

Prom. Nr. 2106

Die Konstitution des  
*Diels'schen* Anhydro-D-glucose-  
phenylosazons

VON DER  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE IN ZÜRICH  
ZUR ERLANGUNG DER WÜRDE EINES  
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN  
GENEHMIGTE  
PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

**Emil Schreier**

dipl. Ing.-Chem. ETH

von Zürich, Mühledorf und Kyburg-Buehegg (SO)

Referent: Herr Prof. Dr. V. Prelog

Korreferent: Herr P.-D. Dr. E. Hardegger



Zürich 1953

Dissertationsdruckerei Leemann AG

Leer - Vide - Empty

MEINEN LIEBEN ELTERN  
IN DANKBARKEIT GEWIDMET

Leer - Vide - Empty

Meinen verehrten Lehrern

Herrn Prof. Dr. *L. Ruzicka*

und

Herrn P.-D. Dr. *E. Hardegger*

danke ich für die grosszügige Leitung dieser Arbeit, das fördernde Interesse, das sie ihr stets entgegenbrachten und die vielen wertvollen Ratschläge, die mir zuteil wurden.

Leer - Vide - Empty

## Inhaltsverzeichnis

Ermittlung der Konstitution des <i>Diels</i> 'schen „Anhydro-D-glucose-phenylosazons“ . . . . .	9
Anhydride aus D-Fructose-phenylosotriazol . . . . .	21
Weitere Untersuchungen an Osazonen und Osotriazolen . . . . .	29
Experimenteller Teil . . . . .	35
Zusammenfassung . . . . .	65

Leer - Vide - Empty

## Ermittlung der Konstitution des *Diels'schen* „Anhydro-glucose-phenylosazons“

Die vorliegende Arbeit über experimentelle Untersuchungen an Zucker-osazonen, -anhydro-osazonen und verwandten Verbindungen beginnt mit der Aufklärung der Konstitution des *Diels'schen* „Anhydro-glucose-phenylosazons“. Ich hoffe damit einige Klarheit in ein verworrenes Gebiet der Zuckerchemie zu bringen und das Verständnis für Eigenschaften und Reaktionsweise der erwähnten Verbindungen zu vertiefen. Die Befunde widersprechen den neueren und wie es scheint, allgemein anerkannten Ansichten über die Konstitution der Anhydro-osazone<sup>1)</sup>. Ich habe mich 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*<sup>1)</sup>. Die ausgedehnte analytische Anwendung der Osazone stand im Vordergrund. Die an verschiedenen Osazonen mehr oder weniger erfolgreich durchgeführte Spaltung a) in Osone<sup>2)</sup> (Teilformel II) und b) reduktiv zu Iso-glykosaminen<sup>3)</sup> (Teilformel III) liess sich ohne Schwierigkeiten mit der von *Fischer*<sup>4)</sup> 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

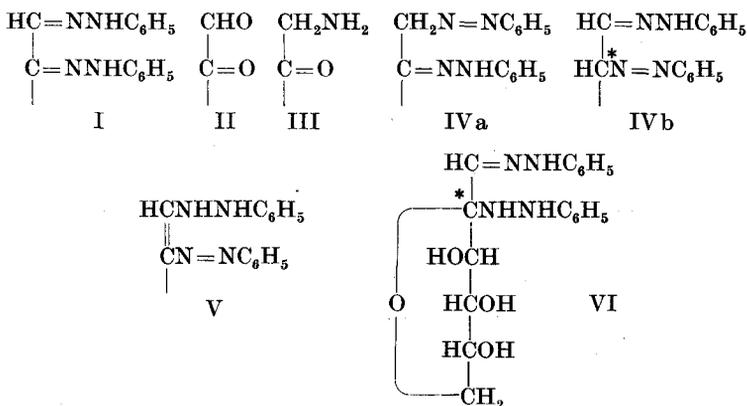
1) Vgl. dazu den Artikel von *E. G. V. Percival* in: *Advances in Carbohydrate Chemistry*, Vol. 3, Seite 23—44 (1948).

2) Vgl. z. B. *T. Kitasato*, *Bioch. Z.* **207**, 217 (1929).

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

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

möglicherweise tautomere Formeln bevorzugt wurden. An tautomeren acyclischen Strukturen der Zucker-osazone wurden, gemäss früheren Arbeiten<sup>5)</sup>, neben den sich von I ableitenden syn- und anti-Formen, Azohydrzone, z. B. (IV a) und (IV b), 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.



\* Ohne Angabe der Konfiguration.

Dieser Formenreichtum wird noch vermehrt durch die cyclischen Tautomeren mit 5- und 6gliedrigen Ringen, von denen z. B. für das D-Fructose-phenylosazon Formel VI besonders von *E. E.* und *E. G. V. Percival*<sup>6)</sup> 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.

In den tautomeren Formen üben die Stickstoffatome zum Teil verschiedene Funktionen aus, die sich in ihren Eigenschaften (Stabilität, Basizität, etc.) beträchtlich unterscheiden; es besteht somit die Möglichkeit, dass Umsetzungen der Osazone mit gleichen Reaktionspartnern je nach der Natur des Lösungsmittels oder der Versuchsbedingungen zu verschiedenen, einheitlichen Reaktionsprodukten führen.

