

30. Zur Kenntnis der Zucker-osazone. Die Konstitution des *Diels'schen* „Anhydro-glucose-phenylosazons“

von E. Hardegger und E. Schreier.

(14. XII. 51.)

In der vorliegenden Arbeit beginnen wir Veröffentlichungen experimenteller Untersuchungen über Zucker-osazone, -anhydro-osazone und verwandte Verbindungen mit der Aufklärung der Konstitution des *Diels'schen* „Anhydro-glucose-phenylosazons“¹⁾. Wir hoffen damit einige Klarheit in ein verworrenes Gebiet der Zuckerehemie zu bringen und das Verständnis für Eigenschaften und Reaktionsweise der erwähnten Verbindungen zu vertiefen. Unsere Befunde widersprechen zum Teil den neueren, und wie es scheint, allgemein anerkannten Ansichten über die Konstitution der Anhydro-osazone²⁾. Wir haben uns deshalb bemüht, möglichst durchsichtige Reaktionsfolgen und direkte Beweisführungen anzuwenden, da auf diese Weise wohl am ehesten saubere Ergebnisse erzielt werden.

Bekanntlich hielt sich bis vor etwa 15 Jahren die Chemie der Zucker-osazone im wesentlichen im Rahmen der grundlegenden Arbeiten *Emil Fischers*²⁾. Die ausgedehnte analytische Anwendung der Osazone stand im Vordergrund. Die an verschiedenen Osazonen mehr oder weniger erfolgreich durchgeführte Spaltung a) in Osone³⁾ (Teilformel II) und b) reduktiv zu Iso-glykosaminen⁴⁾ (Teilformel III) liess sich ohne Schwierigkeiten mit der von *Fischer*⁵⁾ vorgeschlagenen Konstitution der Osazone gemäss Teilformel I erklären.

Seit 1935 sind nun mehrere Untersuchungen veröffentlicht worden, in welchen für die Osazone nicht Struktur I, sondern dazu möglicherweise tautomere Formeln bevorzugt wurden. An tautomeren acyclischen Strukturen der Zucker-osazone wurden, gemäss früheren Arbeiten⁶⁾, neben den sich von I ableitenden syn- und anti-Formen, Azo-hydrazone, z. B. (IVa) und (IVb), bzw. Azohydrazine, z. B. (V), in Erwägung gezogen, die sämtlich ebenfalls wieder eine Anzahl von syn- und anti-, bzw. cis-trans-Formen und zusätzliche optische Isomere erlauben.

Dieser Formenreichtum wird noch vermehrt durch die cyclischen Tautomeren mit 5- und 6gliedrigen Ringen, von denen z. B. für das

¹⁾ Weitere Mitteilungen folgen demnächst.

²⁾ Vgl. dazu den Artikel von *E. G. V. Percival* in: *Advances in Carbohydrate Chemistry*, Vol. 3, Seite 23—44 (1948).

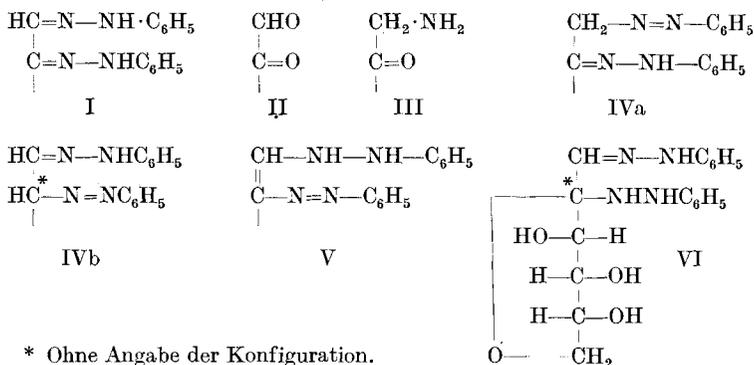
³⁾ Vgl. z. B. *T. Kitasato*, *Biochem. Z.* **207**, 217 (1929).

⁴⁾ Vgl. z. B. *E. Fischer*, *B.* **19**, 1920 (1886); *K. Maurer & B. Schiedt*, *B.* **68**, 2187 (1935).

⁵⁾ *E. Fischer*, *B.* **17**, 579 (1884); **20**, 821 (1887).

⁶⁾ Vgl. dazu *R. Behrend & F. Lohr*, *A.* **362**, 78 (1908); *E. Zerner & R. Waltuch*, *M.* **35**, 1025 (1914).

D-Fructose-phenylosazon Formel VI besonders von *E. E. & E. G. V. Percival*¹⁾ bevorzugt wurde.



Die Gesamtzahl der soeben angedeuteten möglichen Tautomeren, z. B. allein des D-Fructose-phenylosazons, liegt um 100 herum; sie könnte mit Leichtigkeit noch weiter erhöht werden.

Das schwerwiegendste direkte Argument zugunsten tautomerer Formen ist zweifellos die von *F. Haiser & F. Wenzel*²⁾ erstmals beobachtete Mutarotation der Zucker-osazone³⁾. Bemerkenswerterweise lassen sich aber bis heute die Osazone der Zucker ausnahmslos stets nur in einer krist. Form gewinnen, während beispielsweise bei den freien Zuckern und den Zucker-hydrazonen die Isolierung krist. tautomerer Formen schon öfters mit Erfolg durchgeführt wurde⁴⁾.

Alle Versuche, die bisher unternommen wurden, um die Struktur der krist., bzw. der in Lösungen vorliegenden Formen der Zucker-osazone aufzuklären, scheiterten. Ein wesentlicher Umstand, der zu diesem Misserfolg beigetragen haben mag, ist neben den Tautomerie-Erscheinungen in der Besonderheit der UV.-Spektren von Zucker-osazonen zu suchen, welche keine verbindlichen Aussagen erlauben, da sie von den Spektren einfacher gebauter Osazone z. B. des Glyoxals oder Diacetyls aus ungeklärten Gründen abweichen³⁾.

Es ist also heute noch nicht möglich, die dem krist. Fructose-phenylosazon oder die irgendeinem der beschriebenen krist. Zucker-osazone zukommende Konstitution anzugeben.

Für mehrere Umwandlungsprodukte der Zucker-osazone sieht man sich infolge mannigfaltiger Tautomerie-Möglichkeiten vor diesel-

¹⁾ Soc. 1935, 1398; 1937, 1320.

²⁾ M. 31, 360 (1910); *E. Zerner & R. Waltuch*, M. 35, 1025 (1914).

³⁾ *L. L. Engel*, Am. Soc. 57, 2419 (1935), erklärt die Mutarotation als partielle Hydrolyse der Zucker-osazone, indem er sich auf Beobachtungen von *E. Votocek & R. Vondracek*, B. 37, 3848 (1904) und *E. Votocek & F. Valentin*, Coll. 3, 432 (1931) über die Bildungsweise gemischter Osazone stützt.

⁴⁾ Vgl. z. B. *Tollens-Elsner*, Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate, 4. Aufl. 1935; *W. W. Pigman & R. H. Goepf jr.*, Chemistry of the Carbohydrates, Academic Press 1948.

ben Schwierigkeiten der Formulierung gestellt. Es ist ferner leicht verständlich, dass die Unbestimmtheit der Konstitution die Interpretation von Umsetzungen der Osazone sehr erschwert, denn oft kann ein Endprodukt bekannter Konstitution aus verschiedenen Tautomeren plausibel hergeleitet werden. Da beim gegenwärtigen Stand der Erkenntnisse eine Diskussion der Tautomeren noch verfrüht erscheint, haben wir uns vorerst lediglich zur Vereinfachung der Formulierung von Umsetzungen, bzw. Umsetzungsprodukten und ganz willkürlich entschlossen, die alte *Fischer'sche* acyclische Schreibweise I der Osazone soweit möglich zu benützen und nur davon abzuweichen, wenn zwingende Gründe dies erfordern. Die meisten der sogenannten indirekten Beweise betrachten wir wegen der ihnen oft anhaftenden Unsicherheit oder Mehrdeutigkeit als nicht zwingend.

