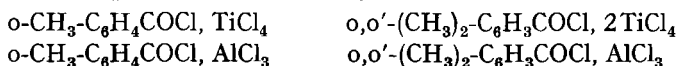


situées vers 2200 cm^{-1} (2200 cm^{-1} dans CHCl_3 et 2185 cm^{-1} dans $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$) et 2260 cm^{-1} . La fréquence 2200 cm^{-1} est toujours la plus intense, mais la fréquence 2260 cm^{-1} devient beaucoup plus importante que dans l'état solide.

Ces fréquences peuvent être attribuées au caractère « ionique » pris par la liaison carbonyle. La présence de deux bandes importantes nous engage à conclure à la présence de deux formes ioniques, comme l'a déjà remarqué COOK¹⁴⁾ dans le cas du composé liquide CH_3COCl , AlCl_3 . Si nous admettons l'hypothèse de cet auteur, la fréquence 2260 cm^{-1} , intense en solution, correspondrait à l'ion carboxonium de la molécule dissociée. En revanche, la fréquence 2200 cm^{-1} , intense à la fois dans le solide et dans la solution, correspondrait soit à une structure de paire d'ions soit à la présence d'un ion $[\text{Ar-CO}]^+ \dots \text{AlCl}_3$, de structure voisine de celle d'un ion proposé par DILTHEY¹⁵⁾ pour expliquer le mécanisme de la synthèse cétonique de FRIEDEL & CRAFTS.

SUMMARY

The authors have prepared the following new addition compounds:



The infrared spectra of these compounds, together with those of some similar compounds, are reported and discussed.

The addition of the acceptor TiCl_4 or AlCl_3 induces two types of spectra with regard to the carbonyl frequency. This corresponds to two possible types of modification of the carbonyl stretching frequency, one with a bathochromic, the other with a hypsochromic effect. The former characterizes the dative bond $\text{-C=O} \rightarrow \text{AlCl}_3$ (as in the case of ketone compounds), the latter characterizes the ionic bond $[\text{Ar-CO}]^+[\text{AlCl}_4]^-$ as found previously for $[\text{CH}_3\text{CO}]^+[\text{BF}_4]^-$. Therefore, there are two possible structures of these compounds. The passage from the dative to the ionic bond is due, no doubt, to the steric effect of the methyl groups in ortho positions.

Laboratoire de chimie physique de l'Université de Genève

¹⁵⁾ W. DILTHEY, Ber. deutsch. chem. Ges. 71, 1350 (1938).

49. Über Harnstoff- und Tetrahydroimidazol-Derivate von D-Glucosamin

von Ch. J. Morel

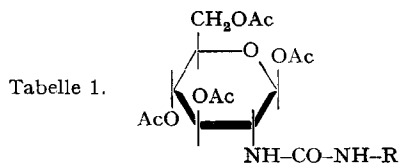
(3. I. 61)

In Weiterführung unserer Arbeiten über D-Glucosamin¹⁾ interessierten wir uns für Derivate, bei welchen der in 2-Stellung des Aminozuckers befindliche Stickstoff Teil eines substituierten Harnstoffes ist. Von MICHEEL & LENGSELD²⁾ wurde die Umsetzung von 1,3,4,6-Tetra-O-acetyl- β -D-glucosamin (I)³⁾ mit Phenylisocyanat zum

¹⁾ Letzte Mitt.: Helv. 41, 1501 (1958).

²⁾ F. MICHEEL & W. LENGSELD, Chem. Ber. 89, 1246 (1956).

³⁾ M. BERGMANN & L. ZERVAS, Ber. deutsch. chem. Ges. 64B, 975 (1931).



