

## 124. Zur Kenntnis der Zucker-osazone.

3. Mitteilung<sup>1)</sup>.

### Über die Umwandlung des D-Fructose-phenylosazons in das *Diels*-Anhydro-osazon

von H. El Khadem<sup>2)</sup>, E. Schreier, G. Stöhr und E. Hardegger.

(14. III. 52.)

Die von *E. Hardegger* und *H. El Khadem* in Zürich begonnene Untersuchung<sup>3)</sup> über die Einwirkung von Kupfersulfat auf das *Diels*-Anhydro-glucose-phenylosazon (V) führte *E. Hardegger & E. Schreier*<sup>4)</sup> zur Konstitutionsermittlung dieses Anhydro-osazons. Das Reaktionsprodukt von V mit Kupfersulfat wurde als 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosotriazol (IX) erkannt.

Unabhängig von der Zürcher Arbeitsgruppe hat sich *H. El Khadem* in London ebenfalls mit der Aufklärung der Konstitution des Umsetzungsprodukts aus Anhydro-osazon und Kupfersulfat beschäftigt und festgestellt, dass das von ihm untersuchte Anhydro-triazol mit 3,6-Anhydro-fructose-phenylosotriazol (XI) identisch war. Das Vergleichs-triazol wurde von *Khadem*<sup>5)</sup> auf fast gleiche Weise wie von *E. Hardegger & E. Schreier*<sup>6)</sup> aus 3,6-Anhydro-glucose (XII) hergestellt.

Die einander scheinbar widersprechenden Ergebnisse *Khadem*'s und unserer Zürcher Gruppe konnten durch genauere Untersuchung des Verlaufs der Wasserabspaltung bei der Umwandlung des D-Fructose-phenylosazons (II) in das *Diels*-Anhydro-osazon (V) zu bester Übereinstimmung gebracht werden.

Vergleicht man die Strukturformel des D-Fructose-osazons (II) mit dem als 3,6-Anhydro-psicose-osazon (V) formulierten<sup>6)</sup> *Diels*-Anhydro-osazon, so scheint zunächst, dass die Umwandlung von II in die Anhydro-Verbindung V unter *Walden*'scher Umkehrung am C-3 erfolgt. Bei der Überführung<sup>6)</sup> des D-Psicose-phenylosazons (I) unter gleichen Versuchsbedingungen in das 3,6-Anhydro-psicose-osazon (V) tritt formelmässig keine Konfigurationsänderung am C-3 ein.

<sup>1)</sup> 2. Mitt., *Helv.* **35**, 623 (1952).

<sup>2)</sup> Z. Zt. Imperial College of Science and Technology, Organic Chemistry Dept., London SW 7.

<sup>3)</sup> Vgl. *H. El Khadem*, Diss. ETH. 1950. Die in *Helv.* **35**, 232 (1952), publizierte Analyse des *Diels*-Anhydro-osazons und eine der beiden Analysen des daraus hergestellten Anhydro-triazol-diacetats sind der Diss. von *H. El Khadem* entnommen. *H. El Khadem* beschreibt in seiner Diss. auch die Verseifung des Triazol-diacetats, sowie die Oxydation des Anhydro-triazols zur Phenyl-triazolcarbonsäure.

<sup>4)</sup> Vgl. *Helv.* **35**, 232 (1952).

<sup>5)</sup> Nicht publiziert.

<sup>6)</sup> *Helv.* **35**, 232 (1952).