Unter diesen Voraussetzungen sind mehrere von *Diels* und Mitarb.¹⁾²⁾ und von der Arbeitsgruppe *Percival's*³⁾ entwickelte Vorstellungen über die Konstitution der Zucker-osazone und ihrer Umwandlungsprodukte a priori abzulehnen, auch bei voller Anerkennung der von beiden Forschungsgruppen erzielten experimentellen Ergebnisse, die sich für unsere eigenen Untersuchungen als sehr wertvoll erwiesen.

Ausgangspunkt unserer Untersuchungen war die Beobachtung von *O. Diels & R. Meyer*¹⁾, dass sich die aus L-Arabinose, D-Xylose, D-Glucose, D-Galactose und Cellobiose hergestellten Phenylsazone sehr leicht — z. B. beim Kochen in Methanol mit einer Spur Schwefelsäure — unter Abspaltung von 1 Mol Wasser in krist. Mono-anhydrophenylsazone umwandeln lassen.

Für die genauer untersuchten Mono-anhydro-phenylsazone aus Glucose¹⁾⁴⁾, bzw. Galactose¹⁾⁵⁾ „bewies“ *Diels* zunächst die Konstitution XXVIII, bzw. VIII, da die von ihm hergestellten Präparate nach Bruttozusammensetzung, optischer Drehung, Smp. und Mischprobe (?) mit den aus 3,6-Anhydro-glucose (XXVII), bzw. 3,6-Anhydro-galactose (VII) hergestellten Phenylsazonen identisch waren. Von den zu Beginn der *Diels'schen* Arbeiten ebenfalls in Betracht gezogenen Formeln IX für das Anhydro-glucose- und X für das Anhydro-galactose-osazon, konnte letztere (X) auf Grund eines aus Quercit hergestellten Vergleichspräparats fallen gelassen werden⁶⁾.

¹⁾ *O. Diels & R. Meyer*, A. **519**, 157 (1935).

²⁾ *O. Diels, R. Meyer & O. Onnen*, A. **525**, 94 (1936); *O. Diels, E. Cluss, H. J. Stephan & R. König*, B. **71**, 1189 (1938).

³⁾ *E. G. V. Percival*, Soc. **1936**, 1770; **1938**, 1384; **1945**, 783; *E. E. & E. G. V. Percival*, Soc. **1935**, 1398; **1937**, 1320; **1941**, 750; *J. R. Muir & E. G. V. Percival*, Soc. **1940**, 1479.

⁴⁾ *E. Fischer & K. Zach*, B. **45**, 456 (1912); *H. Ohle, L. v. Vargha & H. Erlbach*, B. **61**, 1212 (1928), und *D. Tishchenko & N. Nosora*, J. Gen. Chem. **18**, 1193 (1948) bzw. Chem. Abstr. **43**, 1726f (1949).

⁵⁾ *H. Ohle & H. Thiel*, B. **66**, 525 (1935); *W. N. Haworth, J. J. Jackson & F. Smith*, Soc. **1940**, 620; *Tyozi Araki & Kiyose Arai*, J. Chem. Soc. Jap. **61**, 775 (1940).

⁶⁾ *H. Kiliiani & J. Schäfer*, B. **29**, 1762 (1896).

Schon ein Jahr später konnte *Diels*¹⁾ „einwandfrei zeigen“, dass das Anhydro-osazon der Glucose nicht nach Formel XXVIII interpretiert werden darf, sondern ein Pyrazol-Derivat XI darstellt. Dem aus 3,6-Anhydro-glucose (XXVII) hergestellten Osazon musste demzufolge dieselbe Konstitution XI zugeschrieben werden. Aus Analogiegründen wurden auch das Anhydro-galactose-osazon und die Anhydro-osazone der Pentosen und der Disaccharide als Pyrazol-Derivate formuliert.

Von Interesse ist in diesem Zusammenhang die zwangsläufige Voraussetzung von *Diels*¹⁾, dass die Anhydro-osazone aus D-Arabinose und D-Xylose, bzw. Galactose und Sorbose auf Grund der Pyrazolformel je identisch sein müssen. In der Tat verhalten sich das Anhydro-L-arabinose-phenylosazon und das Anhydro-D-xylose-phenylosazon wie optische Antipoden.

Die Voraussagen von *Diels* lassen sich leicht dahin erweitern, dass beim Vorliegen der Pyrazolstruktur aus allen am C 3 epimeren Osazonen dasselbe Anhydro-phenylosazon, z. B. aus allen Pentosen der D-Reihe wegen Aufhebung der Asymmetrie am C 3 ein einziges optisch aktives Anhydro-phenylosazon, zu erwarten ist.

E. G. V. Percival und Mitarb. befassten sich 1935–1945 eingehend mit der Untersuchung von Osazonen und Anhydro-osazonen²⁾. An Hand der Smp. und optischen Drehungen des 3,6-Anhydro-glucose-phenylosazon-diacetats (Smp. 190°, $[\alpha]_D = -49^\circ$ in Chloroform) und des *Diels*-Anhydro-glucose-phenylosazon-diacetats (Smp. 90°, $[\alpha]_D = -145^\circ$ in Chloroform) konnte *Percival*³⁾ entgegen den Anschauungen von *Diels* auch die Verschiedenheit der beiden nicht acetylierten Anhydro-phenylosazone beweisen. Wie die englischen Forscher weiter feststellten⁴⁾, reagiert weder das 3,6-Anhydro-glucose-phenylosazon noch das *Diels*-Anhydro-glucose-phenylosazon mit Tritylchlorid. Die Umsetzung der beiden Anhydro-osazone mit Tosylchlorid und nachfolgende Einwirkung von Natriumjodid führte nicht zu jodhaltigen Präparaten. Diese Argumente sollen die Anwesenheit primärer Oxygruppen in beiden Anhydro-osazonen mit Sicherheit ausschliessen. Auf Grund der Interpretation weiterer Versuche, die unserer einschränkenden Voraussetzung einer direkten Beweisführung ebenfalls nicht genügt, schreibt *Percival*³⁾ dem 3,6-Anhydro-glucose-phenylosazon Formel XII, bzw. XIII und dem *Diels*-Anhydro-glucose-phenylosazon die ebenfalls bicyclische Struktur XIV zu.

Wir sehen im Gegensatz zu *Percival* vorläufig keine Notwendigkeit die *Fischer*'sche Formel XXVIII, die den experimentellen Ergebnissen ebenfalls gerecht wird, zugunsten der möglichen Tautomeren

