

in the order $-\text{COOH} < \text{CONHR} < \text{CN}$: the phosphorylated β -hydroxypropionitrile $\text{H}_2\text{PO}_3\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ is dephosphorylated to the extent of 50% at 100°C . in N NaOH in about 4 minutes. This dephosphorylation is considered to be a hydrolysis (and not a β -elimination) as phosphosalicylonitrile – which is not capable of undergoing a β -elimination – is hydrolyzed with the same ease.

The possible incidence of these findings on the interpretation of the ease of alkaline dephosphorylation of phosphopeptides is emphasized.

Laboratoire de chimie organique et pharmaceutique
de l'Université de Genève.

220. Über die Papierchromatographie der 4-Aryl-2-hydroxy-tetronimide und der 5,6-Diaryl-3,4,5-trihydroxy-5,6-dihydro-2-pyrimide.

7. Mitteilung über Reduktone¹⁾

von H. Dahn und H. v. Castelmur.

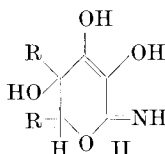
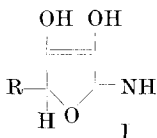
(3. IX. 56.)

In früheren Mitteilungen¹⁾²⁾ berichteten wir, dass aus aromatischen oder heterocyclisch-aromatischen Aldehyden mit Glyoxalhydrogensulfit und Cyanidionen in wässriger Lösung je nach Mengenverhältnis 4-Aryl-2-hydroxy-tetronimide (I) oder 5,6-Diaryl-3,4,5-trihydroxy-5,6-dihydro-2-pyrimide (II) oder Gemische von beiden entstehen. Da diese beiden Reduktonarten einander in Löslichkeit und allgemeinen chemischen Eigenschaften nahe stehen und da die Smp. infolge der begleitenden Zersetzung nicht besonders charakteristisch sind, lag es nahe, eine Unterscheidung von I und II mit Hilfe der Papierchromatographie zu versuchen. Diese war ferner besonders nötig, wenn man unter Variation des Aldehyds R-CHO neue Reduktone vom Typus I oder II herzustellen versuchte und dabei keine direkte Kristallisation erhielt; denn da die gleichzeitig anwesenden Sulfit- und Hydrogensulfitionen die Reduktone dem direkten qualitativen Nachweis in der Lösung entziehen, musste auf andere Weise entschieden werden, ob sich überhaupt ein Redukton gebildet hatte. Das gewählte Verteilungssystem sollte diese Ionen möglichst voll-

¹⁾ 6. Mitteilung: H. Dahn, R. Fischer & Lotte Loewe, Helv. **39**, 1774 (1956).

²⁾ H. Dahn, J. S. Lawendel, E. F. Hoegger & E. Schenker, Helv. **37**, 1309 (1954).

ständig zurückhalten; ferner sollte es, um auch hydrophil oder hydrophob substituierte Reduktone I bzw. II zu erfassen, für die Standardsubstanz I (R = Phenyl) einen Rf-Wert um 0,5 aufweisen.



Die bisher für Ascorbinsäure und verwandte Reduktone angegebenen Verteilungssysteme³⁾⁴⁾⁵⁾ sind auf stark hydrophile Stoffe zugeschnitten und eluierten I und II in der Front. Für mässig hydrophile Steroide wurde Formamid als stationäre Phase empfohlen⁶⁾; dieses gab auch mit I und II gute Ergebnisse, wenn als mobile Phase Gemische von n-Butanol und Toluol verwendet wurden. Die Rf-Werte hängen von der Zusammensetzung der mobilen Phase ab: bei höherem Butanol-Gehalt wandert das hydrophil besser lösliche I (R = Phenyl) rascher, bei höherem Toluol-Gehalt oder bei Zusatz von Ligroin langsamer (Tab. 1). Das Mischsystem ist also recht anpassungsfähig; ähnlich verhielten sich Toluol + tert. Amylalkohol und Toluol + Cyclohexanol mit Formamid. In Toluol-Butanol erreichte I (R = Phenyl) den gewünschten Rf-Wert von ca. 0,5 beim Mischungsverhältnis 1:1.

Tabelle 1.

Rf-Werte von I (R = Phenyl). Stationäre Phase Formamid; mobile Phase n-Butanol-Toluol-(Ligroin)-Gemische; Rundfilterchromatogramme; t = 22°.

Mischungsverhältnis (Volumteile)			Rf
Butanol	Toluol	Ligroin	
2	1	—	1,0*)
1,5	1	—	0,70
1	1	—	0,54
1	1	0,5	0,39
0,5	1	—	0,38
1	1	1	0,22
0	1	—	0,0**)

*) In der Front eluiert. **) Stationär.

³⁾ L. W. Mapson & S. M. Partridge, Nature **164**, 479 (1949).

⁴⁾ F. Weygand, Arkiv f. Kemi **3**, 11 (1951).

⁵⁾ W. Mayer, R. Bachmann & F. Kraus, Chem. Ber. **88**, 316 (1955).

⁶⁾ A. Zaffaroni, R. B. Burton & E. H. Keutmann, Sci. **111**, 6 (1950); vgl. O. Schindler & T. Reichstein, Helv. **34**, 108 (1951).