Es ist nun äusserst unwahrscheinlich anzunehmen, dass der Mechanismus der Wasserabspaltung aus II bzw. I je nach Konfiguration am C-3 — entgegengesetzte Konfiguration am C-3 ist das einzige Unterscheidungsmerkmal der Diastereomeren II und I — das eine Mal mit, das andere Mal ohne *Walden* ablaufen soll. Auf Grund der früher<sup>1)</sup> diskutierten, erhöhten Beweglichkeit des Hydroxyls an C-3 lag die Vermutung viel näher, dass die Abspaltung von Wasser aus II bzw. I unter zeitweiser Aufhebung der Asymmetrie, bzw. teilweiser Razemisierung am C-3 erfolgt. In welchem Ausmass Razemisierung eintritt, wird sowohl von den an der Wasserabspaltung nicht beteiligten asymmetrischen Gruppen mit C-4 und C-5, wie von den experimentellen Bedingungen, unter denen die Wasserabspaltung erfolgt, bestimmt. Ob unter den gewählten Versuchsbedingungen beide Verbindungen (II und I) denselben asymmetrischen Endzustand an C-3 erreichen oder schon vorher Stabilisierung durch Ausbildung des Anhydro-Rings eintritt, kann auf Grund der bisherigen Versuche nicht entschieden werden.

Aus den vorstehenden Überlegungen folgt, dass die nach *Diels*<sup>2)</sup> durchgeführte Abspaltung von Wasser

a) aus D-Fructose-phenylosazon (II) sowohl zum *Diels*-Anhydro-osazon (V) wie zum 3,6-Anhydro-D-fructose-osazon (VI) führen dürfte; das Mengenverhältnis der beiden Anhydro-osazone (V und VI) ist von den Versuchsbedingungen abhängig und nicht vorausbestimmbar;

b) aus D-Psicose-phenylosazon<sup>3)</sup> (I) ebenfalls beide Anhydro-osazone in einem Mengenverhältnis liefert, das nicht notwendigerweise mit a) übereinzustimmen braucht.

Ein erster Anhaltspunkt für die Richtigkeit dieser Vorstellungen ergab sich bei der Umwandlung eines rohen Anhydro-osazons vom Smp. 162—163° — im experimentellen Teil als Anhydro-osazon A bezeichnet — in Anhydro-triazol vom Smp. 80—83°. Durch chromatographische Analyse konnte das Triazol vom Smp. 80—83° in 20% 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosotriazol (XI) vom Smp. 102—103°,  $[\alpha]_D = -36^\circ$  (in Chloroform) und 70% schwerer eluierbares 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosotriazol (IX) vom Smp. 88—89°  $[\alpha]_D = -44^\circ$  (in Chloroform) zerlegt werden. Ein höher, bei 166—168° schmelzendes Anhydro-osazon (B) führte zu 4% Anhydro-fructose-triazol (XI) und 82% Anhydro-psicose-triazol (IX). Aus reinem Anhydro-osazon V konnte nur Anhydro-psicose-triazol (IX), aber keine Spur Anhydro-fructose-triazol (XI) hergestellt werden<sup>3)</sup>.

Diese Versuche widerlegen den Einwand, dass die Umwandlung Anhydro-osazon → Anhydro-triazol von Veränderungen am C-3 begleitet sein könnte, und bestätigen die Annahme, dass bereits im An-

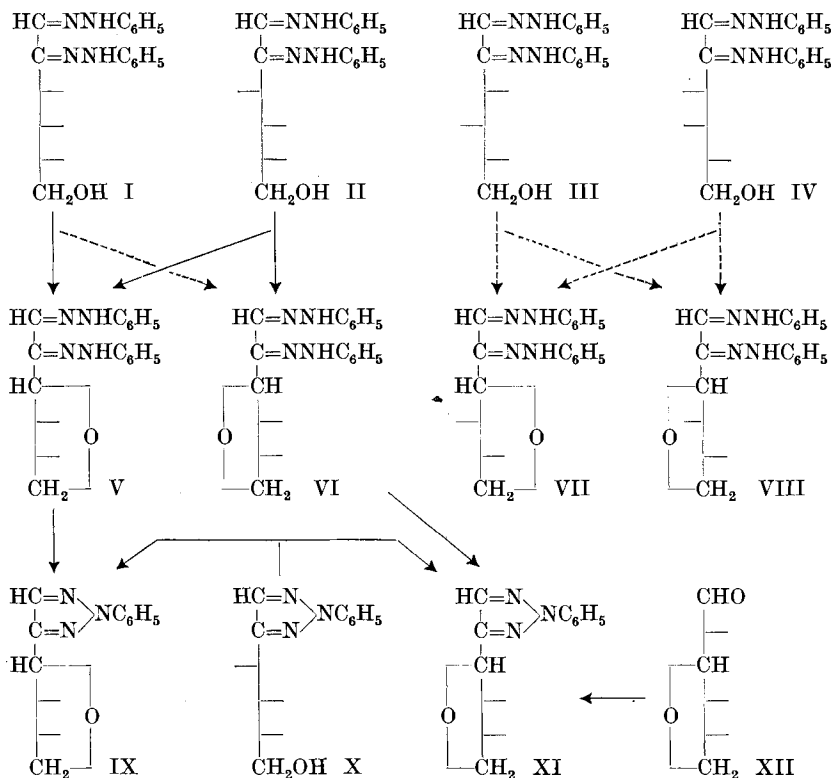
<sup>1)</sup> Helv. **35**, 232 (1952).