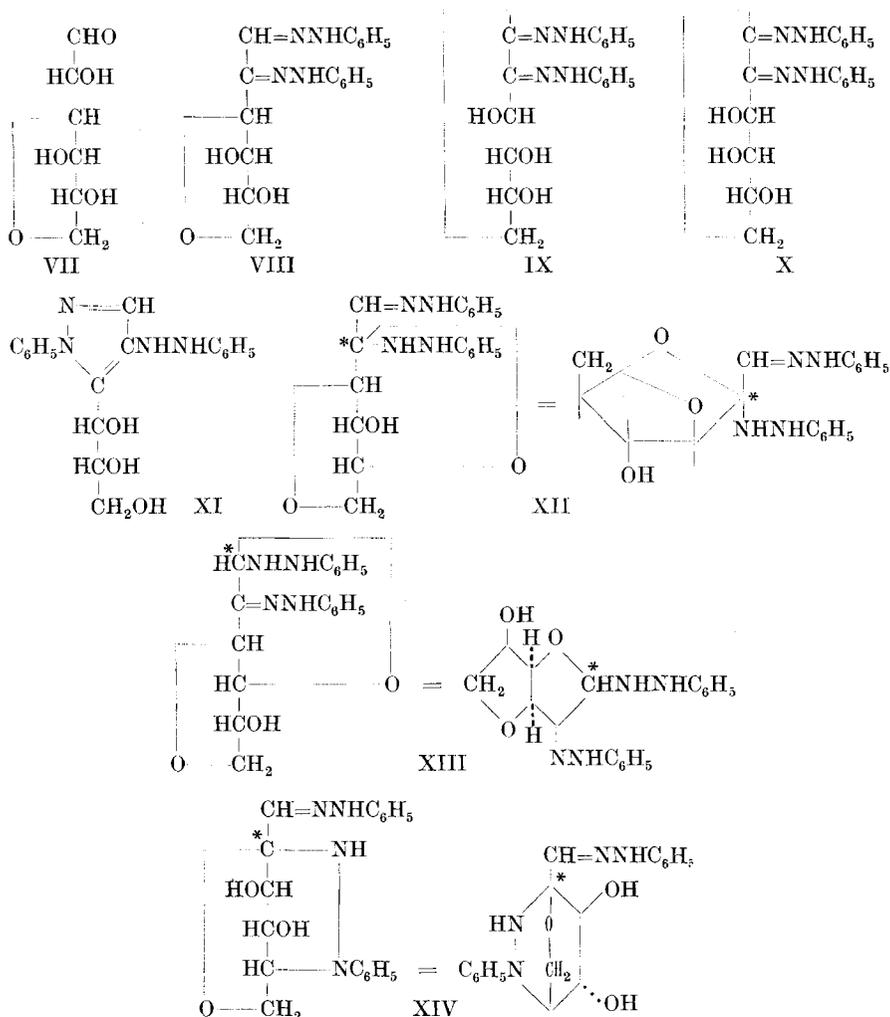
1) A. 525, 94 (1936).

2) Vgl. dazu die Fussnote 3, Seite 234.

3) Soc. 1945, 783.

4) E. E. & E. G. V. Percival, Soc. 1937, 1320.

XII oder XIII fallen zu lassen. Sollte aber zwischen XXVIII, XII und XIII keine Tautomeric bestehen, so könnte sehr wohl eine der drei Formeln dem „3,6-Anhydro-glucose-phenylosazon“ und eine zweite davon dem „Diels-Anhydro-glucose-phenylosazon“ zukommen.



* Keine Angabe der Konfiguration.

Schwieriger ist die neue Konstitutionsformel XIV des *Diels'schen* Anhydro-osazons zu beurteilen, die bereits in Hand- und Lehrbücher der Zuckerchemie Eingang gefunden hat¹⁾. XIV lässt sich nicht über

¹⁾ Vgl. dazu W. W. Pigman & M. L. Wolfrom, *Advances in Carbohydrate Chemistry*, Vol. 3 (1948), und W. W. Pigman & R. M. Goepf jr., *Chemistry of the Carbohydrates* (1948).

tautomere Zwischenformen oder anderweitige plausible Kunstgriffe auf das 3,6-Anhydro-osazon XXVIII von *Fischer* oder auf das Pyrazol XI von *Diels* zurückführen. Formel XIV bedeutet demnach einen von den früheren Auffassungen unabhängigen Versuch, die Konstitution des *Diels*-Anhydro-osazons darzustellen.

Die experimentelle und theoretische Begründung der Formel XIV ist weitläufig und kompliziert¹⁾. Da ohnehin Formel XIV im folgenden als unzutreffend widerlegt wird, erscheint eine Zusammenfassung der Überlegungen, die zu ihrer Aufstellung führten, überflüssig.

Unsere eigenen Untersuchungen begannen mit der Feststellung, dass Kupfersulfat, das bekanntlich Phenylsazone in Phenylsotriazole überführt²⁾, auch auf das *Diels*'sche Anhydro-glucose-phenylsazon einwirkt. Das einheitliche, farblose Reaktionsprodukt, dessen Bruttoformel $C_{12}H_{13}O_3N_3$ durch C,H,N- und Molekulargewichts-Bestimmung gesichert ist, unterscheidet sich vom *Diels*-Anhydro-osazon $C_{18}H_{20}O_3N_4$ durch den Mindergehalt von C_6H_7N . Die Umsetzung schien danach in gleicher Weise unter Abspaltung von Anilin (C_6H_7N) zu verlaufen wie die Umwandlung der Phenylsazone in Phenylsotriazole; es lag nahe, die aus dem *Diels*-Anhydro-osazon in über 50-proz. Ausbeute zugängliche Verbindung $C_{12}H_{13}O_3N_3$ vom Smp. 88–89° ($[\alpha]_D = -44^\circ$ in Chloroform) als ein Anhydro-phenylsotriazol zu bezeichnen. Der in $C_{12}H_{13}O_3N_3$ vermutete Phenylsotriazol-Teil liess sich spektroskopisch weder im UV. noch im IR. nachweisen³⁾.

Von heisser Salpetersäure wurde die Verbindung $C_{12}H_{13}O_3N_3$ zur bekannten Phenyltriazol-carbonsäure⁴⁾ XX vom Smp. 190° abgebaut. Aus diesem Abbau folgt, dass der Phenylsotriazol-Teil a) entweder bereits in der Verbindung $C_{12}H_{13}O_3N_3$ enthalten war oder b) aus $C_{12}H_{13}O_3N_3$ beim Abbau mit Salpetersäure entstanden ist.

Die Alternative a) konnte bewiesen werden, indem es gelang, die Verbindung $C_{12}H_{13}O_3N_3$ aus dem D-Fructose-phenylsotriazol (XVIII) durch Kochen in Methanol-Schwefelsäure in guter Ausbeute herzustellen. Unter den Versuchsbedingungen war eine Veränderung des Osotriazolringes in XVIII ausgeschlossen, da Triazole gegenüber konzentrierten Mineralsäuren, Alkalien und Oxydationsmitteln auch in der Hitze völlig beständig sind⁵⁾. Die Identität des aus dem *Diels*-Anhydro-osazon (XVI) mit Kupfersulfat und dem Fructose-osotriazol (XVIII) mit Methanol-Schwefelsäure hergestellten Anhydro-phenyl-

¹⁾ Vgl. Soc. **1945**, 783 und frühere.

²⁾ Vgl. dazu *R. M. Hann & C. S. Hudson*, Am. Soc. **66**, 735 (1944); *W. T. Haskins, R. M. Hann & C. S. Hudson*, Am. Soc. **67**, 939 (1945); **68**, 1766 (1946); **69**, 1050, 1461 (1947); *C. S. Hudson*, J. Org. Chem. **9**, 470 (1944); etc.

³⁾ Die Untersuchungen wurden in unserem Institut von Herrn Dr. *H. Günthardt* durchgeführt.

⁴⁾ *H. v. Pechmann*, B. **21**, 2761 (1888).

⁵⁾ Vgl. dazu *F. R. Benson & W. L. Savell*, Chem. Rev. **46**, 1–68 (1950).

osotriazols $C_{12}H_{13}O_3N_3$ (XIX) folgte aus der Elementaranalyse, der optischen Drehung, dem Smp. und der Mischprobe beider Präparate, sowie ihrer Isopropyliden-Verbindungen XXIII.

Das von uns in üblicher Weise aus dem 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosazon (XXVIII) mit Kupfersulfat hergestellte 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosotriazol $C_{12}H_{13}O_3N_3$ (XXIX) erwies sich nach Smp., optischer Drehung und Mischprobe verschieden von dem aus *Diels*-Anhydro-osazon (XVI) gewonnenen Anhydro-osotriazol XIX gleicher Bruttozusammensetzung. Wie das Anhydro-osotriazol XIX kann auch das neue 3,6-Anhydro-D-fructose-osotriazol (XXIX) in ein öliges Diacetat XXXI und eine Isopropylidenverbindung XXX übergeführt und mit Salpetersäure zur Triazol-carbonsäure XX abgebaut werden.

Sowohl das 3,6-Anhydro-fructose-phenylosotriazol (XXIX) wie auch das *Diels*-Anhydro-phenylosotriazol (XIX) verbrauchten bei der Oxydation je 1 Mol Perjodsäure; das Auftreten von Formaldehyd, bzw. Ameisensäure konnte nicht nachgewiesen werden¹). Beide Verbindungen (XIX und XXIX) sind gegen Mineralsäure, Alkali und Ammoniak recht beständig; beide sind Neutralkörper.

