Tabelle I), liegen die Maxima bei N-substituierten Osazonen bei 237 bis 254 und 335 bis 344 mμ (Tabelle V).

Eine Veränderung der alkoholischen Gruppen an den C-Atomen 3 bis 6 der Zuckerkette durch Acetylierung, Methylierung, Anhydrierung, oder durch die Bildung von Aldehydkondensationsprodukten hat keinen merklichen Einfluß auf die Lage der Maxima (Tabelle VI).

Die N-substituierten Osazone der Zucker ähneln in ihrem Absorptionsvermögen den entsprechenden Osazonen von einfachen α-Dicarbonylverbindungen (Tabelle VII) weit mehr als den Zuckerosazonen, die primäre Hydrazinreste tragen.

Ersetzt man dagegen in den N-substituierten Osazonen den asymmetrisch disubstituierten Hydrazinrest am C-Atom 2 durch Phenylhydrazin, so erhält man Mischosazone¹⁶, deren Absorptionskurven denen der einfachen

¹⁵ L. L. ENGEL, *J. Amer. Chem. Soc.* 57 (1935) 2413.

¹⁶ E. VOTOCEK und R. VONDRAČEK, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 37 (1904) 3848. E. VOTOCEK und F. VALENTIN, *Coll. Trav. Chim. Tchécoslov.* 3 (1932) 432. H. BEYER, G. HENSEKE und W. LIEBENOW, *Chem. Ber.* 86 (1953) 10. G. HENSEKE und W. LIEBENOW, ebenda 87 (1954) 477. G. HENSEKE und H.-J. BINTE, ebenda 88 (1955) 1167. G. HENSEKE und M. BAUTZE, ebenda 88 (1955) 62. G. HENSEKE und G. BADICKE, ebenda 89 (1956) 2910.

Tab. V

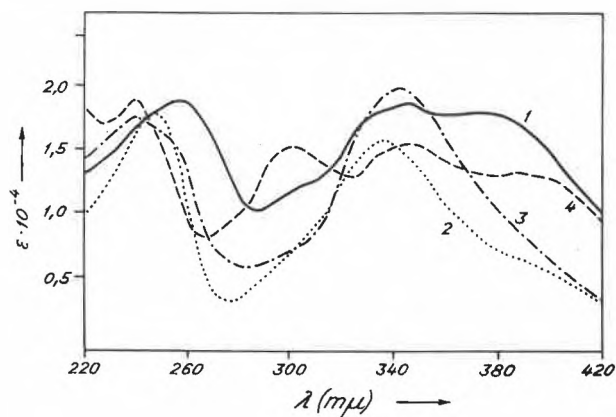
N-substituierte Phenylsazone	I		II		III	
	λ max. (m μ)	ϵ max.	λ' max. (m μ)	ϵ' max.	λ'' max. (m μ)	ϵ'' max.
Glycerose-methylphenylsazon	254	18 960	—	—	342	18 710
Fructose-methylphenylsazon ^{8,15}	245	17 900	—	—	335	16 100
Fructose-äthylphenylsazon	238	17 550	—	—	340	20 100
Fructose-propylphenylsazon	238	15 000	—	—	342	19 990
Fructose-butylphenylsazon	238	14 120	—	—	342	18 930
Fructose-diphenylsazon	238	19 000	299–301	15 700	344	15 800

Tab. VI

Derivate	I	II	III
	λ max. (m μ)	λ' max. (m μ)	λ'' max. (m μ)
<i>a) von Phenylsazonen</i>			
3-Methylglycerose ¹⁰	256–257	308–310	396
Tetraacetylglucose ¹⁵	256	312	392
3,4,6-Trimethylglucose ¹⁵	256	315	396
Mono-aceton-galaktose ¹⁵	256	313	390
Anhydro-lactose ¹⁵	256	310	398
<i>b) von N-substituierten Phenylsazonen</i>			
Tetraacetyl-fructose-methylphenylsazon ¹⁵	244	—	337
Tetraacetyl-fructose-äthylphenylsazon	245–246	—	343–344