<sup>2)</sup> O. *Diels* & R. *Meyer*, A. **519**, 157 (1935).

<sup>3)</sup> Vgl. E. *Hardegger* & E. *Schreier*, Helv. **35**, 232 (1952).

hydro-osazon eine Mischung der Diastereomeren V und VI vorliegt. Die Versuche bestätigen auch die Richtigkeit der Konstitution XII und erklären die Herkunft des von *Khadem* untersuchten Triazols.

Wir konnten weiter zeigen, dass die viel schwieriger erfolgende Wasserabspaltung aus D-Fructose-phenylosotriazol (X) ebenfalls zu einem Gemisch der beiden Anhydro-triazole IX und XI führt.



Sehr viel schwieriger gestaltete sich der direkte Nachweis des 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosazons (VI) neben 3,6-Anhydro-psi-cose-phenylosazon (V) in den Produkten, die bei der Wasserabspaltung nach *Diels* (l.c.) aus D-Fructose-osazon (II) entstehen. Die beiden Anhydro-osazone V und VI weisen annähernd denselben Schmelzpunkt und dieselbe optische Drehung auf und zeigen im chromatographischen Verhalten an Silicagel nur geringfügige Unterschiede. Erst als es gelang, künstlich hergestellte Mischungen von V und VI an Silicagel wieder in die Komponenten zu zerlegen, konnte die Abtrennung von 3,6-Anhydro-fructose-osazon (VI) aus rohem *Diels*-Anhydro-osazon mit Erfolg durchgeführt werden.

Ausgangsmaterial für diese Trennung war ein aus Silicagel mit Benzol-Äther (1:1) oder Benzol-Dioxan (1:1) eluiertes Anhydro-osa-

zon-Präparat vom Smp. 175—178,5<sup>0</sup>. Sorgfältige Kristallisation aus Methanol erlaubte die Abtrennung von reinem Anhydro-psicose-osazon (V) vom Smp. 179—180<sup>0</sup> in etwa 60-proz. Ausbeute. Aus den Mutterlaugen gelang unter genauer Befolgung der im Modellversuch gefundenen Methodik die Isolierung von 120 mg reinem 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosazon (VI). Der eingehende Vergleich mit authentischem VI bestätigte die Identität der beiden Präparate.

Es liegt nahe, auf Grund unserer Erkenntnisse einen analogen Verlauf der Wasserabspaltung, z. B. bei der Umwandlung des Galactose-phenylosazons (IV) in das Anhydro-galactose-osazon (VIII)<sup>1)</sup> von *Diels*, bzw. des Sorbose-osazons (III) in VIII und 3,6-Anhydro-sorbose-osazon (VII) anzunehmen. Das vorstehende Formelschema soll unsere Ansichten über die Zusammenhänge wiedergeben, die bei der Umwandlung von Osazonen zu Anhydro-osazonen der Hexose-Reihe anzunehmen sind.