In Tab. 2 sind die Rf-Werte von verschiedenen substituierten I und II in diesem Verteilungssystem zusammengestellt. Wie zu erwarten, setzt hydrophile Substitution in R den Rf-Wert herunter,

Tabelle 2.

Rf-Werte (in Formamid/n-Butanol-Toluol 1:1 bei 22°) von 4-Aryl-2-hydroxy-tetronimiden (I)²⁾ und von 5,6-Diaryl-3,4,5-trihydroxy-5,6-dihydro-2-pyrimiden (II)¹⁾.

I R =	Rf*)
Phenyl	0,54
p-Tolyl	0,66
o-Chlorphenyl	0,64
m-Chlorphenyl	0,65
p-Chlorphenyl	0,66
2,5-Dichlorphenyl	0,71
3,4-Dichlorphenyl	0,71
m-Nitrophenyl	0,47
p-Methoxyphenyl	(0,50)
3,4-Dimethoxyphenyl	0,38
3,4-Methylenedioxyphenyl	0,40
m-Aminophenyl	0,30
p-Acetaminophenyl**)	(0,37)
p-Diphenyl	0,70
1-Naphtyl	0,62
2-Naphtyl	0,64
α-Furyl	0,36
α-Pyridyl	0,36
γ-Pyridyl	(0,40)
p-Phenylen-bis-2-hydroxy-tetronimid . .	stationär
II R =	
Phenyl	0,65
p-Chlorphenyl**).	(0,77)
m-Nitrophenyl***)	(0,58)
α-Thienyl**).	(0,51)
*) Werte in Klammern wurden nach der Rundfilter-Methode ⁷⁾ bestimmt und sind weniger genau. **) Versuche von P. D. Dr. <i>Lotte Loewe</i> . ***) Versuch von <i>H. Hauth</i> .	

hydrophobe herauf. I und II (R = Phenyl, m-Nitrophenyl) sind voneinander zu trennen; dagegen brauchte auf die praktisch nie vorkommende Trennung verschieden substituierter Stoffe vom Typus I (bzw. II) voneinander kein Wert gelegt zu werden. SO₃'- und HSO₃'-

Ionen wandern in diesem System nicht, ebenso wenig die stark hydrophilen Reduktone Ascorbinsäure, Glucoimino-ascorbinsäure und Triose-redukton. Zur raschen Orientierung erwies sich die Rundfiltertechnik⁷⁾ als wertvoll.

Das gleiche Lösungsmittelsystem konnte, wie bereits erwähnt⁸⁾, auch für 4-Aryl-hydroxytetronsäuren verwendet werden, wenn der mobilen Phase 1% Essigsäure zugesetzt wurde, um die Dissoziation zurückzudrängen und damit das „tailing“ zu verhindern³⁾.

Wir danken der *CIBA*-Stiftung bestens für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimentelles. Filtrierpapier *Whatman* Nr. 1 wurde mit einer 20-proz. Lösung von gereinigtem Formamid (über K_2CO_3 geschüttelt, dann im Vakuum destilliert) in Aceton getränkt und an der Luft getrocknet⁶⁾. Die mobile Phase bestand aus einem Gemisch von n-Butanol und Toluol (1:1 Vol.), durch Schütteln mit Formamid gesättigt. Ca. 5 γ Substanz wurden, in Alkohol gelöst, aufgetragen und absteigend chromatographiert. Für die Rundfilterchromatographie⁷⁾ 5–10 γ Substanz. Als Schutzgas wurde eine geringe Menge HCN verwendet³⁾. Laufzeit bei absteigender Chromatographie 7 Std., bei Rundfiltern ($r = 6$ cm) ca. 30 Min. Nach Trocknen wurde mit Dichlorphenol-indophenol (*Tillmans'* Reagens) besprüht³⁾⁴⁾. Infolge Säurespuren schlägt der Indikator nach blass rosa um; durch Anblasen mit Ammoniakdampf wird die kräftig blaue Farbe regeneriert. Auch Silberdiamminlösung³⁾⁴⁾ erwies sich als geeignet, doch sollte man die Chromatogramme anschliessend wässern, da sie sonst bald ganz grau werden. Kakothelin⁹⁾ war für Aryl-hydroxy-tetronsäuren⁸⁾ gut geeignet, für die Imide I dagegen nicht.

Zusammenfassung.

Die Papierchromatographie der 4-Aryl-2-hydroxy-tetronimide (I) und der 5,6-Diaryl-3,4,5-trihydroxy-5,6-dihydro-2-pyronimide (II) lässt sich mit Formamid als stationärer und n-Butanol-Toluol-Gemisch (1:1) als mobiler Phase durchführen.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel.

⁷⁾ *L. Rutter*, *Nature* **161**, 435 (1948); *R. H. Müller & D. L. Clegg*, *Analyt. Chemistry* **23**, 396 (1951).

⁸⁾ *H. Dahn & H. Hauth*, *Helv.* **39**, 1366 (1956).

⁹⁾ *B. Tegethoff*, *Z. Naturforsch.* **8b**, 374 (1953).