<sup>5)</sup> Vgl. dazu *R. Behrend* und *F. Lohr*, A. **362**, 78 (1908); *E. Zerner* und *R. Waltuch*, M. **35**, 1025 (1914).

<sup>6)</sup> Soc. **1935**, 1398; **1937**, 1320.

Das schwerwiegendste direkte Argument zugunsten tautomerer Formen ist zweifellos die von *F. Haiser* und *F. Wenzel*<sup>7)</sup> erstmals beobachtete Mutarotation der Zucker-osazone<sup>8)</sup>. Bemerkenswerterweise lassen sich aber bis heute die Osazone der Zucker ausnahmslos stets nur in einer kristallisierten Form gewinnen, während beispielsweise bei den freien Zuckern und den Zuckerhydrazonen die Isolierung kristallisierter tautomerer Formen schon öfters mit Erfolg durchgeführt wurde<sup>9)</sup>.

Es ist leicht verständlich, dass die Unsicherheit in der Konstitution der Osazone die Interpretation von Umsetzungen und die Konstitutionsermittlung von Umsetzungsprodukten der Osazone sehr erschwert.

Alle Versuche, die bisher unternommen wurden, um die Struktur der kristallisierten, 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 abweichen<sup>10)</sup>.

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

Für mehrere Umwandlungsprodukte der Zucker-osazone sieht man sich infolge mannigfaltiger Tautomerie-Möglichkeiten vor dieselben Schwierigkeiten der Formulierung gestellt, denn oft kann

---

<sup>7)</sup> M. **31**, 360 (1910); *E. Zerner* und *R. Waltuch*, M. **35**, 1025 (1914).

<sup>8)</sup> *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* und *R. Vondracek*, B. **37**, 3848 (1904) und *E. Votocek* und *F. Valentin*, Coll. Tch. **3**, 432 (1931) stützt, die z. B. fanden, dass bei der Behandlung von Fructose-N-methylphenylosazon mit Phenylhydrazin ein gemischtes Osazon entsteht.

<sup>9)</sup> Vgl. dazu die Handbücher der Kohlenhydratchemie, z. B. *Tollens-Elsner*, Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate, 4. Aufl. 1935; *W. W. Pigman* und *R. M. Goepf jr.*, Chemistry of the Carbohydrates, Academic Press 1948.

<sup>10)</sup> *L. L. Engel*, Am. Soc. **57**, 2419 (1935).

ein Endprodukt bekannter Konstitution aus verschiedenen Tautomeren plausibel hergeleitet werden. Da beim gegenwärtigen Stand der Erkenntnisse eine Diskussion der Tautomeren noch verfrüht erscheint, habe ich mich vorerst lediglich zur Vereinfachung der Formulierung von Umsetzungen, bzw. Umsetzungsprodukten und ganz willkürlich entschlossen, die alte *Fischer*'sche acyclische Schreibweise I der Osazone soweit als möglich zu benutzen und nur davon abzuweichen, wenn zwingende Gründe dies erfordern. Die meisten der sogenannten indirekten Beweise betrachte ich wegen der ihnen oft anhaftenden Unsicherheit oder Mehrdeutigkeit als nicht zwingend.

Unter diesen Voraussetzungen sind mehrere von *Diels* und Mitarbeitern<sup>11,12)</sup> und von der Arbeitsgruppe *Percivals*<sup>13)</sup> 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 meine eigenen Untersuchungen als sehr wertvoll erwiesen.

Ausgangspunkt meiner Untersuchungen war die Beobachtung von *O. Diels* und *R. Meyer*<sup>11)</sup>, 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 kristallisierte Mono-anhydro-phenylsazone umwandeln lassen.

Für die genauer untersuchten Mono-anhydro-phenylsazone aus Glucose<sup>11,14)</sup>, bzw. Galactose<sup>11,15)</sup> „bewies“ *Diels* zunächst die

---

<sup>11)</sup> *O. Diels* und *R. Meyer*, A. **519**, 157 (1935).

<sup>12)</sup> *O. Diels*, *R. Meyer* und *O. Onnen*, A. **525**, 94 (1936); *O. Diels*, *E. Cluss*, *H. J. Stephan* und *R. König*, B. **71**, 1189 (1938).

<sup>13)</sup> *E. G. V. Percival*, Soc. **1936**, 1770; **1938**, 1384; **1945**, 783; *E. E.* und *E. G. V. Percival*, Soc. **1935**, 1398; **1937**, 1320; **1941**, 750; *J. R. Muir* und *E. G. V. Percival*, Soc. **1940**, 1479.

<sup>14)</sup> *E. Fischer* und *K. Zach*, B. **45**, 456 (1912); *H. Ohle*, *L. v. Vargha* und *H. Erlbach*, B. **61**, 1212 (1928); *D. Tishchenko* und *N. Nosora*, J. Gen. Chem. **18**, 1193 (1948), bzw. C. A. **43**, 1726 f (1949).

<sup>15)</sup> *H. Ohle* und *H. Thiel*, B. **66**, 525 (1933); *W. N. Haworth*, *J. J. Jackson* und *F. Smith*, Soc. **1940**, 620 und *Tyozi Araki* und *Kiyose Arai*, J. Chem. Soc. Jap. **61**, 775 (1940).