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

### Experimenteller Teil<sup>2)</sup>.

Herstellung der Anhydro-osazone A und B. 20 g (56 Millimol) D-Fructose-phenylosazon (II) wurden in einer Lösung von 0,3 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure und 1,2 cm<sup>3</sup> Wasser in 600 cm<sup>3</sup> Methanol suspendiert und am Rückfluss gekocht, bis nach 10 Std. alles Osazon in Lösung gegangen war. Die dunkelrote Lösung wurde mit 150 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt und im Wasserstrahlvakuum auf 300 cm<sup>3</sup> eingengt. Beim Abkühlen fiel rohes Anhydro-osazon als braunes amorphes Produkt aus, das abfiltriert wurde. Aus der Mutterlauge konnte durch weiteres Einengen eine zweite Portion Anhydro-osazon gewonnen werden. Die vereinigten Portionen wurden aus 100 cm<sup>3</sup> heissem Aceton unter allmählicher Zugabe von 100 cm<sup>3</sup> Wasser umkristallisiert. Beim Abkühlen kristallisierte das Anhydro-osazon in feinen Nadelchen vom Smp. 150—155<sup>0</sup> (u. Zers.). Ausbeute an Anhydro-osazon 17 g (89% d. Th.). Das Produkt wurde ein zweites Mal umkristallisiert durch Lösen in 100 cm<sup>3</sup> heissem Methanol und Zusetzen von 25 cm<sup>3</sup> Wasser. Das aus Methanol-Wasser kristallisierende Präparat (A) schmolz bei 162—163<sup>0</sup>. Eine dritte Kristallisation aus 100 cm<sup>3</sup> Methanol ergab 13,5 g Anhydro-osazon (B) vom Smp. 168<sup>0</sup> und der spezifischen Drehung von -145<sup>0</sup> (c = 0,8 in Methanol).

2,8 g des Präparates (B) vom Smp. 168<sup>0</sup> wurden in 30 cm<sup>3</sup> Dioxan gelöst und mit 30 cm<sup>3</sup> Benzol versetzt. Diese Benzol-Dioxan-Lösung wurde durch eine Säule von 60 g neutralem Aluminiumoxyd der Aktivität II—III filtriert und die Säule mit Benzol-Dioxan 1:1 und hierauf mit Dioxan erschöpfend eluiert. Die Elution mit Benzol-Dioxan 1:1 ergab 2,6 g orange gefärbten Sirup, der beim Stehenlassen kristallisierte. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Methanol schmolz das 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosazon (V) bei 179—180<sup>0</sup>. Zersetzung trat erst nach dem Schmelzen ein.

$$[\alpha]_D = -150^0 \text{ (c = 0,6 in Methanol)}$$

3,6-Anhydro-D-psicose-(IX) und 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosotriazol (XI) aus Anhydro-osazon vom Smp. 162—163<sup>0</sup> (Produkt A). Zu einer am Rückfluss kochenden Lösung von 13,5 g (34,5 Millimol) Anhydro-osazon (A) vom Smp. 162—163<sup>0</sup> in 200 cm<sup>3</sup> Methanol wurde in einem Guss eine heisse Lösung von 13,5 g CuSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O in 200 cm<sup>3</sup> Wasser zugefügt und die Mischung 30 Min. gekocht. Hierauf

<sup>1)</sup> Vgl. dazu z. B. *W. N. Haworth, J. Jackson & F. Smith, Soc. 1940, 620; O. Diels & R. Meyer, A. 519, 157 (1935); E. G. V. Percival, Soc. 1945, 783.*

<sup>2)</sup> Alle Smp. sind korrigiert.