Auf Grund der Verschiedenheit der Osotriazole XIX und XXIX sind die Strukturformeln VIII, XII und XIII für das *Diels*-Anhydro-glucose-phenylosazon nicht mehr haltbar.

Es schien nun zweckmässiger, zunächst die Konstitution des *Diels*-Anhydro-phenylosotriazols (XIX) aufzuklären, als Beweise für oder gegen die Formulierung XI und XIV des *Diels*-Anhydro-osazons zu erbringen.

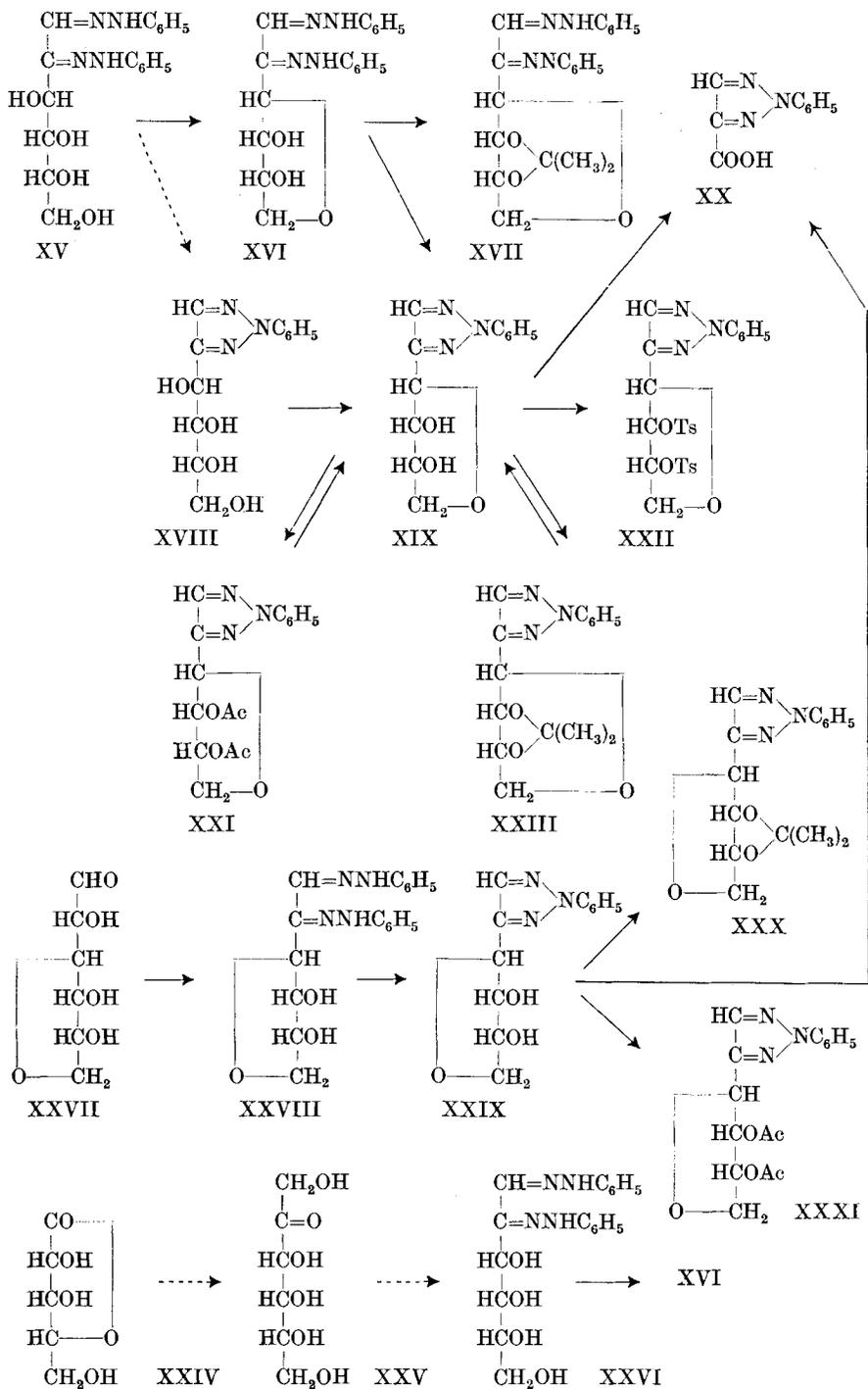
Die folgenden einfachen Überlegungen brachten die Lösung des gesamten Problems:

1. Aus der Umwandlung des Osotriazols XVIII in das Anhydro-osotriazol XIX und dem Abbau von XIX zur Monocarbonsäure XX folgt, dass die Säure-katalysierte Abspaltung von Wasser aus dem Fructose-osotriazol XVIII nur unter den Hydroxylgruppen und evtl. Wasserstoffatomen von C 3, 4, 5 oder 6 erfolgen kann.

2. An den C-Atomen 3 bis 6 finden sich Oxygruppen von dreierlei Art, nämlich das primäre, leicht veresterbare Hydroxyl an C 6, die beiden normalen sekundären Oxygruppen an C 5 und C 4 und das sekundäre Hydroxyl an C 3, welches benachbart zum quasi-aromatischen Triazolring etwa dieselbe Beweglichkeit, bzw. Reaktionsfähigkeit wie die Oxygruppe im α -Phenyl-äthylalkohol erwarten lässt.

3. Das durch Wasserabspaltung erhaltene Triazol $C_{12}H_{13}O_3N_3$ ist infolge seiner Beständigkeit gegenüber Alkalien (und Säuren)

¹) Dieser Nachweis bereitet bei der Oxydation des D-Fructose-phenylosotriazols keine Schwierigkeiten; vgl. dazu auch W. T. Haskins, R. M. Hann & C. S. Hudson, Am. Soc. 69, 1050, 1461 (1947).



wahrscheinlich ein Äther¹⁾. Auf Grund der Herstellungsweise sind das 3,4- und das 5,6-Epoxyd auszuschliessen; das 4,5-Epoxyd und 4gliedrige Äther von C 3 nach C 5, bzw. C 4 nach C 6 stehen ausserdem mit dem Ergebnis der Perjodsäure-Oxydation im Widerspruch. Als letzte und wegen der unter 2. erwähnten Beweglichkeit des Hydroxyls an C 3 wahrscheinlichste Möglichkeit bleibt die Formulierung der Verbindung $C_{12}H_{13}O_3N_3$ als ein 3,6-Anhydro-phenylosotriazol XIX, das sich, wegen seiner Verschiedenheit vom 3,6-Anhydro-fructose-phenylosotriazol (XXIX), vom D-Psicose-osotriazol herleiten muss.

Auf Grund dieser Erkenntnis liegt die Versuchung nahe — und die Folgerung ist überraschend einfach —, dem *Diels*'schen „Anhydro-glucose-phenylosazon“ die Konstitution des 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosazons (XVI) zuzuschreiben.

Die Konstitution des *Diels*'schen „Anhydro-glucose-phenylosazons“ gemäss der neuen Strukturformel XVI wird gestützt durch seine Gewinnung aus D-Psicose-phenylosazon (XXVI). Das zur Umsetzung verwendete D-Psicose-osazon war, um jede Verunreinigung mit D-Fructose-phenylosazon auszuschliessen, aus D-Ribonsäure- γ -lacton (XXIV) über D-Psicose (XXV) hergestellt worden²⁾. Die Umwandlung des Psicose-osazons in das 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosazon (XVI) (= *Diels*-Anhydro-osazon) erfolgte unter denselben experimentellen Bedingungen wie jene des D-Fructose-phenylosazons (XV).