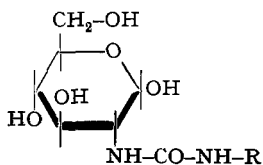
R	Smp.	Umkrist. aus	a) [α] _D	c	Mikroanalysen (Werte in Proz.)							
					C ber.	C gef.	H ber.	H gef.	N ber.	N gef.	Hal ber.	Hal gef.
	190–191°	Äthanol	+ 36,8°	1,02	47,11	47,03	4,52	4,49	5,24	5,13	13,24	13,22
	209–210°	Äthanol	+ 38,4°	1,02	50,35	50,39	5,03	5,04	5,59	5,66	7,08	7,24
	220–221°	Äthanol	+ 40,9°	0,98	49,32	49,37	4,93	4,98	8,22	8,12	—	—
	200–201°	Äthanol	+ 38,0°	1,03	55,00	54,75	5,88	5,66	5,83	5,93	—	—
	203–204°	Äthanol	+ 35,2°	1,01	53,22	53,33	5,69	5,72	5,64	5,64	—	—
	190–191°	Äthanol	+ 37,5°	1,08	50,35	50,50	5,03	5,10	5,59	5,62	7,08	7,11
	210–211°	Äthanol	+ 39,1°	1	55,86	55,92	6,12	6,26	5,67	5,86	—	—
	202–203°	Äthanol	+ 37,2°	1	47,11	47,29	4,52	4,42	5,24	5,28	13,24	13,29
	210–211°	Äthanol	+ 37,3°	1	46,23	46,30	4,99	5,01	7,71	7,55	S: 5,88	6,02
$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	206–207°	C_6H_6 /Äther	+ 30,1°	1	54,88	54,89	5,87	5,72	5,83	5,89	—	—
	184–185°	C_6H_6 /Äther	+ 30,1°	0,99	49,99	50,06	6,53	6,44	6,48	6,46	—	—
$-n-\text{C}_4\text{H}_9$	159–160°	Essigester	+ 30,4°	1	51,11	51,10	6,77	6,73	6,28	6,27	—	—
	206–207°	C_6H_6 /Äther	+ 30,1°	1	53,38	53,29	6,83	6,78	5,93	6,05	—	—

a) Alle Drehungen in Dimethylformamid als Lösungsmittel.

entsprechenden Harnstoffderivat (IIc) beschrieben. Daraus erhielten diese Autoren beim Versuch der katalytischen Entacetylierung mit Natriummethylat eine Verbindung, bei der nur eine Acetylgruppe abgespalten worden war, die FEHLING'sche Lösung reduzierte und der sie die Konstitution einer 3,4,6-Tri-O-acetyl-2-desoxy-2-phenylureido- β -D-glucose zuschrieben. Derselbe Reaktionsverlauf trat ein, wenn der Versuch mit der entsprechenden α -Verbindung durchgeführt wurde, wobei man das zur oben erwähnten Harnstoffverbindung anomere 3,4,6-Triacetat erhielt. Beide Verbindungen zeigten interessanterweise keine Mutarotation. In einer späteren Mitteilung von MICHEEL & DRESCHER⁴⁾ wird der Beweis für die Konstitution dieser beiden Verbindungen erbracht, auf den hier nicht näher eingegangen sei.

⁴⁾ F. MICHEEL & E. DRESCHER, Chem. Ber. 91, 668 (1958).

Tabelle 2.



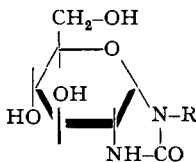
R	Smp.	Umkrist. aus	a) [α] _D	c	Mikroanalysen (Werte in Proz.)							
					C ber.	C gef.	H ber.	H gef.	N ber.	N gef.	Hal ber.	Hal gef.
	170–172°	Äthanol	+ 32,4°	1	42,52	42,47	4,39	4,68	7,63	7,55	19,31	19,07
	171–173°	Äthanol	+ 88,1°	0,97	46,93	46,83	5,15	4,93	8,42	8,62	10,66	10,69
	153–155°	Äthanol	b) + 17,7°	1	45,48	45,19	4,99	5,13	12,24	12,33	—	—
	180–181°	Äthanol/H ₂ O	+ 45,2° (α)	1,03	53,84	53,76	6,45	6,40	8,97	8,95	—	—
	146–147°	Methanol/ Äther	+ 16,0° (β)	1,01	53,84	53,96	6,45	6,43	8,97	9,16	—	—
	135–138°	Äthanol/ Äther	+ 13,1°	1,01	51,21	51,08	6,14	6,19	8,53	8,77	—	—
	189–192°	Äthanol/H ₂ O	+ 55,8°	0,99	46,93	46,90	5,15	5,44	8,42	8,58	10,66	10,48
	184–186°	Äthanol	+ 47,6°	1,1	55,20	54,98	6,80	6,78	8,58	8,79	—	—
	181–184°	Äthanol	+ 47,2°	1,06	42,52	42,75	4,39	4,43	7,63	7,50	19,31	19,09
	116–119°	Äthanol	+ 14,9°	1,01	41,37	41,26	5,08	5,61	11,14	10,93	—	—
	182–185°	Methanol/ H ₂ O	+ 48,6°	1	53,84	53,99	6,45	6,39	8,97	8,90	—	—
	175–178°	Äthanol/H ₂ O	+ 62,7°	1,08	45,44	45,59	7,63	7,57	10,60	10,67	—	—
	154–156°	Äthanol/H ₂ O	+ 51,6°	1,04	47,47	47,45	7,97	7,86	10,07	10,31	—	—
	196–198°	Äthanol/H ₂ O	+ 38,9°	0,31	51,30	50,96	7,95	7,93	9,21	9,15	—	—

a) Alle Drehungen, soweit nicht anders vermerkt, in Dimethylformamid (DMF).
b) DMF/H₂O 9:1.