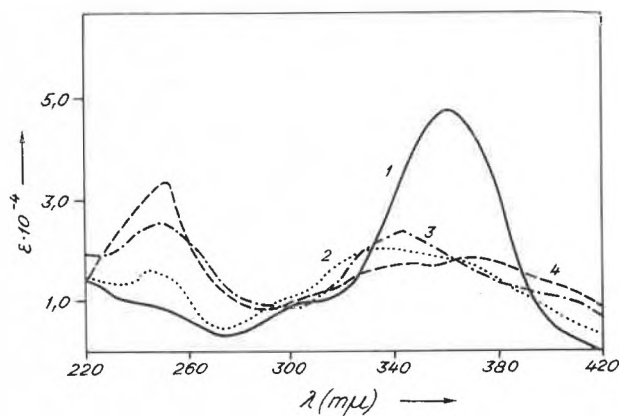
Tab. VII

N-substituierte Osazone von α -Diketoverbindungen	I		II		III	
	λ max. (m μ)	ϵ max.	λ' max. (m μ)	ϵ' max.	λ'' max. (m μ)	ϵ'' max.
Methylglyoxal-methylphenylsazon	246	15 950	—	—	336–338	20 100
Phenylglyoxal-methylphenylsazon	247–250	25 060	—	—	342–343	22 850
Glyoxal-methylphenylsazon	—	—	—	—	360	46 900
Benzil-methylphenylsazon	250	33 000	298	8 900	345 (370)	16 500 (16 800)



Kurvenbild zu Tab. V

Glycerose-methylphenylsazon (1), D-Fructose-methylphenylsazon (2), D-Fructose-äthylphenylsazon (3), D-Fructose-diphenylsazon (4)

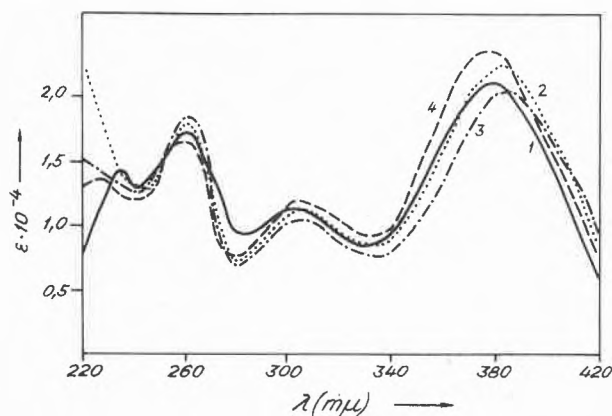


Kurvenbild zu Tab. VII

Glyoxal-methylphenylsazon (1), Methylglyoxal-methylphenylsazon (2), Phenylglyoxal-methylphenylsazon (3), Benzil-methylphenylsazon (4)