Die Bildungsweise des *Diels*'schen Anhydro-osazons XVI ist leicht verständlich, da im Fructose-phenylosazon (XV) wie im Psicose-phenylosazon (XXVI) das Hydroxyl an C 3 infolge Nachbarschaft zur ungesättigten Osazongruppe und in Analogie zum Verhalten des Osotriazols XVIII erhöhte Beweglichkeit erwarten lässt.

Die Einwirkung von Kupfersulfat auf das *Diels*-Anhydro-osazon ist, ausgehend von Formel XVI, als eine normal verlaufende Umwandlung des Osazons XVI in das Triazol XIX zu betrachten. Alle übrigen Reaktionen lassen sich mit der neuen Konstitutionsformel XVI des *Diels*'schen Anhydro-osazons ebenfalls bestens erklären. Auch die Voraussage, dass aus den am C-Atom 3 epimeren Osazonen dasselbe Anhydro-osazon zu erwarten sei, hat sich für XV und XXVI erfüllt, allerdings in etwas anderer Weise als von *Diels* vorgesehen war³⁾.

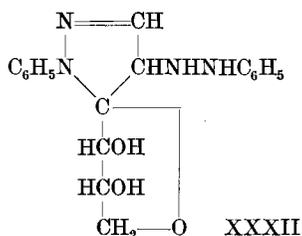
Die Herstellung des „*Diels*-Anhydro-glucose-phenylosazons“ (XVI) aus D-Psicose-phenylosazon (XXVI) und D-Fructose-phenylosazon (XV) ist unvereinbar mit Struktur XIV; nach XIV müssten

¹⁾ Von den 12 Möglichkeiten der Formulierung des Anhydro-phenylosotriazols als Keton oder Aldehyd scheiden 10 auf Grund der Perjodsäure-Oxydation und die restlichen 2 infolge der Beständigkeit des Anhydro-osotriazols gegen Alkalien aus.

²⁾ *M. L. Wolfrom, A. Thompson & E. F. Evans, Am. Soc. 67, 1793 (1945).*

³⁾ Vgl. dazu Seite 235.

aus den beiden am C³ epimeren Osazonen XVI und XXVI zwei voneinander und vom 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosazon verschiedene Anhydro-osazone entstehen, was nicht stattfindet. Gegen die Pyrazolformel XI sprechen zahlreiche, aber vorläufig nur indirekte Beweise, und ebenso gegen die spirocyclische Struktur XXXII, die im Verlaufe der Untersuchungen ebenfalls zeitweise in Betracht gezogen wurde.



Schliesslich sei noch erwähnt, dass als 3,6-Anhydro-D-psicose-phenyl-osazon (XVI) von *Levene* und Mitarb.¹⁾ ein Präparat bezeichnet wurde, das aus Glucose-3-phosphorester-disäure und Phenylhydrazin erhalten wurde. Da von *Levene* und Mitarb. keinerlei Gewähr für die Einheitlichkeit des Ausgangsmaterials geboten wird und vom Endprodukt lediglich die Verschiedenheit von XXVIII, der C,H,N-Gehalt, der Smp. und die optische Drehung feststehen, beruht die Zuerteilung der Konstitution XVI für das *Levene*'sche Präparat ausschliesslich auf unbewiesenen Vermutungen; trotzdem dürfte sich nach den heutigen Kenntnissen Struktur XVI als richtig erweisen.

Wir danken der *Rockefeller Foundation* in New York für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil²⁾.

3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosazon (= „*Diels*-Anhydro-D-glucose-phenylosazon“) (XVI) aus D-Fructose-phenylosazon (XV). 7,16 g (= 20 Millimol) D-Fructose-phenylosazon wurden in einer Lösung von 0,4 cm³ 20-proz. Schwefelsäure in 200 cm³ Methanol suspendiert und am Rückfluss gekocht, bis nach 8 Std. alles Osazon in Lösung gegangen war. Die dunkelrotbraune Lösung wurde mit heissem Wasser bis zur Trübung versetzt. Beim Abkühlen kristallisiert das Anhydro-osazon XVI in feinen orange gefärbten Nadelchen. Das aus Aceton-Wasser, Methanol-Wasser und Methanol umkrist. Produkt (3,7 g) wurde in 60 cm³ Benzol-Dioxan 1:1 gelöst und durch eine Säule von 75 g neutralem Aluminiumoxyd³⁾ der Aktivität II–III filtriert. Die Säule wurde mit Benzol-Dioxan 1:1 und hierauf mit Dioxan erschöpfend eluiert. Das Benzol-Dioxan-1:1-Eluat enthielt 3,4 g roten Sirup, der nach dem Anspritzen mit Methanol sofort kristallisierte. Nach wiederholter Kristallisation aus Methanol schmolz das 3,6-Anhydro-psicose-phenylosazon bei 175–176°. (Zersetzung nach dem Schmelzen.)

¹⁾ *P. A. Levene, A. L. Raymond & A. Walti*, J. Biol. Chem. **82**, 191 (1929).

²⁾ Alle Smp. sind korrigiert.

³⁾ Spätere Versuche zeigten, dass Silicagel geeigneter ist, da an Aluminiumoxyd zum Teil Zersetzung eintritt.

Zur Analyse wurde das Anhydro-osazon 24 Std. bei 70° im Hochvakuum getrocknet.

3,800 mg Subst. gaben 8,832 mg CO₂ und 2,009 mg H₂O

2,896 mg Subst. gaben 0,427 cm³ N₂ (20°, 726 mm)

C₁₈H₂₀O₃N₄ Ber. C 63,51 H 5,92 N 16,46%

Gef. ,, 63,43 ,, 5,92 ,, 16,41%

[α]_D = -152° (c = 0,5 in Methanol)

3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosazon (XVI) aus D-Psicose-phenylosazon (XXVI)¹⁾. 210; 320 mg D-Psicose-phenylosazon wurden in 7; 10 cm³ Methanol gelöst, mit 0,02; 0,03 cm³ 20-proz. Schwefelsäure versetzt und 1½ Std. am Rückfluss gekocht. Zur heissen Reaktionslösung wurde bis zur beginnenden Trübung Wasser zugefügt. Das beim Abkühlen auskrist. Anhydro-osazon wurde mit heissem Wasser gewaschen. Zur weiteren Reinigung wurde das Rohprodukt (200; 300 mg) in 10 cm³ Benzol-Dioxan 1:1 gelöst und durch eine Säule von 3; 6 g Silicagel filtriert. Beim Auswaschen der Säule mit Benzol-Dioxan 1:1 wurden 150; 200 mg krist. Anhydro-osazon (XVI) erhalten; nach wiederholtem Umkrist. aus Methanol Smp. 173—174°. (Zersetzung erst nach dem Schmelzen.)

Zur Analyse wurde das Anhydro-osazon 24 Std. bei 60° im Hochvakuum getrocknet.

3,995 mg Subst. gaben 9,285 mg CO₂ und 2,147 mg H₂O

2,952 mg Subst. gaben 0,439 cm³ N₂ (21°, 726 mm)

C₁₈H₂₀O₃N₄ Ber. C 63,51 H 5,92 N 16,46%

Gef. ,, 63,43 ,, 6,01 ,, 16,49%

[α]_D = -151° (c = 0,3 in Methanol)

Das Präparat erwies sich in der Mischprobe identisch mit dem aus D-Fructose-phenylosazon (XV) hergestellten 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosazon (XVI). Mischprobe mit 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosazon (XXVIII) (Smp. 184°): Smp. 163—166°, d. h. Smp.-Depression 8°.

Isopropylidenderivat XVIII²⁾. 300 mg 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosazon (XVI) wurden in 10 cm³ Aceton gelöst, mit 2 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und über Nacht bei Zimmertemperatur stehengelassen. Zur Entfernung der Schwefelsäure wurde das Reaktionsgemisch mit 1 g Bariumcarbonat 2 Std. geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren der anorganischen Salze wurde die Lösung im Wasserstrahlvakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde in 10 cm³ Benzol-Petroläther 1:1 gelöst und durch eine Säule von 4,5 g neutralem Aluminiumoxyd der Aktivität II—III filtriert. Durch Elution mit Benzol wurden 90 mg Isopropyliden-Derivat XVII erhalten. Nach dem Umkrist. aus Methanol Smp. 221°.