Beim Versuch der Entacetylierung von IIc mit Ammoniak in Methanol erhielten MICHEEL & LENGSELD⁵⁾ einen Körper, dem sie die Konstitution IVc zuschrieben⁵⁾, bei welchem also bei der Verseifung gleichzeitig eine Mol. Wasser abgespalten worden war. Dieselbe Verbindung wurde auch erhalten, wenn die Reaktion mit der entsprechenden α -Verbindung durchgeführt wurde. Als Beweis für die Konstitution wird die

⁵⁾ S. a. H. STEUDEL, Z. physiol. Chem. 33, 223 (1901); 34, 352 (1901).

Tabelle 3.



R	Smp.	Umkrist. aus	a) [α] ^D	c	Mikroanalysen (Werte in Proz.)							
					C ber.	C gef.	H ber.	H gef.	N ber.	N gef.	Hal. ber.	Hal. gef.
	206–207°	Äthanol	+148,7°	1,02	44,72	44,80	4,04	3,87	8,02	8,08	20,31	20,29
	221–222°	Äthanol	+145,9°	1,01	49,61	49,87	4,81	4,86	8,90	8,99	11,27	11,27
	233–234°	Wasser	+281,2°	1	48,00	48,29	4,65	4,72	12,92	12,79	—	—
	221–222°	Äthanol	+126,5°	1,04	57,13	56,93	6,17	6,09	9,52	9,59	—	—
	201–202°	Wasser	+117,1°	1	54,19	54,16	5,85	5,79	9,03	9,12	—	—
	260–261°	Äthanol	+87,1°	1,01	49,61	49,66	4,81	4,93	8,90	8,97	11,27	11,21
	166–167°	Wasser	+124,6°	1	58,43	58,29	6,54	6,29	9,09	9,02	—	—
	107–108°	Wasser	+146,2°	1,04	44,72	44,45	4,04	4,10	8,02	8,08	20,31	19,98
	195–196°	Methanol/ Äther	+147,2°	1	43,45	43,75	4,77	4,73	11,69	11,50	S 8,92	8,71

a) Alle Drehungen in Dimethylformamid.

Acetylierung mit Zinkchlorid und Essigsäureanhydrid beigezogen, wobei drei Acetylgruppen eingeführt werden sollen.

Wir haben nun eine ganze Reihe solcher Verbindungen vom Typus II–IV dargestellt, wobei die von uns erhaltenen Ergebnisse teilweise von den von MICHEEL u. Mitarb. erhaltenen Resultaten abweichen. Durch Umsetzung von I mit dem entsprechenden Isocyanat in abs. Benzol wurden die Harnstoffe vom Typus II erhalten (Tab. 1). Bei der Entacetylierung mit Ammoniak in Methanol erhielten wir nun bei allen unseren Derivaten die Harnstoffverbindungen des D-Glucosamins vom Typus III (Tab. 2), und zwar *ohne* Wasserabspaltung. Alle diese Verbindungen reduzieren FEHLING'sche Lösung und zeigen, wie die von MICHEEL & LENGSELD erhaltene α - resp. β -3,4,6-Tri-O-acetyl-2-desoxy-2-phenylureido-D-glucose, keine Mutarotation. Es gelang uns hingegen beim Beispiel der p-Tolylverbindung IIIa, die näher untersucht wurde, durch Kristallisation zwei Produkte derselben Summenformel zu isolieren, die sich nur durch ihren Schmelzpunkt und den Drehwert unterschieden. Aus beiden Verbindungen wird durch Abspaltung von Wasser durch Erwärmung mit 20-proz. Essigsäure dasselbe Derivat vom Typus IV erhalten. Trotzdem wir von der reinen β -Verbindung IIa ausgegangen waren, haben wir ein Gemisch erhalten, welches