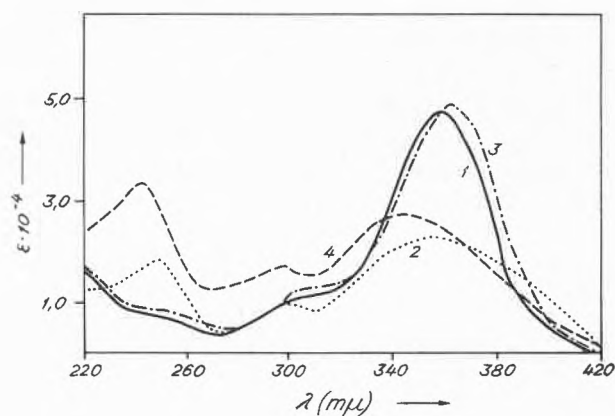
Tab. VIII

Mischosazone	I		II		III	
	λ max. (m μ)	ϵ max.	λ' max. (m μ)	ϵ' max.	λ'' max. (m μ)	ϵ'' max.
<i>a) der Zucker</i>						
Fructose-1-methylphenyl-2-phenylosazon ^{8,15}	260	17 600	300–303	11 280	381	20 800
Fructose-1-äthylphenyl-2-phenylosazon	260	17 850	304–306	11 110	384	22 230
Fructose-1-propylphenyl-2-phenylosazon	261	17 900	304–306	10 750	385	22 390
Sorbose-1-methylphenyl-2-phenylosazon	259–260	16 600	302	11 750	379–380	23 600
Arabinose-1-methylphenyl-2-phenylosazon	259–260	16 500	302	12 050	381–383	20 200
Fructose-1-benzylphenyl-2-phenylosazon	259	18 400	303	10 340	384	20 400
<i>b) der α-Diketoverbindungen</i>						
Methylglyoxal-1-methylphenyl-hydrazon-2-phenyl- hydrazon	—	—	—	—	358–359	46 600
Methylglyoxal-1-phenylhydrazon-2-methylphenyl- hydrazon	248	17 750	300	9 200	356	22 400
Methylglyoxal-1-methylphenyl-hydrazon-2-(p-tolyl)- hydrazon	—	—	—	—	362	48 400
Benzil-1-diphenylhydrazon-2-phenylhydrazon	241	32 600	299	17 030	345–346	26 500



Kurvenbild zu Tab. VIIIA

- D-Fructose-1-methylphenyl-2-phenylosazon (1)
D-Fructose-1-äthylphenyl-2-phenylosazon (2)
D-Fructose-1-benzylphenyl-2-phenylosazon (3)
L-Sorbose-1-methylphenyl-2-phenylosazon (4)



Kurvenbild zu Tab. VIIIB

- Methylglyoxal-1-methylphenylhydrazon-2-phenylhydrazon (1)
Methylglyoxal-1-phenylhydrazon-2-methylphenylhydrazon (2)
Methylglyoxal-1-methylphenylhydrazon-2-(p-tolyl)-hydrazon (3)
Benzildiphenylhydrazon-phenylhydrazon (4)

Phenylosazone sehr ähnlich sind (Tabelle VIIIA). Allerdings ist für diesen Osazontyp eine geringe hypsochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima charakteristisch, deren Banden bei 259 bis 261, 302 bis 306 und 380 bis 385 m μ liegen.

Mit den spektroskopischen Eigenschaften der Phenylosazone einfacher α -Dicarbonylverbindungen (Tabelle II) ist keine Übereinstimmung festzustellen. Um jedoch Zufälligkeiten auszuschließen, wurden vergleichsweise die Absorptionsmaxima einiger gemischter Osazone dieser Verbindungen gemessen (Tabelle VIIIB). Erwartungsgemäß zeigten diese Verbindungen keine Übereinstimmung mit den gemischten Zuckerosazonen, sondern eine enge Verwandtschaft mit den Phenylosazonen der α -Ketoaldehyde und α -Diketone (Tabelle II).

Vergleicht man das UV-Absorptionsvermögen der in den vorstehenden Tabellen beschriebenen Verbindungen,

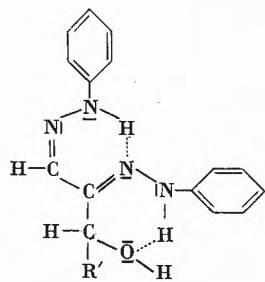
so ist man geneigt, alle Osazone zwei Grundtypen zuzuordnen (Tabelle IX), die offensichtlich eine verschiedene Struktur aufweisen. Die Unterschiede in diesen beiden Gruppen sind gradueller Natur.