Das Analysenpräparat wurde 18 Std. bei 70° im Hochvakuum getrocknet.

1,704 mg Subst. gaben 4,129 mg CO₂ und 0,939 mg H₂O

4,259 mg Subst. gaben 0,572 mg N₂ (22°, 720 mm)

C₂₁H₂₄O₃N₄ Ber. C 66,30 H 6,36 N 14,72%

Gef. ,, 66,13 ,, 6,16 ,, 14,72%

[α]_D = -188° (c = 0,35 in Methanol)

3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosotriazol (XIX) aus 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosazon (XVI). 4,4 g (= 13 Millimol) reines „Diels-Anhydro-glucoseosazon“ (XVI) vom Smp. 176—177° wurden in 30 cm³ Methanol gelöst und zu einer am Rückfluss kochenden Lösung von 5 g CuSO₄, 5 H₂O in 30 cm³ Wasser portionenweise zugegeben. Die Reaktion trat sofort unter dunkelroter Verfärbung der Lösung ein. Nach 15minütigem Kochen am Rückfluss wurden die flüchtigen Anteile der Reaktionsmischung im Vakuum abgesaugt. Der Rückstand wurde wiederholt mit Äther extrahiert. Aus den Ätherauszügen kristallisierten nach dem Einengen und Zugeben von Petroläther 1,8 g (= 51% d. Th.) 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosotriazol vom Smp. 88—89°.

¹⁾ Mit bearbeitet von H. Corrodi.

²⁾ Hergestellt von S. Rosengren.

Das chromatographisch einheitliche Präparat wurde zur Analyse bei 100° im Hochvakuum destilliert.

3,694 mg Subst. gaben 7,894 mg CO₂ und 1,752 mg H₂O

2,530 mg Subst. gaben 0,384 cm³ N₂ (17°, 726 mm)

1,787 mg Subst. in 20,569 mg Campher (Smp. 179,4°, molare Depression 39°) ergaben eine Depression von 13,1°.

C₁₂H₁₃O₃N₃ Ber. C 58,29 H 5,30 N 17,00% Mol.-Gew. 247

Gef. „ 58,32 „ 5,31 „ 17,06% „ 259

[α]_D = -43,5° (c = 1,3 in Chloroform)

3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosotriazol (XIX) aus D-Fructose-phenylosotriazol (XVIII)¹⁾. 1,0; 5,0 g Fructose-phenylosotriazol wurden in einer Lösung von je 3,2 cm³ 20-proz. Schwefelsäure in 20 cm³ Methanol suspendiert und über Nacht am Rückfluss gekocht. Das Fructose-phenylosotriazol blieb dabei unverändert. Die Wasserabspaltung gelang erst nach Zugabe von weiteren 5 cm³ konz. Schwefelsäure pro Ansatz und nochmaligem 4–5stündigem Kochen, bis klare hellgelbliche Lösungen erhalten wurden. Die Reaktionslösungen wurden mit je 40 cm³ Wasser versetzt, die Hauptmenge des Methanols abgedampft und das zurückbleibende wässrige Gemisch mit 100; 250 cm³ Chloroform extrahiert. Die beiden Chloroformauszüge wurden mit Wasser neutral gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und zur Trockene eingedampft. Die Rückstände kristallisierten beim Stehen. Nach wiederholtem Umkrist. aus Benzol-Petroläther und Benzol Smp. 88–89°; Misch-Smp. mit 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosotriazol aus 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosazon (XVI) ohne Depression.

Das Analysenpräparat wurde bei 100° im Hochvakuum destilliert.

4,325 mg Subst. gaben 9,229 mg CO₂ und 2,035 mg H₂O

3,431 mg Subst. gaben 0,525 cm³ N₂ (22°, 730 mm)

C₁₂H₁₃O₃N₃ Ber. C 58,29 H 5,30 N 17,00%

Gef. „ 58,23 „ 5,27 „ 17,01%

[α]_D = -45° (c = 0,7 in Chloroform)

3,6-Anhydro-4,5-diacetyl-D-psicose-phenylosotriazol (XXI). 120 mg 3,6-Anhydro-psicose-osotriazol (XIX) wurden mit 1 cm³ absolutem Pyridin und 0,5 cm³ Acetanhydrid 20 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Hierauf wurden die im Wasserstrahlvakuum flüchtigen Anteile entfernt und der Rückstand, der nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte, im Hochvakuum bei 140–160° destilliert.

Zur Analyse wurde das Diacetat ein weiteres Mal im Hochvakuum unter Verwerfung eines Vor- und Nachlaufes destilliert.

4,092; 4,050 mg Subst. gaben 8,707; 8,624 mg CO₂ und 1,893; 1,847 mg H₂O

5,450; 3,490 mg Subst. gaben 0,608 cm³ N₂ (17°, 735 mm); 0,401 cm³ N₂ (21°, 725 mm)

C₁₈H₁₇O₅N₃ Ber. C 58,00 H 5,17 N 12,70%

Gef. „ 58,06; 58,11 „ 5,18; 5,10 „ 12,70; 12,73%

Verseifung des Diacetates. (XIX aus XXI.) 147 mg Diacetat wurden in 10 cm³ Methanol gelöst und nach Zusatz von 1,5 cm³ 1-n. Natronlauge während 15 Min. gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung durch eine Säule aus 5 cm³ des Kationenaustauschers Wofatit KS filtriert und auf diese Weise von Natrium-Ionen befreit. Das Filtrat wurde im Vakuum zur Trockene eingedampft und der Rückstand (100 mg) aus Benzol umkristallisiert. Smp. 88–89°; [α]_D = -44° (c = 0,6 in Chloroform). Misch-Smp. mit 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosotriazol ohne Depression.

3,6-Anhydro-4,5-ditosyl-D-psicose-phenylosotriazol (XXII). 247 mg (= 1 Millimol) Anhydro-osotriazol (XIX) wurden in 5 cm³ absolutem Pyridin gelöst und portionenweise mit 400 mg (= 2,1 Millimol) p-Toluolsulfochlorid versetzt. Die Lösung wurde 20 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen, mit 0,5 cm³ Wasser und nach 30 Min. mit weiteren 10 cm³ Wasser versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde in Chloroform aufgenommen, der

¹⁾ Mit bearbeitet von S. Rosengren.

Chloroformauszug mit 1-n. Salzsäure, gesättigter KHCO_3 -Lösung ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Chloroforms blieben 415 mg farbloser Sirup, der beim Anspritzen mit Methanol kristallisierte. Nach wiederholtem Umkrist. aus Methanol Smp. 139°.

Zur Analyse wurde das Ditosylat 24 Std. bei 50° im Hochvakuum getrocknet.

3,700 mg Subst. gaben 7,610 mg CO_2 und 1,452 mg H_2O
 2,754; 4,506 mg Subst. gaben 0,185 cm^3 N_2 (23°, 725 mm); 0,301 cm^3 N_2 (20°, 721 mm)
 4,730 mg Subst. verbrauchten 1,690 cm^3 0,02-n. KJO_3

$\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{O}_7\text{N}_3\text{S}_2$ Ber. C 56,20 H 4,54 N 7,56 S 11,54%
 Gef. „ 56,12 „ 4,39 „ 7,39; 7,38 „ 11,45%

$[\alpha]_D = -105^{\circ}$ ($c = 0,35$ in Chloroform)

3,6-Anhydro-4,5-isopropyliden-D-psicose-phenylosotriazol (XXIII). 200 mg (= 0,8 Millimol) Anhydro-osotriazol XIX wurden in 10 cm^3 Aceton gelöst, mit 1 g wasserfreiem Kupfersulfat versetzt und 36 Std. bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren des Kupfersulfates wurde das Filtrat zur Trockene verdampft. Der Rückstand (230 mg) kristallisierte beim Stehen. Zur Reinigung wurde aus Ligroin umkristallisiert. Farblose Nadeln, Smp. 72—73°.