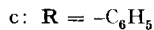
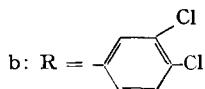
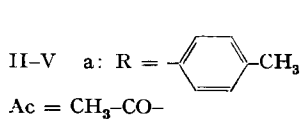
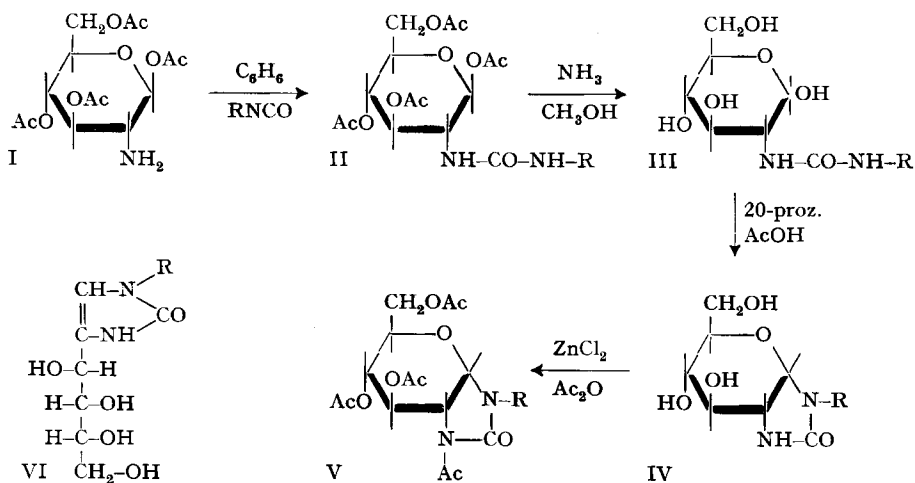
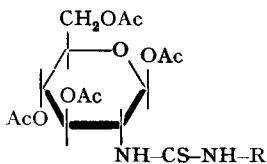


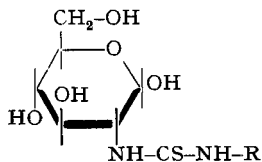
Tabelle 4.



R	Smp.	Umkrist. aus	a) [α] _D	c	Mikroanalysen (Werte in Proz.)									
					C ber.	C gef.	H ber.	H gef.	N ber.	N gef.	S ber.	S gef.	Hal. ber.	Hal. gef.
	134–135°	Äther	+ 10,9°	1,05	45,74	45,63	4,39	4,28	5,08	5,01	5,82	5,80	12,86	12,75
	160–161°	Methanol	+ 25,5°	1	48,79	48,91	4,87	4,90	5,42	5,34	6,20	6,32	6,86	6,92
	158–159°	Methanol	+ 35,6°	1,01	53,21	53,18	5,69	5,61	5,64	5,79	6,46	6,40	—	—
	139–140°	Äthanol	+ 33,7°	0,98	51,55	51,40	5,51	5,58	5,47	5,42	6,26	6,03	—	—
	136–137°	Äthanol	+ 11,1°	1	48,79	48,72	4,87	4,94	5,42	5,45	6,20	6,31	6,86	6,81
	157–158°	Äthanol	+ 44,9°	1	54,11	53,90	5,93	5,98	5,48	5,34	6,27	6,18	—	—
	152–153°	Äther	+ 25,8°	0,98	45,74	45,48	4,39	4,56	5,08	5,03	5,82	5,81	12,86	12,62

a) Alle Drehungen in Dimethylformamid.

Tabelle 5.



R	Smp.	Umkrist. aus	[α] _D	c	Mikroanalysen (Wert in Proz.)									
					C ber.	C gef.	H ber.	H gef.	N ber.	N gef.	S ber.	S gef.	Hal. ber.	Hal. gef.
	180–182°	Äthanol	– 7,3° ^{a)}	1,01	40,74	40,93	4,21	4,31	7,31	7,33	8,36	8,39	18,51	18,56
	144–147°	Äthanol/ Äther	+ 30° ^{b)}	1,08	44,76	44,69	4,91	4,90	8,03	8,17	9,19	9,34	10,17	10,11
	154–157°	Äthanol	+ 10,2° ^{a)}	1,01	51,20	51,21	6,14	6,19	8,53	8,54	9,77	9,78	—	—
	204–206°	Wasser	– 21,6° ^{a)}	1,07	44,76	44,58	4,91	5,16	8,03	7,94	9,19	9,21	10,16	10,00
	188–190°	Wasser	+ 6,3° ^{a)}	1	52,62	52,76	6,48	6,45	8,18	8,48	9,37	9,32	—	—
	192–194°	Äthanol/ Wasser	– 13,5° ^{a)}	1,01	40,74	40,96	4,21	4,39	7,31	7,49	8,36	8,42	18,51	18,48
a) In Dimethylformamid.					b) In Äthanol.									

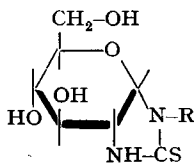
sich anscheinend aus den Anomeren zusammensetzt und in diesem Falle nur dank dem Löslichkeitsunterschied getrennt werden konnte. Eine Deutung dieses Reaktionsverlaufes kann darin gefunden werden, dass sich bei der Entacetylierung mindestens teilweise intermediär die Carbonylform der 2-Desoxy-2-p-tolylureido-D-glucose gebildet hat.

Dass keine dieser Verbindungen vom Typus III Mutarotation zeigt, kann, wie MICHEEL *et al.* (*loc. cit.*) postuliert haben, vielleicht auf intra- oder intermolekulare Chelatbindung zurückgeführt werden. Im übrigen sei noch darauf hingewiesen, dass diese Harnstoffderivate des D-Glucosamins (III) keine scharfen Schmelzpunkte besitzen, wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist. Sehr wahrscheinlich handelt es sich um α, β -Gemische mit wechselndem Anteil der Anomeren.