Die Zusammenstellung der Osazone in Tabelle IX zeigt, daß eine Interpretation dieser Verbindungen als konjugierte und mesomeriefähige Systeme im Sinne der Formelreihe VII nicht ausreicht, um die Eigenschaften zu erklären. Ebenso wenig vermag eine Formulierung der Osazone nach FIESER und FIESER als Chelatautomere (V und Va) den Unterschied in der Absorption zwischen Zucker-phenylosazonen und etwa dem Bis-phenylhydrazon des Glyoxals zu deuten, weil bei letzterer Verbindung in gleicher Weise alle Voraussetzungen zur Ausbildung von N-Chelatstrukturen gegeben sind. Den Unterschied in der Absorption zwischen Verbindungen vom Typ I und den Osazonen des Typs II A aber schlecht-

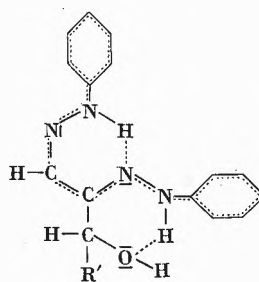
für eine $N-H \cdots O$ -Bindung dagegen etwa 2 kcal/Mol beträgt¹⁷. Es handelt sich also durchweg um geringe Energiebeträge, so daß ein Chelatsystem mit der Stabilität quasiaromatischer Ringe nicht verglichen werden kann¹⁸.

Unter diesen neuen Aspekten lassen sich Chelatstrukturen sowohl von der Bishydrazoneform der Zucker (XIIA) als auch von den mesomeren konjugierten Systemen (XIIB) ableiten, wobei der letzteren auf Grund der ausgeprägten Mesomeriemöglichkeiten die größte Wahrscheinlichkeit zukommt.

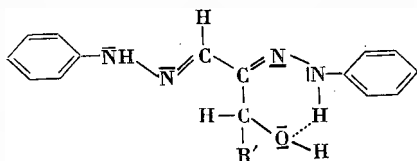
Da aber die Mischosazone der Zucker gleiche Absorption wie die einfachen Phenylsazone aufweisen, obwohl sie sich wegen der substituierten Iminogruppe des am C-Atom 1 der Zuckerkette haftenden Hydrazinrestes nicht mit dieser an einer Chelatbildung beteiligen können, sind die Strukturen C und D wahrscheinlich bevorzugt.



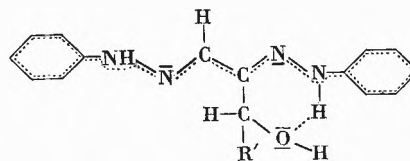
A



B



C



D

XII

Bei allen Diskussionen über die Struktur der Osazone kann man von der Annahme ausgehen, daß sich die Phenylhydrazingruppen mit den voluminösen Arylkernen normalerweise möglichst weit voneinander orientieren. Dieser Vorstellung werden mesomere Strukturen mit zwei konjugierten Doppelbindungen (VII B und C) am besten gerecht. Überprüft man die Verhältnisse an Briegleb-Kalotten, so zeigt sich, daß unter diesen formalen Bedingungen $-N-H \cdots N$ -Brücken gar nicht möglich sind, wohl aber $-N-H \cdots O$ -Chelate. Dabei ist zu erwägen, ob nicht Chelatstrukturen zwischen der

sich, daß unter diesen Bedingungen bei maximalem Abstand der beiden Phenylkerne ohne Schwierigkeiten ein Chelatring zwischen dem Hydrazinrest am C_2 und dem Sauerstoff am C_3 konstruiert werden kann.

Zweifelloos ist das chemische Reaktionsvermögen der Osazone abhängig von ihrer Struktur. Nach den Erfahrungen von L. MESTER¹⁹ bilden Phenylsazone der Zucker nur im alkalischen Medium Formazane, also unter Bedingungen, bei denen Chelatringe geöffnet werden. Diesem Verhalten werden sowohl die Chelatstrukturen von FIESER als auch die von uns diskutierten Formeln A und B (XII) gerecht. Wir weisen in diesem Zusammenhang aber darauf hin, daß aus dem D-Fructoson-1-phenylhydrazon-2-thiosemicarbazon mit Diazo-

¹⁷ L. N. FERGUSON, *Elektron Structures of Organic Molecules*, New York 1952, S. 57. L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, London 1952, S. 333.

¹⁸ Vgl. auch J. C. BAILAR, *Chemistry of the Coordination Compounds*, New York 1956, S. 245 ff.

¹⁹ J. Amer. Chem. Soc. 77 (1955) 4301.