wurde vom roten kupferhaltigen Niederschlag heiss abfiltriert, das Filtrat im Vakuum auf 250 cm<sup>3</sup> eingengt und mit 300 cm<sup>3</sup> Äther extrahiert. Der Ätherauszug wurde mit 1-n. Salzsäure ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und zur Trockene eingedampft. Der Rückstand (3,8 g), ein rotbrauner Sirup, kristallisierte beim Stehenlassen. Nach einmaliger Kristallisation aus Benzol-Petroläther Smp. unscharf 80–83°. Ausbeute an kristallisiertem Rohprodukt 3,5 g (40% d. Th.). Ein Teil dieses Präparates wurde, wie nachfolgend beschrieben, chromatographiert. Der Rest wurde bis zum konstanten Smp. aus Benzol-Petroläther, Äther-Petroläther, Benzol, Methanol-Benzol und schliesslich aus Methanol umkristallisiert. Aus Methanol kristallisierte das 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosotriazol (IX) in farblosen Nadeln vom Smp. 88–89°.

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

3,432 mg Subst. gaben 7,362 mg CO<sub>2</sub> und 1,527 mg H<sub>2</sub>O

3,002 mg Subst. gaben 0,446 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 733 mm)

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 58,29 H 5,30 N 17,00%

Gef. ,, 58,53 ,, 4,98 ,, 16,80%

$[\alpha]_D = -45^{\circ}$  (c = 0,8 in Chloroform)

Beim Erhitzen der Anhydro-osotriazole vom Smp. 80–83° im Hochvakuum auf 90–95° sublimierte das höher schmelzende 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosotriazol (XI) (Smp. 102–103°) vor dem tiefer (bei 88–89°) schmelzenden 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosotriazol (IX). Eine quantitative Trennung in die beiden Anhydro-osotriazole (IX) und (XI) liess sich durch Sublimation nicht erreichen.

*Chromatographie des Anhydro-osotriazols vom Smp. 80–83°.* 10,2 g Substanz wurden in 20 cm<sup>3</sup> Benzol gelöst auf eine Säule von 20 g neutralem Aluminiumoxyd der Aktivität II–III gegeben. Beim Eluieren mit Benzol, Benzol-Äther 1:1, Äther, Äther-Chloroform 1:1, Chloroform, Chloroform-Methanol 1:1 und Methanol konnten zwei Hauptfraktionen unterschieden werden. Die erste erschien im Benzol-Äther-Eluat und die zweite mit Chloroform-Methanol. Das Produkt aus der Benzol-Äther-Fraktion wog 205 mg und wies nach dem Umkristallisieren aus Aceton-Petroläther einen Smp. von 102–102,5° auf. Das Präparat liess sich unzersetzt im Hochvakuum bei 100° sublimieren, wobei der Smp. auf 103° stieg. Die Bestimmung der spezifischen Drehung ergab  $[\alpha]_D = -36,5^{\circ}$  (c = 0,9 in Chloroform).

Das Produkt erwies sich nach Smp., Mischprobe und spez. Drehung identisch mit dem Anhydro-osotriazol (XI), das aus 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosazon (VI) durch Einwirkung von Kupfersulfat erhalten wurde.

Das zweite Produkt (IX) — aus der Chloroform-Methanol-Fraktion — wog 690 mg und schmolz nach dem Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther bei 88–89°.

Zur Analyse wurde das Anhydro-osotriazol 24 Std. bei Zimmertemperatur im Hochvakuum getrocknet.

3,672 mg Subst. gaben 7,836 mg CO<sub>2</sub> und 1,733 mg H<sub>2</sub>O

3,162 mg Subst. gaben 0,482 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 721 mm)

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 58,29 H 5,30 N 17,00%

Gef. ,, 58,23 ,, 5,28 ,, 16,91%

$[\alpha]_D = -44,5^{\circ}$  (c = 2,0 in Chloroform)

3,6-Anhydro-D-psicose-(IX) und 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosotriazol (XI) aus Anhydro-osazon vom Smp. 166–168° (Produkt B). Das Anhydro-osotriazol wurde analog der oben angegebenen Vorschrift aus 9 g rohem Anhydro-osazon (B) hergestellt. 1,58 g des rohen Anhydro-osotriazols wurden an neutralem Aluminiumoxyd der Aktivität II–III chromatographiert, wobei 60 mg des kristallisierten 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosotriazols (XI) vom Smp. 101–102° und 1,3 g 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosotriazol (IX) vom Smp. 88–89° erhalten wurden.