Wie am Beispiel der p-Tolylverbindung schon erwähnt wurde, wird aus, allen diesen 2-Desoxy-2-ureido-D-glucose-Derivaten durch Erwärmung mit 20-proz. Essigsäure eine Mol. Wasser abgespalten, unter Ringschluss zur Tetrahydroimidazol-Verbindung. An sich könnte ja auch das offenkettige Derivat vom Typus VI entstehen, falls die Wasserabspaltung intermediär über die Carbonylform ablaufen würde; dass es sich aber um ein Tetrahydroimidazol-2-on-Derivat handelt, an welches der Zuckerrest als Pyranose anelliert ist, wurde folgendermassen zu beweisen versucht.

Acetyliert man IVa resp. IVb mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid, so werden die Derivate Va resp. Vb erhalten, welche vier Acetylgruppen enthalten und im IR.-Spektrum weder eine NH- noch eine OH-Bande zeigen. Diese Resultate stehen im Gegensatz zu den Ergebnissen der Acetylierungsversuche von MICHEEL *et al.* (*loc. cit.*).

Tabelle 6.



R	Smp.	Umkrist. aus	a) [α] _D	c	Mikroanalysen (Werte in Proz.)									
					C ber.	C gef.	H ber.	H gef.	N ber.	N gef.	S ber.	S gef.	Hal. ber.	Hal. gef.
	185–186°	Wasser	+ 72,1°	1,09	42,76	42,84	3,87	3,75	7,67	7,63	8,78	8,76	19,42	19,26
	232–233°	Äthanol/ Wasser	+ 80,1°	1	47,20	47,31	4,57	4,60	8,47	8,50	9,69	9,87	10,72	10,72
	237–238°	Wasser	+ 79,5°	0,88	54,17	54,00	5,84	5,87	9,03	9,11	10,33	10,25	—	—
	235–236°	Methanol/ Wasser	+ 79,6°	1	51,52	51,81	5,56	5,46	8,58	8,54	9,83	9,75	—	—
	215–216°	Wasser	+ 119,7°	1	47,20	47,24	4,57	4,66	8,47	8,58	9,69	9,72	10,72	10,67
	211–212°	Wasser	+ 80°	1	55,53	55,46	6,21	6,10	8,64	8,65	9,89	9,98	—	—
	191–192°	Wasser	+ 66,2°	1	42,76	43,04	3,87	3,96	7,67	7,62	8,78	8,95	19,42	19,49

a) Alle Drehungen in Dimethylformamid.

welche, wie schon erwähnt, im Falle der Verbindung IVc nur drei Acetylgruppen einführen konnten. Um diese Frage abzuklären, wurde daraufhin der Grundkörper der einen Verbindung aus dieser Klasse, das 2-Oxo-3-(3,4-dichlorphenyl)-tetrahydroimidazol, durch Ringschluss aus dem N-(3,4-Dichlorphenyl)-äthylendiamin mit Harnstoff nach der Methode von SCHWEITZER⁶⁾ synthetisiert und dieses der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid unterworfen. Dabei wurde eine Acetylgruppe aufgenommen, und auch hier war im IR.-Spektrum keine NH-Bande mehr zu sehen. Mit diesem Ergebnis fällt die offenkettige Form, wie sie unter VI formuliert ist, ausser Betracht, da deren Acetylierungsprodukt entweder fünf Acetylgruppen oder dann im IR.-Spektrum noch NH- oder OH-Banden aufweisen müsste.

Wie aus Tabellen 1 und 2 ersichtlich ist, wurden auch einige Harnstoffe vom Typus II und III dargestellt, in welchen der Rest am N' des Harnstoffes ein aliphatischer, cycloaliphatischer, oder ein Benzyl-Rest ist. Mit diesen Derivaten gelang der Ringschluss von III zum Tetrahydroimidazol nicht. Entweder wurden die Ausgangsmaterialien wieder zurückerhalten, oder es trat unter rigorosen Bedingungen Zersetzung ein. Der Phenylkern am N' scheint also für die Ringschlussreaktion Bedingung zu sein.