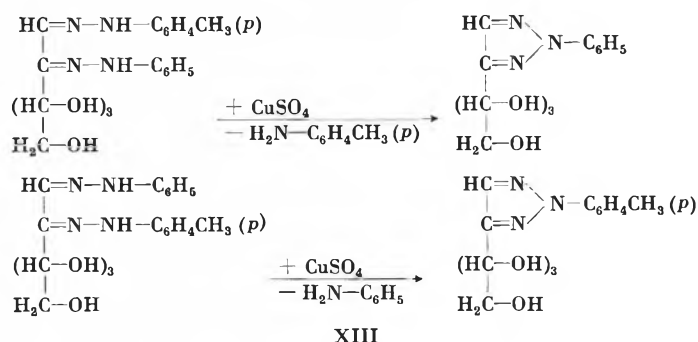
niumchlorid bereits in Pyridin ohne Alkalizusatz das Formazan erhalten werden kann²⁵. Nach F. WEYGAND und Mitarbeitern²⁰ tauschen Arylosazone der Glucose, Xylose, 5,6-Dimethylglucose und der Glycerinaldehyd den am C₁ der Zuckerkette haftenden Hydrazinrest bevorzugt aus. Da bei dem 5,6-Dimethylfructosazon nur ein 1,4-Lactolring, bei dem Glycerose-osazon jedoch mit Sicherheit überhaupt keine lactolischen Ringformen auftreten können, deuten wir diese Transosazonierung ohne Widerspruch zu einer offenkettigen Struktur der Osazone durch die unterschiedliche Bindefestigkeit der beiden Wasserstoffbrücken (XII A und B). Bei N-substituierten Osazonen können sich keine Wasserstoffbrücken ausbilden; deshalb findet bei diesen Verbindungen eine Transosazonierung stets am C-Atom 2 statt.

Auf eine verschiedene Reaktionsbereitschaft der Iminogruppe beider Hydrazinreste in den Zuckeraryl-osazonen weisen auch die Untersuchungen von S. AKYIA und S. TEJIMA²¹ hin. Die Autoren stellten bei Methylierungsversuchen am Fructose-phenylosazon fest, daß nur das Iminowasserstoffatom der Hydrazingruppe am C-Atom 1 substituierbar ist. Sie isolierten das sogenannte Mischosazon A und nicht Fructose-methylphenylosazon.

Demgegenüber will L. ENGEL¹⁵ allerdings bei der Methylierung mit Dimethylsulfat in Alkali Umsetzungsprodukte erhalten haben, die ein dem Fructose-methylphenylosazon identisches Absorptionsspektrum aufwiesen. Es sei jedoch daran erinnert, daß die Einwirkung starker Alkalien bei Zuckerosazonen zur Bildung von Glyoxalderivaten mit gleichem Spektrum führt.

Es bestehen kaum Zweifel, daß der Ablauf der Osotriazolreaktion²² über eine Cu-Komplexverbindung erfolgt. Dafür spricht die Farbvertiefung zu Beginn der Reaktion, obwohl definierte Komplexe mit Ausnahme der Glyco-thiazon-Komplexe²³ von den Osazonen der Zucker bisher nicht beschrieben wurden. Mit Hilfe von radioaktiv markiertem Fructose-*p*-bromphenylosazon konnte WEYGAND²⁴ zeigen, daß die Abspaltung des *p*-Brom-anilins aus dem am C₁ haftenden Arylhydrazinrest erfolgt, während bei Bisarylhydrazonen des Methylglyoxals die Abspaltung der Base statistisch erfolgte. Diese Befunde werden eindeutig gesichert durch die Osotriazolbildung aus gemischten Osazonen. Unterwirft man D-Fructose-1-(*p*-tolyl)-2-phenylosazon bzw. D-Fructose-1-phenyl-2-(*p*-tolyl)-osazon der Einwirkung von

Cu SO₄, so erhält man entweder das Fructose-phenylosotriazol oder das Fructose-*p*-tolyl-osotriazol (XIII)²⁵



Da bei Osazonen, die nur N-Chelatringe auszubilden vermögen, die Abspaltung des Arylamins statistisch erfolgt, erweist es sich erneut, daß die Zuckerkette entscheidenden Einfluß auf das reaktive Verhalten der Hydrazinreste im Osazon ausübt. Wir bringen das Verhalten der Osazone bei der Osotriazolbildung in Zusammenhang mit den verschiedenen gebundenen Hydrazinresten, wobei allerdings lactolische Ringformen auszuschließen sind.