3,6-Anhydro-D-psicose-(IX) und 3,6-Anhydro-D-fructose-phenyl-oso-triazol (XI) aus D-Fructose-phenylosotriazol (X). 20 g D-Fructose-phenylosotriazol (75 Millimol) wurden mit Methanol-Schwefelsäure behandelt<sup>1)</sup>. Die Aufarbeitung ergab 9,16 g 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosotriazol (IX) vom Smp. 88—89°; Misch-Smp. mit 3,6-Anhydro-psicose-triazol aus 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosazon ohne Depression.

Das Analysenpräparat wurde bei 130—135° im Hochvakuum destilliert.

4,325 mg Subst. gaben 9,229 mg CO<sub>2</sub> und 2,035 mg H<sub>2</sub>O

3,431 mg Subst. gaben 0,525 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 730 mm)

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 58,29 H 5,30 N 17,00%

Gef. „ 58,23 „ 5,27 „ 17,01%

$[\alpha]_D = -46^\circ$  (c = 0,9 in Chloroform)

Die Mutterlaugen aus der Isolierung des 3,6-Anhydro-D-psicose-triazols wurden im Vakuum zur Trockne verdampft, der Rückstand (1,68 g) in 35 cm<sup>3</sup> Benzol gelöst und an 45 g neutralem Aluminiumoxyd der Aktivität II—III chromatographiert. Die Elution mit Chloroform ergab 45 mg eines krist. Produktes, das nach Umkristallisation aus Benzol bei 103—103,5° schmolz; Misch-Smp. mit authentischem 3,6-Anhydro-D-fructose-phenyl-oso-triazol ohne Depression.

Das Analysenpräparat wurde bei 125—130° im Hochvakuum destilliert, enthält aber immer noch  $\frac{1}{2}$  Mol Wasser.

3,770; 3,678 mg Subst. gaben 7,758; 7,586 mg CO<sub>2</sub> und 1,804; 1,784 mg H<sub>2</sub>O

2,396 mg Subst. gaben 0,346 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 735 mm)

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>,  $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O Ber. C 56,24 H 5,51 N 16,40%

Gef. „ 56,16; 56,29 „ 5,36; 5,44 „ 16,22%

$[\alpha]_D = -39^\circ$  (c = 0,55 in Chloroform)

Isopropyliden-Verbindung des 3,6-Anhydro-D-fructose-phenyl-oso-triazols (XI). 20 mg 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosotriazol-halbhydrat, gelöst in 1 cm<sup>3</sup> absolutem Aceton, wurden mit 60 mg wasserfreiem Kupfersulfat 24 Std. bei Zimmer-temperatur geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren der Kupfersalze wurde das Filtrat zur Trockne verdampft. Der Rückstand (25 mg) kristallisierte beim Stehenlassen.

Zur Analyse wurde das Isopropyliden-Derivat zweimal im Hochvakuum bei 90—95° sublimiert. Das krist. Sublimat schmolz bei 112—113°; Misch-Smp. mit 3,6-Anhydro-4,5-isopropyliden-D-fructose-phenylosotriazol anderer Herkunft ohne Depression.

3,810 mg Subst. gaben 8,760 mg CO<sub>2</sub> und 2,023 mg H<sub>2</sub>O

2,912 mg Subst. gaben 0,378 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 735 mm)

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 62,70 H 5,96 N 14,63%

Gef. „ 62,75 „ 5,94 „ 14,58%

$[\alpha]_D = -148^\circ$  (c = 0,4 in Chloroform)