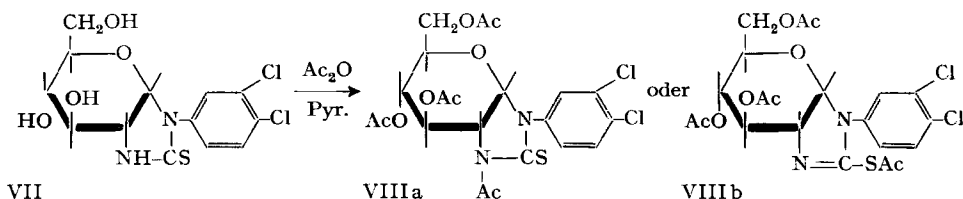
⁶⁾ C. E. SCHWEITZER, J. org. Chemistry 15, 471 (1950).

⁷⁾ S. a. C. NEUBERG & H. WOLFF, Ber. deutsch. chem. Ges. 34, 3843 (1901).

⁸⁾ G. HUBER, O. SCHIER & J. DRUEY, Helv. 43, 713, 1787 (1960).

Die Reihenfolge der Versuche des Formelschemas wurde anstatt mit Isocyanaten auch mit Senfölen durchgeführt, wobei die Thioanalogen der Verbindungen II–IV erhalten wurden (Tab. 4–6)⁷⁾. In dieser Reihe zeigte sich ein Unterschied lediglich bei der *p*-Methoxyphenylverbindung vom Typus III: Es gelang nicht, diese analysenrein zu isolieren, da in diesem Falle die Wasserabspaltung ausserordentlich leicht eintritt.

Auch hier haben wir am Beispiel des 2-Thio-3-(3,4-dichlorphenyl)-4,5-D-glucopyrano-tetrahydroimidazols (VII) die Acetylierung durchgeführt, und zwar mit Pyridin und Essigsäureanhydrid, denn mit Zinkchlorid-Essigsäureanhydrid erhält man Gemische, die sich nicht auftrennen lassen. Es ist möglich, dass dieser Unterschied des Thioharnstoffes gegenüber der entsprechenden Harnstoffverbindung auf den Einfluss des Schwefelatoms zurückzuführen ist. Das erhaltene Tetraacetat kann sowohl als VIIIa als auch als VIIIb formuliert werden, wobei z. Zt. zwischen diesen Formeln nicht unterschieden werden kann.



Die experimentelle Bearbeitung liegt schon einige Zeit zurück und wurde aus äusseren Gründen nicht veröffentlicht. Inzwischen haben HUBER, SCHIER & DRUEY⁸⁾ Imidazolderivate der 1-Amino-1-desoxy-D-fructose beschrieben, wobei die von diesen Autoren erhaltenen Verbindungen der offenkettigen Form entsprechen, wie wir sie unter VI formuliert haben. Das von ihnen erhaltene 1-*p*-Tolyl-4-(D-arabino-tetrahydroxybutyl)-imidazol-2-on wäre mit unserer Verbindung VIa identisch, falls sich nicht in unserer Reaktionsfolge das D-Glucopyranosederivat IVa gebildet hätte. Da der Schmelzpunkt und die Drehung nicht mit denjenigen unseres Körpers übereinstimmen, ist dadurch ein weiterer indirekter Beweis für die Konstitution der von uns als Derivate IV des Tetrahydroimidazol-2-ons formulierten Verbindungen erbracht. Dasselbe gilt auch sinngemäss für die entsprechenden 2-Thioderivate.

Experimenteller Teil⁹⁾

1,3,4,6-Tetra-O-acetyl-N-(3,4-dichlorphenyl-carbamyl)-β-D-glucosamin (IIb). 3,6 g 1,3,4,6-Tetra-O-acetyl-β-D-glucosamin werden in 75 ml abs. Benzol unter Zusatz von 2,1 g 3,4-Dichlorphenylisocyanat unter Feuchtigkeitsausschluss am Rückflusskühler erwärmt. Nach dem Erkalten wird der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, mit abs. Benzol gut gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 4 g.

N-(3,4-Dichlorphenyl-carbamyl)-D-glucosamin (IIIb). 13 g II b werden in 130 ml abs. Methanol gelöst und bei 0° mit 370 ml einer gesättigten Lösung von Ammoniak in abs. Methanol versetzt (Feuchtigkeitsausschluss). Die Temperatur wird 2 Std. bei 0° und dann 4 Std. bei Raumtemperatur gehalten. Dann wird ohne Erwärmung im Vakuum zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit 50 ml Alkohol in der Wärme aufgenommen und kristallisieren gelassen: 7,8 g.