In diesem Zusammenhang sei das Verhalten der in ihrer Konstitution lange umstrittenen Anhydroosazone erwähnt²⁶. Sie liegen mit Sicherheit als offenkettige Verbindungen vor²⁶, zumal die Bedingungen der Formazanbildung und die Absorptionsspektren auf analoge Strukturen wie bei den Phenylosazonen hinweisen²⁷. Die Bildung der 3,6-Anhydro-osazone aus der Tetraacetylverbindung durch alkalische Verseifung²⁸ ist nach HARDEGGER und Mitarbeitern²⁶ mit einer teilweisen Waldenschen Umkehrung am C-Atom 3 verbunden, so daß neben dem zu erwartenden 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosazon das diastereomere 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosazon gebildet wird. Völlig analog verhält sich das gemischte D-Fructose-1-methylphenyl-2-phenylosazon²⁹. Ersetzt man jedoch beide Phenylhydrazinreste im Zucker durch asymmetrisch disubstituierte Hydrazinreste, so erfahren die Tetraacetylverbindungen dieser N-substituierten Osazone bei der alkalischen Verseifung weder Konfigurationswechsel, noch bilden sich Anhydro-ringe³⁰. Man erhält die Osazone quantitativ und unverändert zurück. Wir erblicken in dem unterschiedlichen Verhalten der Phenylosazone und Mischosazone einerseits und den N-substituierten Osazonen andererseits erneut eine Bestätigung für die Beziehungen zwischen dem Hydrazinrest am C-Atom 2 und der Molekülgruppierung des C-Atoms 3.

²⁵ M. WINTER, Dissertation, Greifswald 1957.

²⁶ E. HARDEGGER und E. SCHREIER, *Helv. Chim. Acta* 35 (1952) 332, 623. A. EL KHADEM, E. SCHREIER, G. STÖHR und E. HARDEGGER, ebenda 35 (1952) 993. G. HENSEKE und H. HANTSCH, *Chem. Ber.* 87 (1954) 477.

²⁷ L. MESTER und A. MAJOR, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 4305.
²⁸ E. ELIZABETH PERCIVAL und E. G. V. PERCIVAL, *J. Chem. Soc. (London)* 1941, 750.

²⁹ G. HENSEKE und H. HANTSCH, *Chem. Ber.* 87 (1954) 477.

³⁰ G. HENSEKE und H.-J. BINTE, *Chem. Ber.* 88 (1955) 1173.

²⁰ F. WEYGAND, H. GRIESEBACH, K. O. KIRCHNER und M. HASELHORST, *Chem. Ber.* 88 (1955) 487. F. WEYGAND, *Naturwiss.* 44 (1957) 175.

²¹ *J. Pharm. Soc. Japan* 72 (1952) 894, 1574. *Chem. Abstr.* 47 (1953) 6351, 9275.

²² *J. Amer. Chem. Soc.* 66 (1944) 735, 67 (1945) 939, 68 (1946) 1766, 69 (1947) 1050, 1461. C. S. HUDSON, *J. Org. Chem.* 9 (1944) 470. E. HARDEGGER, H. EL KHADEM und E. SCHREIER, *Helv. Chim. Acta* 34 (1951) 253. G. HENSEKE und Mitarbeiter, *Chem. Ber.* 87 (1954) 477, 88 (1955) 1167.

²³ G. BÄHR und Mitarbeiter, *Z. anorg. allg. Chem.* 268 (1952) 351, 273 (1953) 325, 278 (1955) 136, 280 (1955) 161. G. HENSEKE und U. KRÜGER, *Chem. Ber.* 88 (1955) 1640; vgl. H. THURM, Diplomarbeit, Greifswald 1957. G. MÜLLER, Diplomarbeit, Greifswald 1957.