Isolierung von 3,6-Anhydro-D-fructose-(VII) und 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosazon (V) aus rohem *Diels*-Anhydro-osazon. 5 g rohes *Diels*-Anhydro-osazon vom Smp. 157—159°, gelöst in Benzol-Dioxan 1:1 oder in Benzol-Äther 1:1 wurden durch eine Säule von Silicagel filtriert. Aus dem eingeeengten Filtrat kristallisierten 4,5 g Anhydro-osazon vom Smp. 175—178,5°. Durch wiederholte Umkristallisation aus Methanol wurden 3,1 g reines 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosazon (V) vom Smp. 179—180° abgetrennt. Die Mutterlaugen wurden zur Trockne verdampft. Der Rückstand (1,4 g), gelöst in einer heissen Mischung von 100 cm<sup>3</sup> Benzol-Äther 5:1, wurde auf eine Säule von 56 g Silicagel gebracht. Eluiert wurde mit Benzol-Äther-Mischungen 5:1, 4:1, 3:1, 2:1, 1:1 und schliesslich mit Äther.

Aus den Benzol-Äther-2:1-Fractionen liess sich das krist. 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosazon (VII) isolieren, das nach Umkristallisation aus Methanol bei 184—185° schmolz (Zers. nach dem Schmelzen). Misch-Smp. mit authentischem 3,6-Anhydro-D-

<sup>1)</sup> Vgl. E. Hardegger & E. Schreier, Helv. 35, 243 (1952).

fructose-phenylosazon (VII) ergab keine Depression; dagegen zeigte die Mischprobe mit 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosazon (V) vom Smp. 179–180° eine deutliche Depression (ca. 8–12°).

Das aus Methanol umkristallisierte 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosazon wurde zur Analyse 24 Std. bei 70° im Hochvakuum getrocknet.

3,627 mg Subst. gaben 8,449 mg CO<sub>2</sub> und 1,913 mg H<sub>2</sub>O

3,080 mg Subst. gaben 0,466 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 707 mm)

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 63,51 H 5,92 N 16,46%

Gef. „ 63,58 „ 5,90 „ 16,40%

$[\alpha]_D = -148^\circ$  (c = 0,6 in Methanol)

Die Mikroanalysen wurden von Herrn W. Manser (ETH.) ausgeführt.

### Zusammenfassung.

Bei genauerer Untersuchung der nach *Diels* vorgenommenen Wasserabspaltung aus D-Fructose-phenylosazon (II) gelang es, neben dem *Diels*-Anhydro-osazon V (= 3,6-Anhydro-D-psicose-phenyl-osazon), das am C-Atom 3 epimere 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosazon (VI) zu isolieren. Die Trennung der epimeren Triazole IX und XI ist einfacher durchzuführen. Die Wasserabspaltung aus D-Fructose-triazol nimmt denselben Verlauf und führt zum gleichen Epimeren-Paar (IX und XI). Die voraussichtlich bestehenden Zusammenhänge beim Übergang von Hexosazonen in die *Diels*-Anhydro-osazone sind im Formelschema wiedergegeben.

Imperial College of Science and Technology,  
Org. Chem. Dept., London SW 7.  
Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

## 125. Welkstoffe und Antibiotika.

14. Mitteilung<sup>1)</sup>.

### Röntgenographische Bestimmung des Molekulargewichtes von Lycomarasmin

von Pl. A. Plattner, Hs. H. Günthard und A. Boller<sup>2)</sup>.

(14. III. 52.)

Das grosse Interesse, welches die Aufklärung<sup>3)</sup> der Konstitution des Welkstoffes Lycomarasmin beansprucht, gab schon mehrfach Veranlassung zur Bestimmung des Molekulargewichtes dieser Substanz.

<sup>1)</sup> 13. Mitt., Helv. **32**, 1752 (1949).

<sup>2)</sup> Abschnitt aus der Diss. von A. Boller, ETH. 1951.

<sup>3)</sup> Pl. A. Plattner & N. Clauson-Kaas, Helv. **28**, 188 (1945); Exper. **1**, 195 (1945); Pl. A. Plattner, N. Clauson-Kaas, A. Boller & U. Nager, Helv. **31**, 860 (1948).