Konstitution XXVIII, bzw. VIII, da die von ihm hergestellten Präparate nach Bruttozusammensetzung, optischer Drehung, Schmelzpunkt und Mischprobe (?) mit den aus 3,6-Anhydro-glucose (XXVII), bzw. 3,6-Anhydro-galactose (VII) hergestellten Phenyl-osazonen 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 werden<sup>16)</sup>.

Schon ein Jahr später konnte *Diels*<sup>17)</sup> „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 Voraussage von *Diels*<sup>17)</sup>, 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.

Diese Aussagen lassen sich leicht dahin erweitern, dass beim Vorliegen der Pyrazolstruktur aus allen an C 3 epimeren Osazonen dasselbe Anhydro-osazon, z. B. aus allen Pentosen der D-Reihe wegen Aufhebung der Asymmetrie an C 3 ein einziges optisch aktives Anhydro-phenylosazon zu erwarten ist.

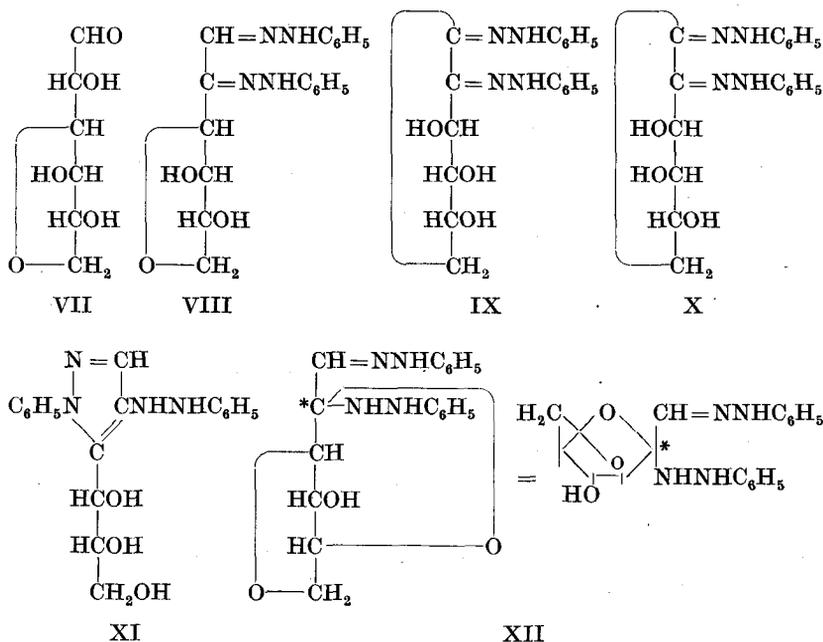
*E. G. V. Percival* und Mitarbeiter befassten sich 1935—1945 eingehend mit der Untersuchung von Osazonen und Anhydro-osazonen<sup>18)</sup>. Anhand der Schmelzpunkte und optischen Drehungen des 3,6-Anhydro-glucose-phenylosazon-diacetats (Smp. 190°,  $[\alpha]_D = -49^\circ$  in Chloroform) und des *Diels*-Anhydro-glucose-phenylosazon-

<sup>16)</sup> *H. Kiliani* und *J. Schäfer*, B. **29**, 1762 (1896).

<sup>17)</sup> *O. Diels*, *R. Meyer* und *O. Onnen*, A. **525**, 94 (1936).

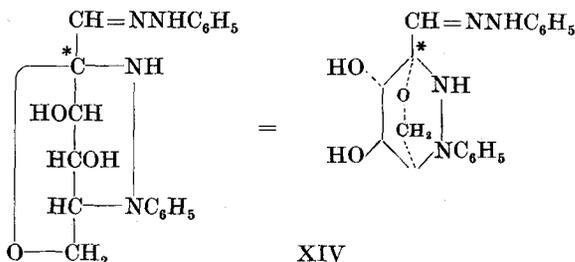
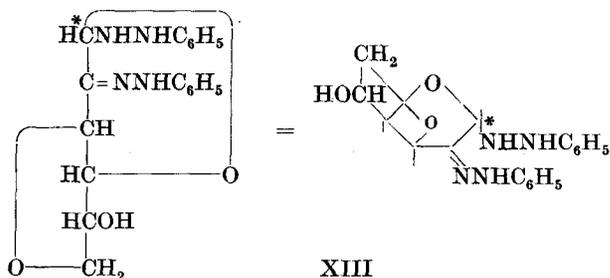
<sup>18)</sup> Vgl. dazu Fussnote 13.

diacetats (Smp.  $90^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -145^\circ$  in Chloroform) konnte *Percival*<sup>19)</sup> entgegen den Anschauungen von *Diels* auch die Verschiedenheit der beiden nicht acetylierten Anhydro-phenylosazone beweisen. Wie die englischen Forscher weiter feststellten<sup>20)</sup>, reagiert weder das 3,6-Anhydro-glucose-phenylosazon noch das *Diels*-Anhydro-glucose-phenylosazon mit Trityl-chlorid. Die Umsetzung der beiden Anhydro-osazone mit Tosyl-chlorid 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 meiner einschränkenden Voraussetzung einer direkten Beweisführung ebenfalls nicht genügt, schreibt *Percival*<sup>20)</sup> dem 3,6-Anhydro-glucose-phenylosazon Formel XII, bzw. XIII und dem *Diels*-Anhydro-glucose-phenylosazon die ebenfalls bicyclische Struktur XIV zu.



<sup>19)</sup> Soc. 1945, 783.