N-(p-Tolyl-carbamyl)-α- und -β-D-glucosamin (IIIa). 15,5 g II a werden wie oben in 150 ml abs. Methanol mit 580 ml NH₃/CH₃OH entacetyliert. Der Rückstand nach dem Eindampfen

⁹⁾ Die Smp. sind unkorrigiert. Die physikalischen Konstanten und Analysenergebnisse sind den Tabellen zu entnehmen.

wird mit ca. 20 ml dest. Wasser in zwei Portionen gut verrieben und abgesaugt (Filtrat a). Dann wird der nicht gelöste Teil in 30 ml Alkohol heiss suspendiert und so lange heisses dest. Wasser zugegeben, bis eine klare Lösung entsteht. Dann wird mit Kohle filtriert und kristallisieren gelassen: 1,7 g α -Verbindung. – Das Filtrat a wird lyophilisiert, mit 70 ml abs. Methanol heiss aufgenommen, soviel abs. Äther zugesetzt, dass die Lösung gerade noch klar ist, und kristallisieren gelassen: 3 g β -Verbindung.

2-Oxo-3-(3,4-dichlorphenyl)-4,5-D-glucopyrano-tetrahydroimidazol (IVb). 9,5 g IIIb werden mit 100 ml 20-proz. Essigsäure 30 Min. auf dem kochenden Wasserbade erwärmt. Dann wird heiss mit Kohle filtriert und der Kristallisation überlassen. Aus Alkohol umkristallisiert: 6,5 g.

1,3,4,6-Tetra-O-acetyl-N-(3,4-dichlorphenyl-thiocarbamyl)- β -D-glucosamin. 14 g I werden in 250 ml abs. Benzol mit 8,5 g 3,4-Dichlorphenylsenfö 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wird von der schwachen Trübung abfiltriert und die Benzollösung im Vakuum bei 30° eingedampft. Der Rückstand wird mit 100 ml abs. Äther aufgenommen und der Kristallisation überlassen: 18 g.

N-(3,4-Dichlorphenyl-thiocarbamyl)-D-glucosamin. 16 g der obigen Verbindung werden in 150 ml abs. Methanol gelöst und mit 550 ml methanolischer Ammoniaklösung wie bei IIIb beschrieben verseift: 9 g.

2-Thio-3-(3,4-dichlorphenyl)-4,5-D-glucopyrano-tetrahydroimidazol (VII). 5 g der obigen Thioharnstoffverbindung werden mit 30 ml 20-proz. Essigsäure 1 Std. auf dem kochenden Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert: 3,8 g.

1-Acetyl-2-oxo-3-(3,4-dichlorphenyl)-4,5-(3,4,6-tri-O-acetyl-D-glucopyrano)-tetrahydroimidazol (Vb). 1,5 g IVb werden mit 10 ml Essigsäureanhydrid, in dem 200 mg Zinkchlorid gelöst sind, unter zeitweisem Umschwenken 18 Std. bei Raumtemperatur gehalten. Dann wird mit 5 ml Methanol versetzt und auf Eiswasser gegossen. Nach dem Absaugen wird neutral gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute: 1,3 g, F. 163–164°, $[\alpha]_D^{25} + 65,8^\circ$ ($c = 0,99$ in Dimethylformamid).

$C_{21}H_{22}O_9N_2Cl_2$	Ber.	C 48,75	H 4,29	O 27,83	N 5,42	Cl 13,71	Acetyl 33,28%
	Gef.	„ 48,96	„ 4,23	„ 27,91	„ 5,46	„ 13,56	„ 32,76%

1-Acetyl-2-oxo-3-p-tolyl-4,5-(3,4,6-tri-O-acetyl-D-glucopyrano)-tetrahydroimidazol (Va). 1 g IVa wird in 10 ml Essigsäureanhydrid, in dem 200 mg Zinkchlorid gelöst sind, wie im oberen Beispiel acetyliert und aufgearbeitet. Aus Alkohol umkristallisiert: 1,1 g, F. 144–145°, $[\alpha]_D^{25} = 45,1^\circ$ ($c = 1$ in Äthanol).

$C_{22}H_{26}O_9N_2$	Ber.	C 57,14	H 5,67	O 31,14	N 6,06	Acetyl 37,23%
	Gef.	„ 57,31	„ 5,62	„ 30,92	„ 6,27	„ 37,47%

X-Acetyl-2-thio-3-(3,4-dichlorphenyl)-4,5-(3,4,6-tri-O-acetyl-D-glucopyrano)-tetra-(ai-?)-hydroimidazol (VIII a resp. VIII b). 0,5 g 2-Thio-3-(3,4-dichlorphenyl)-4,5-D-glucopyrano-tetrahydroimidazol wird in 5 ml abs. Pyridin und 2,5 ml Ac_2O 16 Std. bei Raumtemperatur stehen gelassen. Dann wird 30 Min. auf dem kochenden Wasserbade erwärmt, auf Eiswasser gegossen, abgesaugt und neutral gewaschen. Aus Alkohol umkristallisiert: 0,45 g, F. 208–209°, $[\alpha]_D^{25} = +54,5^\circ$ ($c = 1$ in Dimethylformamid).