Zur Analyse wurde das Isopropylidenderivat bei 80° im Hochvakuum destilliert. Das krist. Destillat schmolz bei 73—74°.

3,758 mg Subst. gaben 8,593 mg CO_2 und 1,970 mg H_2O
 3,428 mg Subst. gaben 0,451 cm^3 N_2 (20°, 724 mm)

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3$ Ber. C 62,70 H 5,96 N 14,63%
 Gef. „ 62,40 „ 5,87 „ 14,60%

$[\alpha]_D = -27,5^{\circ}$ ($c = 1,0$ in Chloroform)

Beständigkeit des 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosotriazols (XIX) gegen Säuren, Basen und Tritylchlorid. *Behandlung mit Säuren.* Eine Lösung von 50 mg Anhydro-osotriazol XIX in 5 cm^3 Methanol wurde mit 3 cm^3 0,1-n. Salzsäure versetzt und 2 Std., bzw. mit 1,5 cm^3 ca. 50-proz. Schwefelsäure 1 Std. am Rückfluss gekocht. Nach dem Absaugen der flüchtigen Anteile im Wasserstrahlvakuum, bzw. Entfernen der Schwefelsäure mit Bariumcarbonat, wurden die Rückstände aus Benzol umkristallisiert. Die Präparate erwiesen sich als unverändertes Ausgangsmaterial XIX.

Behandlung mit Basen. 50 mg Anhydro-osotriazol XIX wurden mit einer Lösung von 50 mg Natrium in 5 cm^3 Äthanol versetzt und 2 Std. am Rückfluss gekocht. Die Mischung wurde durch eine Säule von 4 cm^3 Kationenaustauscher Wofatit KS filtriert und die von Natrium-Ionen befreite Lösung zur Trockene eingedampft. Der krist. Rückstand war unverändertes Anhydro-osotriazol XIX.

Auch 24stündige Einwirkung einer gesättigten Lösung von Ammoniak in Methanol war ohne Einfluss auf das Anhydro-osotriazol XIX.

Behandlung mit Tritylchlorid. 247 mg (= 1 Millimol) Anhydro-osotriazol XIX wurden in 5 cm^3 absolutem Pyridin gelöst, mit 300 mg (= 1,15 Millimol) Tritylchlorid versetzt und 3 Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen. Aus der mit Eiswasser zersetzten Reaktionsmischung konnten fast quantitativ nur Triphenylcarbinol und unverändertes Anhydro-osotriazol XIX isoliert werden.

Oxydation von 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosotriazol (XIX).

a) *Mit Salpetersäure zur Phenylnitrosotriazol-carbonsäure (XX).* 360 mg Anhydro-osotriazol (XIX) wurden mit 10 cm^3 ca. 35-proz. Salpetersäure (5 cm^3 62-proz. HNO_3 und 5 cm^3 H_2O) 20 Std. am Rückfluss gekocht. Die gelbliche Reaktionslösung wurde viermal mit 10 cm^3 Äther ausgeschüttelt, die vereinigten Ätherauszüge mit Wasser neutral gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers blieben 320 mg Rückstand, der beim Stehen teilweise kristallisierte; beim Erhitzen im Hochvakuum auf 100° sublimierten 145 mg Phenylnitrosotriazol-carbonsäure XX in farblosen Kristallen vom Smp. 189—190°.

Zur Analyse wurde das Präparat ein zweites Mal im Hochvakuum bei 100° sublimiert; Smp. unverändert 190°.

3,704 mg Subst. gaben 7,720 mg CO ₂ und 1,224 mg H ₂ O
3,611 mg Subst. gaben 0,705 cm ³ N ₂ (18°, 728 mm)
C ₉ H ₇ O ₂ N ₃ Ber. C 57,13 H 3,72 N 22,21%
Gef. „ 56,88 „ 3,69 „ 21,94%

Misch-Smp. mit 2-Phenyl-1,2,3-triazol-4-carbonsäure aus D-Fructose-phenylosotriazol (XVIII) ohne Depression¹).

b) *Mit Perjodsäure.* Zu einer Suspension von 247 mg (= 1 Millimol) 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosotriazol (XIX) in 50 cm³ Wasser wurden 6,5 cm³ 0,531-m. Perjodsäure (= 3,45 Millimol) zugefügt und die Mischung 24 Std. bei Zimmertemperatur geschüttelt. Die klare Lösung wurde mit Wasser auf 100 cm³ verdünnt.

Zur Bestimmung der verbrauchten Perjodsäure wurden 10 cm³ der Oxydationslösung mit 20 cm³ gesättigter NaHCO₃-Lösung und mit 5 cm³ ca. 1-n. Natriumjodid-Lösung versetzt. Das ausgeschiedene Jod wurde mit 0,1-n. As₂O₃-Lösung titriert unter Zusatz von 2 Tropfen Stärkelösung zur besseren Erkennung des Endpunktes. 10 cm³ Lösung verbrauchten 4,84 cm³ 0,1-n. As₂O₃. Da 1 cm³ 0,1-n. As₂O₃ 0,05 Millimol Perjodsäure entspricht, wurden 2,42 Millimol Perjodsäure zurücktitriert und demnach für die Oxydation 1,03 Millimol Perjodsäure pro Millimol Anhydro-osotriazol verbraucht.

Versuch zur Bestimmung von Ameisensäure: 25 cm³ der Oxydationslösung wurden mit 0,1-n. Natronlauge und Methylrot als Indikator titriert. Es wurden 8,6 cm³ 0,1-n. NaOH verbraucht. Der berechnete Wert zur Titration der noch vorhandenen Jod- und Perjodsäure beträgt 8,62 cm³ 0,1-n. NaOH. Unter den Oxydationsprodukten des Anhydro-osotriazols konnte somit keine Ameisensäure nachgewiesen werden.

Die Prüfung der Oxydationslösung auf Formaldehyd durch Zusatz von alkoholischer Dimedonlösung ergab keinen Niederschlag von Formaldimedon²).

3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosazon (XXVIII) aus 3,6-Anhydro-D-glucose (XXVII). 1,5 g (= 9,3 Millimol) 3,6-Anhydro-glucose wurden in 10 cm³ Wasser gelöst, mit 3 cm³ Eisessig und 3 cm³ Phenylhydrazin versetzt und 30 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Abkühlen kristallisierte das Anhydro-osazon aus. Zur Reinigung wurde das Präparat aus Aceton-Wasser wiederholt umkrist. Die Ausbeute betrug 1,3 g Anhydro-osazon, entsprechend 40% d. Th. Das bei 186° schmelzende Produkt zersetzte sich erst beim Erwärmen über den Smp.

Zur Analyse wurde das Anhydro-osazon 48 Std. im Hochvakuum getrocknet.

3,988 mg Subst. gaben 9,281 mg CO ₂ und 2,039 mg H ₂ O
2,668 mg Subst. gaben 0,395 cm ³ N ₂ (20°, 720 mm)
C ₁₈ H ₂₀ O ₃ N ₄ Ber. C 63,51 H 5,92 N 16,46%
Gef. „ 63,51 „ 5,72 „ 16,34%
[α] _D = -146° (c = 0,45 in Methanol)

3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosotriazol (XXIX) aus (XXVIII). 400 mg 3,6-Anhydro-D-glucose-phenylosazon (XXVIII) wurden in 10 cm³ Methanol gelöst. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung von 400 mg CuSO₄ · 5 H₂O, in 10 cm³ Wasser zugefügt und das Reaktionsgemisch eine Std. am Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten wurde vom ausgeschiedenen Kupfer-haltigen Niederschlag abfiltriert und das Filtrat mit Äther ausgezogen. Die vereinigten Ätherauszüge wurden mit 1-n. Salzsäure ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgedampft. Der Rückstand (200 mg) kristallisierte beim Stehen und schmolz nach wiederholtem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther und Aceton-Äther bei 102–103°.