<sup>20)</sup> E. E. und E. G. V. *Percival*, Soc. 1937, 1320.



\* Ohne Angabe der Konfiguration.

Ich sehe im Gegensatz zu *Percival* vorläufig keine Notwendigkeit, die *Fischer'sche* Formel XXVIII, die den experimentellen Ergebnissen ebenfalls gerecht wird, zugunsten der möglichen Tautomeren XII oder XIII fallen zu lassen. Sollte aber zwischen XXVIII, XII und XIII keine Tautomerie 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.

Schwieriger ist die neue Konstitutionsformel XIV des *Diels'schen* Anhydro-osazons zu beurteilen, die bereits in Hand- und Lehrbüchern der Zuckerchemie Eingang gefunden hat<sup>21)</sup>. XIV lässt sich nicht über 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.

<sup>21)</sup> Vgl. dazu *W. W. Pigman* und *M. L. Wolfrom*, *Advances in Carbohydrate Chemistry*, Vol. 3 (1948) und *W. W. Pigman* und *R. M. Goepf jr.*, *Chemistry of the Carbohydrates* (1948).

Die experimentelle und theoretische Begründung der Formel XIV ist weitläufig und kompliziert<sup>22</sup>). Da ohnehin Formel XIV im folgenden als unzutreffend widerlegt wird, erscheint eine Zusammenfassung der Überlegungen, die zu ihrer Aufstellung führten, überflüssig.

Meine eigenen Untersuchungen begannen mit der Feststellung, dass Kupfersulfat, das bekanntlich Phenylsazone in Phenylsotriazole überführt<sup>23</sup>), auch auf das *Diels'sche* Anhydro-glucosephenylsazon einwirkt. Das einheitliche, farblose Reaktionsprodukt, dessen Bruttoformel  $C_{12}H_{13}O_3N_3$  durch C, H, N- und Molekulargewichtsbestimmung 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. nachweisen<sup>24</sup>).

Von heisser Salpetersäure wurde die Verbindung  $C_{12}H_{13}O_3N_3$  zur bekannten Phenyltriazol-carbonsäure<sup>25</sup>) 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 Ver-

<sup>22</sup>) Vgl. Soc. 1945, 783 und frühere.

<sup>23</sup>) Vgl. dazu R. M. Hann und C. S. Hudson, Am. Soc. 66, 735 (1944); W. T. Haskins, R. M. Hann und 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.

<sup>24</sup>) Die Untersuchungen wurden in unserem Institut von Herrn Dr. H. Günthard durchgeführt.

<sup>25</sup>) H. v. Pechmann, B. 21, 2761 (1888).



änderung des Osotriazolringes in XVIII ausgeschlossen, da Triazole gegenüber konzentrierten Mineralsäuren, Alkalien und Oxydationsmitteln auch in der Hitze völlig beständig sind<sup>26</sup>). Die Identität des aus dem *Diels*-Anhydro-osazon (XVI) mit Kupfersulfat und dem Fructose-osotriazol (XVIII) mit Methanol-Schwefelsäure hergestellten Anhydro-phenyl-osotriazols  $C_{12}H_{13}O_3N_3$  (XIX) folgte aus der Elementaranalyse, der optischen Drehung, dem Schmelzpunkt und der Mischprobe beider Präparate, sowie ihrer Isopropyliden-Verbindungen XXIII.

Das von mir 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 Schmelzpunkt, 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 Isopropyliden-Verbindung 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 werden<sup>27</sup>). 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 XXVIII, 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.

---

<sup>26</sup>) Vgl. dazu *F. R. Benson* und *W. L. Savell*, *Chem. Rev.* **46**, 1—68 (1950).

<sup>27</sup>) Dieser Nachweis bereitet bei der Oxydation des D-Fructose-phenylosotriazols keine Schwierigkeiten; vgl. dazu auch *W. T. Haskins*, *R. M. Hann* und *C. S. Hudson*, *Am. Soc.* **69**, 1050, 1461 (1947).

Die folgenden einfachen Überlegungen brachten schliesslich 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  $\alpha$ -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) wahrscheinlich ein Äther<sup>28</sup>). 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-phenyl-osotriazol 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

<sup>28</sup>) Von den 12 Möglichkeiten der Formulierung des Anhydro-phenyl-osotriazols als Keton oder Aldehyd scheidet 10 auf Grund der Perjodsäure-Oxydation und die restlichen 2 infolge der Beständigkeit des Anhydro-osotriazols gegen Alkalien aus.

zur Umsetzung verwendete D-Psicose-osazon war, um jede Verunreinigung mit D-Fructose-phenylosazon auszuschliessen, aus D-Ribonsäure- $\gamma$ -lacton (XXIV) über D-Psicose (XXV) hergestellt worden<sup>29</sup>). 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)<sup>30</sup>).

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 Ausbildung des 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosazons erfolgt aus dem Fructose-phenylosazon mit, und aus dem Psicose-phenylosazon ohne Inversion an C 3.

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 war<sup>31</sup>).