$C_{21}H_{22}O_8N_2Cl_2S$	Ber.	C 47,28	H 4,16	O 24,00	N 5,26	Cl 13,29	S 6,02	Acetyl 32,28%
	Gef.	„ 47,57	„ 4,02	„ 24,21	„ 5,52	„ 13,21	„ 6,29	„ 33,11; 31,65%

2-Oxo-3-(3,4-dichlorphenyl)-tetrahydroimidazol. 20,5 g N-(3,4-Dichlorphenyl)-äthylendiamin (dargestellt aus 3,4-Dichloranilin und Äthylenimin nach COLEMAN & CALLEN¹⁰) werden mit 6,5 g Harnstoff und 5 ml Wasser unter Rühren langsam bis zu einer Innentemperatur von 240–245° erhitzt (Dauer ca. 1½ Std.), bis praktisch kein Ammoniak mehr entweicht. Nach dem Erkalten wird zweimal aus Chloroform umkristallisiert. F. 192–194°; Ausbeute 10,5 g.

$C_9H_8ON_2Cl_2$	Ber.	C 46,77	H 3,49	N 12,12	Cl 30,70%
	Gef.	„ 46,59	„ 3,40	„ 12,17	„ 30,97%

1-Acetyl-2-oxo-3-(3,4-dichlorphenyl)-tetrahydroimidazol. 1 g der obigen Verbindung wird mit 20 ml Essigsäureanhydrid, in welchem 400 mg Zinkchlorid gelöst sind, 24 Std. bei Raumtempe-

¹⁰) G. H. COLEMAN & J. E. CALLEN, J. Amer. chem. Soc. 68, 2006 (1946).

ratur stehengelassen. Dann wird auf Eis gegossen, abgesaugt, neutral gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. F. 151–152°; Ausbeute 0,91 g.

$C_{11}H_{10}O_2N_2Cl_2$	Ber. C 48,37	H 3,70	O 11,72	N 10,26	Cl 25,96	Acetyl 15,76%
	Gef. „ 48,37	„ 3,56	„ 11,79	„ 10,08	„ 25,91	„ 15,78%

Die Aufnahmen und Interpretation der IR.-Spektren verdanken wir Herrn Dr. E. GIROD, die Analysen und Drehungen unserem mikroanalytischen Labor (Leitung: Dr. H. WAGNER).

SUMMARY

The synthesis of urea, thiourea and tetrahydroimidazole derivatives of D-glucosamine is described.

The urea and thiourea derivatives of type II and III are prepared by condensation of the appropriate isocyanate or thioisocyanate with I and deacetylation of the resulting II with ammonia in methanol. None of the derivatives of type III shows mutarotation.

By splitting one mole of water from III the tetrahydroimidazoles of type IV are prepared. The constitution of these compounds is established by acetylation and comparison with a derivative of tetrahydroimidazole of unequivocal structure.

Wissenschaftliche Laboratorien der J. R. GEIGY A.G., Basel

50. Zum Einfluss der Elektrolytströmung an der tropfenden Quecksilberelektrode

von P. Bersier, J. Bersier, R. Chaperon und F. Hügli

(3. I. 61)

Die Strom-Spannungs-Kurven der Gleichstrompolarographie werden festgelegt durch die Diffusionsprozesse vor der polarisierbaren Elektrode. Die zuerst von NERNST benutzte Betrachtungsweise einer festhaftenden Flüssigkeitsschicht an der festen Phasengrenze bewährt sich ebenfalls bei diesen elektrochemischen Problemen. Eine Verfeinerung dieser Theorie, und damit eine bessere Anpassung an das Experiment, gelingt durch die Berücksichtigung der hydrodynamischen Gesetzmässigkeiten, wie sie vor allem von PRANDTL entwickelt wurden. Der Einfluss der Konvektionsströme auf die Stoffnachlieferung kann damit gut gegenüber den reinen Diffusionsprozessen abgeschätzt werden¹⁾. Eine besondere Rolle spielt die Konvektion an der Quecksilbertropfelektrode. Die Auffassung, dass die polarographischen Maxima erster Art durch spezielle Konvektionsprozesse am Quecksilbertropfen hervorgerufen werden, hat sehr vieles an sich²⁾. Mit dem Abbau der Diffusionsschicht am Quecksilbertropfen, durch Einführung einer tiefer an die Oberfläche reichenden Konvektion, wird überdies die Messempfindlichkeit gesteigert.

¹⁾ P. DELAHAY, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience Publ., New York 1954. In Kapitel 9, Seite 217, sind die wichtigsten Arbeiten aufgeführt. W. VIELSTICH, *Z. Elektrochem.* 57, 646 (1953).

²⁾ M. v. STACKELBERG, *Fortschritte chem. Forschung* 2, 229 (1951).