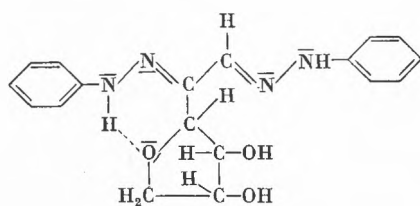
²⁴ F. WEYGAND und Mitarbeiter, *Angew. Chem.* 63 (1951) 27, *Chem. Ber.* 88 (1955) 941.

Tab. X

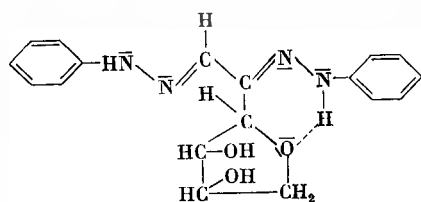
Phenylosazone *	Lage einiger intensiver Banden (μ)								
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Glucose	3,1	6,25	6,4	6,7	7,95	9,35	13,5	—	14,6
Galaktose	3,0	6,25	6,4	6,7	8,05	9,75	13,5	—	14,6
3- β -Galaktosidoglucose	3,0	6,25	6,4	6,7	8,00	9,25	13,5	14,1	14,6
4- β -Galaktosidoglucose	3,0	6,25	6,4	6,7	7,95	9,35	13,4	—	14,5
6- β -Galaktosidoglucose	3,0	6,25	6,4	6,7	8,00	9,35	13,5	—	14,6

* Die angegebenen Werte sind der UR-Spektren-Dokumentationskartei entnommen und infolge der nie ganz genauen Ablesung der Bandenlagen aus dem Spektrum nur annähernd genau.

Da nach MESTER²⁷ und nach eigenen Untersuchungen der 3,6-Anhydroring das Absorptionsvermögen nicht merklich beeinflußt, müssen die Anhydroosazone gleiche Struktur wie die gewöhnlichen Osazone aufweisen (XIV).



3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosazon



3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosazon

XIV

Experimentelle Befunde und die Ergebnisse der UV-Spektroskopie haben zur Formulierung der Osazone als N—H $\cdots$ O-Chelate geführt.

Derartige H-Brückenbindungen mit ihrem großen Einfluß auf die Eigenschaften organischer Verbindungen sind seit einiger Zeit ein häufig bearbeitetes Thema der UR-Spektroskopie. Die Schwingungsspektren sind zurzeit das wichtigste und sicherste Hilfsmittel zum Nachweis von Chelatbindungen.

Bei der Abfassung dieses Berichtes standen den Autoren nur die von R. KUHN und Mitarbeitern³¹ gemessenen UR-Spektren einiger weniger Zuckerosazone als Vergleichsmaterial zur Verfügung.

Bereits KUHN wies darauf hin, daß das 3- β -Galaktosido-D-glucose-phenylosazon eine auffallende Bande bei 709,2 cm⁻¹ (14,1 μ) zeigt. Obwohl diese Bande bisher bestimmten Strukturelementen nicht zugeordnet werden konnte, weist sie dennoch auf besondere Eigenschaften der C₃-Gruppierung hin.

Es bleibt Aufgabe der weiteren Forschung, mit Hilfe moderner physikalisch-chemischer Methoden den exakten Nachweis der vermuteten Wasserstoffbrückenbindungen zu führen. Wir selbst werden in absehbarer Zeit die UR-Spektren der in diesem Beitrag beschriebenen Osazongruppen mitteilen. Die hier entwickelten Vorstellungen über die Struktur der Osazone stimmen mit den Erscheinungen der Mutarotation dieser Verbindungen widerspruchlos überein. Darüber werden wir in Kürze an anderer Stelle ausführlich berichten.

³¹ R. KUHN, H. BAER und A. GAUHE, *Chem. Ber.* 87 (1954) 1553.