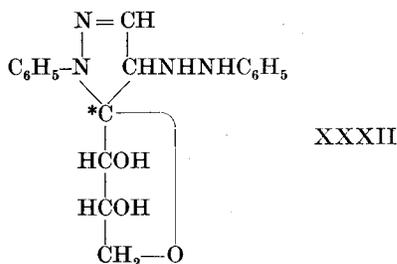
Die Herstellung des „*Diels*-Anhydro-glucose-phenylosazons“ (XVI) aus D-Psicose-phenylosazon (XXVI) und D-Fructose-phenylosazon (XV) ist unvereinbar mit Struktur XIV; nach XIV müssten aus den beiden an C 3 epimeren Osazonen XV und XXVI zwei voneinander und vom 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosazon verschiedene Anhydro-osazone entstehen, was nicht stattfindet. Gegen die Pyrazolformel XI sprechen zahlreiche, aber vorläufig nur indirekte Beweise. Ebenso verhält sich die spirocyclische Struktur XXXII, die im Verlaufe der Untersuchungen ebenfalls zeitweise in Betracht gezogen wurde.

<sup>29</sup>) M. L. Wolfrom, A. Thompson und E. F. Evans, Am. Soc. 67, 1793 (1945).

<sup>30</sup>) Vgl. experimenteller Teil, Seite 36.

<sup>31</sup>) Vgl. dazu Seite 13.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass als 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosazon (XVI) von *Levene* und Mitarbeitern<sup>32)</sup> ein Präparat bezeichnet wurde, das aus Glucose-3-phosphorester-disäure und Phenylhydrazin erhalten wurde. Da von *Levene* und Mitarbeitern keinerlei Gewähr für die Einheitlichkeit des Ausgangsmaterials geboten wird und vom Endprodukt lediglich die Verschiedenheit von XXVIII, der C,H,N-Gehalt, der Schmelzpunkt und die optische Drehung feststeht, beruht die Zuerteilung der Konstitution XVI für das *Levene*'sche Präparat auf unbewiesenen Vermutungen; trotzdem dürfte sich nach den heutigen Kenntnissen Struktur XVI als richtig erweisen.



\* Ohne Angabe der Konfiguration.

## Anhydride aus D-Fructose-phenylosotriazol

### Bildung der Anhydride

Wie vorstehend beschrieben wurde, führte die Konstitutionsermittlung des *Diels*'schen „Anhydro-glucose-phenylosazons“ als 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosazon (XVI) zur Herstellung von zwei 3,6-Anhydro-osotriazolen, des 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosotriazols (XXIX) und des 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosotriazols (XIX). Im Zusammenhang mit diesen Arbeiten wurden weitere Versuche durchgeführt, um das D-Fructose-phenylosotriazol (XVIII) in Anhydro-Derivate umzuwandeln.

<sup>32)</sup> *P. A. Levene, A. L. Raymond und A. Walti, J. Biol. Chem.* **32**, 191 (1929).

Die Abspaltung von Wasser aus dem Fructose-phenylosotriazol (XVIII) kann zu Ketonen, Aldehyden oder cyclischen Äthern führen; nur die letzteren sollen im folgenden betrachtet werden. Bekanntlich beruht die wichtigste Methode zur Herstellung von Anhydro-Verbindungen der Zucker-Reihe in der „Verseifung“ von geeigneten Sulfonsäureestern und in untergeordnetem Ausmass von den entsprechenden Halogeniden oder Phosphaten, etc. Damit sich bei der „Verseifung“ dieser Ester ein Anhydroring bilden kann, muss im Molekül ein freies Hydroxyl vorhanden sein, das hinsichtlich Entfernung und räumlicher Orientierung gegenüber der Sulfonsäureester-Gruppe bestimmte Bedingungen zu erfüllen hat.

Hydroxylgruppen in  $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - und  $\epsilon$ -Stellung zur Sulfatgruppe erweisen sich geeignet zur Herstellung cyclischer Anhydride; ungeeignet sind  $\beta$ -ständige Hydroxyle, die zu einem 4gliedrigen Ätherring führen würden. Damit eine Verbindung zur Umwandlung in einen cyclischen Äther befähigt ist, muss die gegenseitige räumliche Orientierung von Hydroxyl- und Sulfonestergruppe ausnahmslos trans-Anordnung aufweisen. Für primäre Oxygruppen oder Sulfonester ist diese Anordnung infolge freier Drehbarkeit stets möglich.

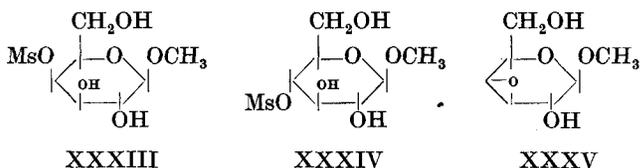
Acetylierte Oxygruppen können den erwähnten Bedingungen ebenfalls genügen, nicht aber verätherte oder acetalisierte Hydroxyle.

Ist kein geeignetes freies Hydroxyl verfügbar, so entsteht kein Anhydroring; die Sulfonestergruppe bleibt unverändert, oder der Ester wird normal ohne *Walden*'sche Umkehrung verseift, eventuell gegen ein anderes Anion ebenfalls ohne Konfigurationsänderung ausgetauscht oder unter Mitnahme eines benachbarten Wasserstoffatoms als Sulfonsäure abgespalten. Wie die Erfahrung lehrt, verlaufen die drei zuletzt erwähnten Reaktionen weniger glatt und erst unter energischeren Bedingungen als die Herstellung cyclischer Anhydro-Verbindungen.