¹) Vgl. Seite 246.

²) Wird Fructose-phenylosotriazol mit HJO₄ analog oxydiert, so lassen sich in der oben angegebenen Weise sowohl Ameisensäure wie Formaldehyd quantitativ bestimmen.

Zur Analyse wurde das Anhydro-osotriazol im Hochvakuum bei 100° sublimiert.

3,943 mg Subst. gaben 8,391 mg CO₂ und 1,895 mg H₂O

3,183 mg Subst. gaben 0,491 cm³ N₂ (21°, 730 mm)

C₁₂H₁₃O₃N₃ Ber. C 58,29 H 5,30 N 17,00%

Gef. „ 58,08 „ 5,38 „ 17,20%

[α]_D = -37° (c = 0,9 in Chloroform)

3,6-Anhydro-4,5-diacetyl-D-fructose-phenylosotriazol (XXXI). Das wie üblich mit Pyridin und Acetanhydrid bei 20° acetylierte 3,6-Anhydro-fructose-triazol XXIX liess sich nicht kristallisieren.

Das Analysenpräparat wurde zweimal im Hochvakuum bei 150° destilliert.

3,809 mg Subst. gaben 8,084 mg CO₂ und 1,770 mg H₂O

C₁₆H₁₇O₅N₃ Ber. C 58,00 H 5,17% Gef. C 57,92 H 5,20%

3,6-Anhydro-4,5-isopropyliden-D-fructose-phenylosotriazol (XXX). 100 mg 3,6-Anhydro-osotriazol XXIX wurden in 10 cm³ Aceton gelöst, mit 0,5 g wasserfreiem Kupfersulfat versetzt und 1 Tag geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren vom Kupfersulfat wurde das Aceton abgedampft und der krist. Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Das Isopropylidenderivat schmolz bei 112—113° und liess sich im Hochvakuum bei 110° sublimieren.

Das aus Methanol umkrist. Präparat wurde zur Analyse 24 Std. bei 60° im Hochvakuum getrocknet.

3,662 mg Subst. gaben 8,410 mg CO₂ und 1,948 mg H₂O

3,801 mg Subst. gaben 0,515 cm³ N₂ (22°, 716 mm)

C₁₅H₁₇O₃N₃ Ber. C 62,70 H 5,96 N 14,63%

Gef. „ 62,68 „ 5,95 „ 14,77%

[α]_D = -146° (c = 0,65 in Chloroform)

Hydrolyse des Isopropylidenderivats (XXIX aus XXX). 100 mg Isopropyliden-anhydro-D-fructose-phenylosotriazol (XXX) wurden in 3 cm³ Alkohol gelöst und nach Zusatz von 3 cm³ 0,1-n. Salzsäure 1 Std. am Rückfluss gekocht. Nach dem Absaugen des Alkohols im Vakuum kristallisierten 80 mg 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosotriazol (XXIX); nach Umkrist. aus Methanol Smp. 102°; [α]_D = -36,5° (c = 0,8 in Chloroform). Misch-Smp. mit authentischem 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosotriazol ohne Depression.

Oxydation des 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosotriazols (XXIX).

a) Mit Salpetersäure zur Phenyltriazol-carbonsäure (XX). 90 mg Anhydro-osotriazol XXIX wurden in 5 cm³ konz. Salpetersäure gelöst und die Lösung 2½ Std. am Rückfluss gekocht. Die Lösung blieb während dem Kochen hellgelblich. Nach dem Abkühlen wurde der Ansatz mit 15 cm³ Wasser verdünnt, die wässrige Lösung einmal mit 20 cm³ und zweimal mit je 10 cm³ Äther extrahiert, die vereinigten Ätherauszüge mit Wasser neutral gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgedampft. Der Rückstand (70 mg) war teilweise krist. Beim Erhitzen im Hochvakuum auf 110—120° sublimierten 54 mg Phenyltriazol-carbonsäure XX vom Smp. 191—192°. Misch-Smp. mit Phenyltriazol-carbonsäure aus der Oxydation des 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosotriazols (XIX) ohne Depression.

b) Mit Perjodsäure. 164 mg (= 0,665 Millimol) 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosotriazol (XXIX) wurden in 25 cm³ Wasser suspendiert und mit 4,5 cm³ 0,531-m. Perjodsäure (= 2,39 Millimol) versetzt. Nach 4stündigem Schütteln bei 20° war das Anhydro-triazol in Lösung gegangen. Nach Auffüllen mit Wasser auf 50 cm³ erfolgte die Bestimmung der verbrauchten Perjodsäure analog der früher gegebenen Vorschrift¹⁾. 5 cm³ der Oxydationslösung verbrauchten 3,46 cm³ 0,1-n. As₂O₃, was 1,73 Millimol unverbrauchter Perjodsäure entspricht. Die Menge an verbrauchter Perjodsäure beträgt demnach 2,39—1,73 = 0,66 Millimol; für 1 Millimol 3,6-Anhydro-osotriazol berechnet sich daraus ein Verbrauch von 0,995 Millimol Perjodsäure.

¹⁾ Vgl. Seite 245.

Ameisensäure und Formaldehyd konnten unter den Oxydationsprodukten nicht nachgewiesen werden¹).

Oxydation von D-Fructose-phenylosotriazol (XVIII) zur Phenyltriazol-carbonsäure XX²). 1 g Fructose-phenylosotriazol wurde mit 50 cm³ 20-proz. Salpetersäure 5 Std. am Rückfluss gekocht. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei der analogen Oxydation von 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosotriazol. Die Phenyltriazol-carbonsäure XX kristallisierte beim Eindampfen der Ätherauszüge.

Das Analysenpräparat wurde zweimal bei 90° im Hochvakuum sublimiert. Das Sublimat schmolz bei 190°.

3,738 mg Subst. gaben 7,815 mg CO₂ und 1,250 mg H₂O
 C₉H₇O₂N₃ Ber. C 57,13 H 3,73% Gef. C 57,06 H 3,74%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Herrn W. Manser ausgeführt.

Zusammenfassung.

Die beiden von *Diels* und von *Percival* aufgestellten Konstitutionsformeln für das *Diels*'sche Anhydro-glucose-phenylosazon wurden widerlegt; diese Verbindung wurde als 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosazon erkannt und deren Konstitution bewiesen.

Organisch-chemisches Laboratorium
 der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

31. Dégradation β -amylatique et arsénolytique de l'amylopectine. Sur les enzymes amylolytiques 20³)

par Kurt H. Meyer, R. M. Weil et Ed. H. Fischer.

(14 XII 51)

Parmi les nombreux problèmes non résolus de la chimie de l'amidon, ceux qui ont trait à la synthèse et à la scission des liaisons α -1,6 formant les embranchements restent particulièrement confus.

On sait que la phosphorylase scinde une à une les liaisons α -1,4 glucosidiques de l'amidon, à partir des extrémités non réductrices des branches de ce polysaccharide⁴); son action s'arrête aux liaisons α -1,6 glucosidiques⁵). Toutefois, la limite à laquelle la réaction enzymatique prend fin est encore très controversée.

¹) Vgl. Seite 245.

²) Vgl. H. El Khadem, Diss. ETH. 1950.

³) Précédente Communication: Helv. **34**, 1994 (1951).

⁴) J. K. Parnas & T. Baranowski, C. r. Soc. Biol. **121**, 282 (1936); *Ergebn. Enzymforschung* **6**, 57 (1937); A. Schöffner & Specht, *Naturwiss.* **26**, 494 (1938); G. T. Cori, S. P. Collowick & C. F. Cori, *J. Biol. Chem.* **123**, 375 (1938); C. S. Hanes, *Proc. Roy. Soc. (London) B* **129**, 174 (1940).

⁵) K. H. Meyer & P. Bernfeld, *Helv.* **25**, 404 (1942); W. H. Haworth, R. L. Heath & S. Peal, *Soc.* **1942**, 55.