Als instruktives Beispiel sei das Verhalten des 4-Mesyl- $\beta$ -methyl-D-galacto-pyranosids (XXXIII) und des 4-Mesyl- $\beta$ -methyl-D-glucopyranosids (XXXIV) gegen Natriummethylat kurz erwähnt<sup>33</sup>.

---

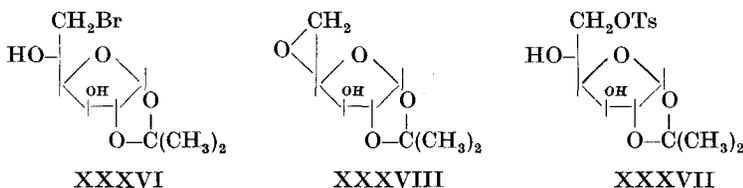
<sup>33</sup>) A. Müller, M. Moricz und G. Verner, B. 72, 745 (1939).



Beim D-Glucosid XXXIV ist die der Mesylgruppe benachbarte Oxygruppe an C 3 transständig. Die Voraussetzungen zur Anhydridbildung sind somit erfüllt. Das D-Glucosid lässt sich schon in der Kälte mit Natriummethylat in das 3,4-Anhydro- $\beta$ -methyl-D-galactopyranosid (XXXV) überführen.

Beim D-Galactosid XXXIII bleibt Natriummethylat unter denselben Versuchsbedingungen ohne jede Einwirkung; es wird weder ein Anhydrid gebildet, noch die Mesylatgruppe verseift, abgespalten, oder durch Methoxyl ersetzt, obwohl in XXXIII ebensoviele freie Oxygruppen wie beim D-Glucosid XXXIV erreichbar wären.

Erlaubt die räumliche Anordnung mehrerer Oxygruppen sowohl die Bildung eines Hydrofuran- wie eines Äthylenoxydringes, so entsteht in der Regel nur der 3gliedrige Anhydroring; 1,2-Isopropyliden-D-glucofuranose-6-bromhydrin (XXXVI), bzw. 6-tosylat (XXXVII), wird in 5,6-Anhydro-1,2-isopropyliden-D-glucofuranose (XXXVIII) umgewandelt<sup>34, 35</sup>).



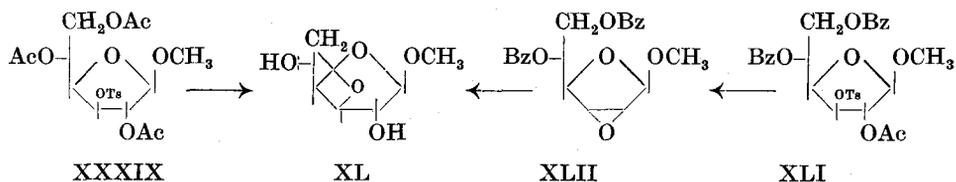
Es scheint jedoch nach Beobachtungen von *H. Ohle* u. *H. Wilcke*<sup>36</sup>) möglich, dass Epoxyde in Anhydride des Hydrofuranotyps, also beispielsweise in 3,6-Anhydride umgelagert werden können. 3-Tosyl-2,5,6-triacetyl- $\beta$ -methyl-D-glucofuranosid (XXXIX) gibt mit Natriummethylat das 3,6-Anhydro- $\beta$ -methyl-D-glucofuranosid (XL).

<sup>34</sup>) *K. Freudenberg, H. Toepfer und C. C. Anderson, B. 61, 1751 (1928).*

<sup>35</sup>) *H. Ohle und L. v. Vargha, B. 62, 2435 (1929).*

<sup>36</sup>) *B. 71, 2316 (1938).*

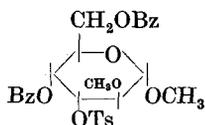
Da aber nach den allgemeinen Regeln der Anhydridbildung das 3,6-Anhydrid XL nicht direkt aus XXXIX entstehen kann, nahmen *Ohle* und *Wilcke* an, dass die Verseifung über ein nicht isolierbares 2,3-Epoxyd verläuft. Diese Annahme wird dadurch gestützt, dass bei der Herstellung des 3,6-Anhydrids XL aus 2-Acetyl-3-tosyl-5,6-dibenzoyl- $\beta$ -methyl-D-glucosid (XLI) das entsprechende 2,3-Anhydro-D-allosid (XLII) isoliert werden kann.



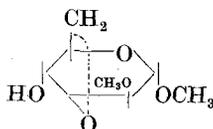
Im Verlaufe der Untersuchungen über das 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosotriazol (XIX) habe ich nach 3,6-Anhydroderivaten der Psicose, Allose oder Altrose gesucht, die für die eindeutige Synthese des 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosotriazols (XIX) geeignet schienen. *G. J. Robertson* und *W. Whitehead*<sup>37)</sup> haben in ihrer Arbeit über die Synthese von D-Altrose aus  $\alpha$ -Methyl-D-glucosid Verbindungen beschrieben, die als Derivate der 3,6-Anhydroaltropyranose bezeichnet wurden. Beim genaueren Studium fand ich, dass schon aus rein sterischen Gründen die den Verbindungen zugeschriebene Konstitution unhaltbar ist. Die 3,6-Anhydroaltropyranose bedingt nämlich ein bicyclisches System mit trans-1,3-Verknüpfung eines 5- und eines 6gliedrigen Ringes. Gemäss den oben beschriebenen empirischen Regeln der Anhydridbildung kann mit ziemlicher Sicherheit ausgesagt werden, dass das aus 2-Methyl-3-tosyl-4,6-dibenzoyl- $\alpha$ -methyl-D-altropyranosid (XLIII) hergestellte kristallisierte „2-Methyl-3,6-anhydro- $\alpha$ -methyl-altropyranosid“ (XLIV) von *Robertson* und *Whitehead* ein Derivat des 3,6-Anhydro-methyl-mannosids der Formel XLV oder XLVI darstellt. Möglicherweise ist in Analogie zum 3,6-Anhydro-methyl-glucosid<sup>38)</sup> auch hier das Furanosid XLVI die stabilere Form.

<sup>37)</sup> Soc. 1940, 319.

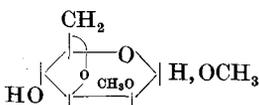
<sup>38)</sup> *W. N. Haworth, L. N. Owen und F. Smith, Soc. 1941, 88.*



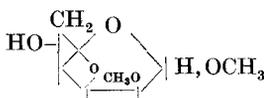
XLIII



XLIV



XLV

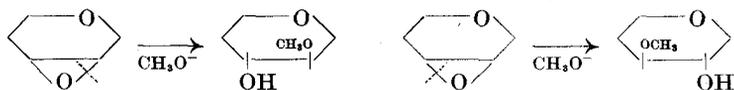


XLVI

### Spaltung der Anhydride

Die verschiedenen Typen der cyclischen Anhydride von Mono-sacchariden zeigen, wie bereits erwähnt, voneinander stark abweichendes Verhalten gegen Basen und Säuren. Die 3,6-Anhydride, welche den 5gliedrigen Hydrofuranring enthalten, sind gegen Basen und Säuren stabil, während bei den Epoxyden Öffnung des 3gliedrigen Oxydringes erfolgt.

Unter energischeren Bedingungen als sie zur Gewinnung der Epoxyde nötig sind, bewirkt auch Natriummethylat die Aufspaltung der Äthylenoxydringe unter gleichzeitiger Einführung des Methoxylrestes in das Zuckermolekül. Die alkalische Spaltung kann nach zwei Richtungen verlaufen, je nachdem die eine oder andere vom Oxyd-Sauerstoff ausgehende Bindung gesprengt wird.



Inversion tritt an demjenigen C-Atom auf, an dem der Austausch durch das von aussen kommende Methoxyl-anion stattfindet. Bei der Spaltung des Epoxyds können demnach zwei voneinander und vom ursprünglichen Epoxyd in der Konfiguration verschiedene Zucker entstehen.

Die saure Hydrolyse der Epoxyde scheint in der Regel analog der alkalischen in zwei Richtungen zu verlaufen, unter *Walden*'scher

Umkehrung an demjenigen C-Atom, an dem der Austausch durch das Anion stattfindet.

Durch die Aufspaltung von Epoxyden gelingt es, zu Zuckern verschiedenster Konfiguration zu gelangen.

Über den Verlauf der verschiedenen Reaktionen an 5,6-Oxyden der Hexosen gibt das am besten untersuchte 5,6-Epoxyd in der Hexose-Reihe, die 5,6-Anhydro-1,2-isopropyliden-D-glucufuranose (XXXVIII) von *H. Ohle* und *L. v. Vargha*<sup>39)</sup> Aufschluss. Das Hauptprodukt der Ringspaltung mit verschiedensten sauren und alkalischen Reagentien ist stets das in 6-substituierte Derivat der D-Glucose. Natriumalkoholat führt zum Glucose-6-alkyläther<sup>40)</sup>, Schwefelwasserstoff zur 6-Thio-<sup>41)</sup> und Ammoniak zur 6-Amino-glucose<sup>39)</sup>, Halogenwasserstoff zum 6-Halogenid<sup>41)</sup> und Phenole zu 6-Aryl-glucose-Derivaten<sup>42)</sup>, usw.

### Umsetzungen mit D-Fructose-phenylosotriazol (XVIII)

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, ausgehend von D-Fructose-phenylosotriazol (XVIII) nach den üblichen bei den Monosacchariden angewandten Methoden zu Anhydro-osotriazolen zu gelangen, indem ich das mit Toluolsulfonsäure veresterte Fructose-osotriazol mit Natriummethylat verseifte.

Die Tosylierung des D-Fructose-phenylosotriazols (XVIII) mit Tosylchlorid in Pyridin ergab als Hauptprodukt in etwa 40 bis 45-proz. Ausbeute das 6-Tosyl-D-fructose-phenylosotriazol (L). Die 6-Stellung der Tosylgruppe in L liess sich erhärten durch die Überführung des Tosylates L in das 6-Jodhydrin LVII. Der eindeutige Beweis gelang durch die Oxydation mit überschüssiger Perjodsäure (Verbrauch 2 Mol  $HJO_4$ ) des aus dem 6-Tosylat L durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge erhaltenen D-Fructose-phenylosotriazol-6-äthyläthers (LIII). Unter den Oxydationsprodukten konnte 1 Mol Ameisensäure nachgewiesen<sup>43)</sup> und der

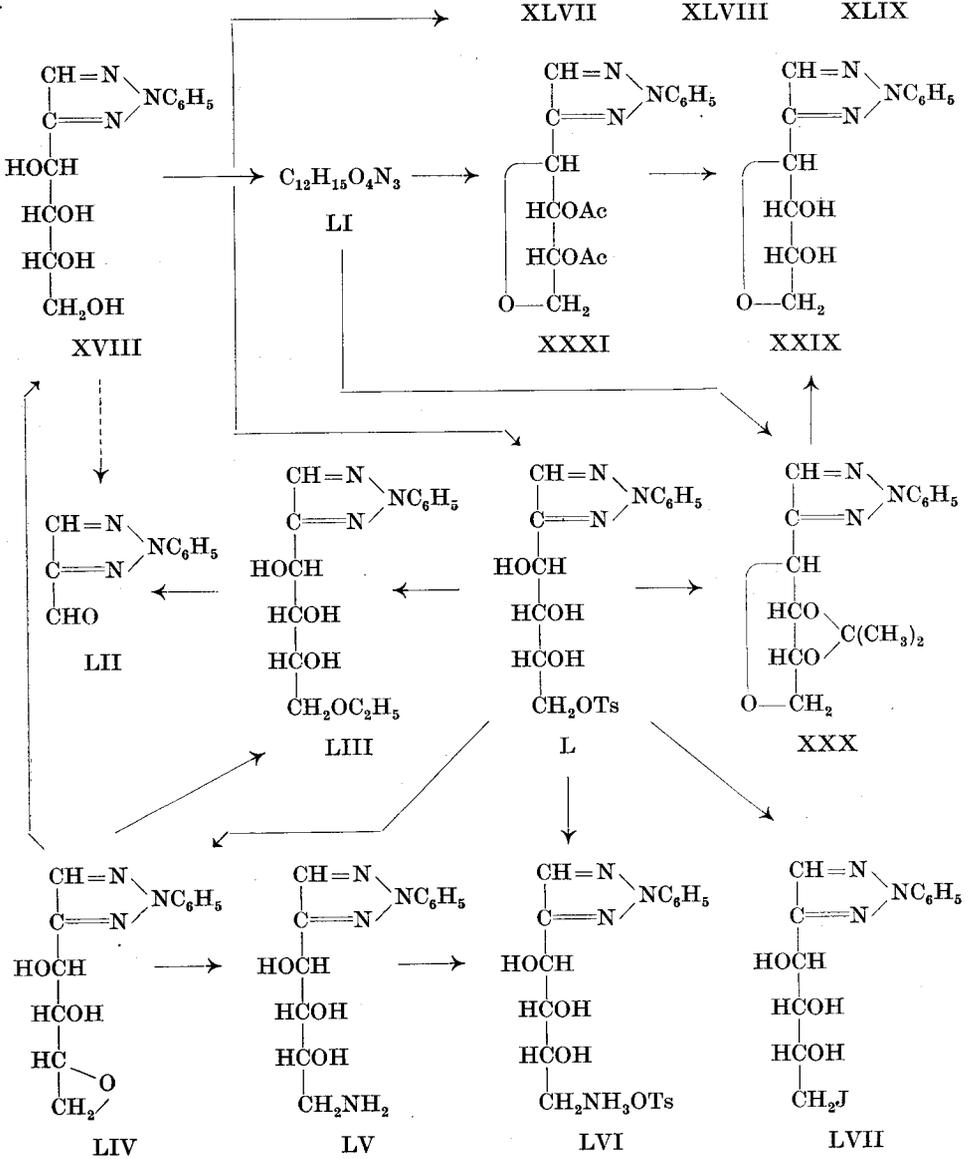
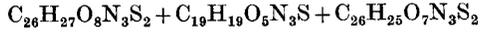
<sup>39)</sup> B. **62**, 2435 (1929).

<sup>40)</sup> Vgl. Fussnote 39 und *H. Ohle* und *K. Tessmar*, B. **71**, 1843 (1938).

<sup>41)</sup> *H. Ohle* und *W. Mertens*, B. **68**, 2176 (1935).

<sup>42)</sup> *H. Ohle*, *E. Euler* und *R. Voullième*, B. **71**, 2250 (1938).

<sup>43)</sup> Vgl. dazu Fussnote 27.



Phenyl-triazol-aldehyd LII<sup>43</sup>) isoliert werden. Der Aldehyd erwies sich identisch mit einem aus D-Fructose-phenylosotriazol (XVIII) hergestellten Vergleichspräparat.

Es ist anzunehmen, dass die Umwandlung des 6-Tosylates L in den 6-Äthyläther LIII über das unter den Versuchsbedingungen unbeständige 5,6-Anhydrid LIV verläuft, da sich LIII wie unten beschrieben wird, auch aus dem Anhydrid LIV herstellen liess.

Die Behandlung des 6-Tosylates L mit Natriummethylat in Chloroform nach *Zemplén*<sup>44</sup>) ergab in guter Ausbeute das nicht sublimierbare 5,6-Anhydro-D-fructose-phenylosotriazol (LIV) vom Smp. 131—132°. Das Präparat LIV unterscheidet sich in seinen Eigenschaften stark von den beiden 3,6-Anhydro-osotriazolen XIX und XXIX der Psicose und Fructose. Das chemische Verhalten des 5,6-Epoxydes LIV steht in gutem Einklang mit den bei der 5,6-Anhydro-1,2-isopropyliden-D-glucufuranose (XXXVIII) gemachten Erfahrungen. Mit verdünnter Salzsäure entsteht aus LIV das D-Fructose-phenylosotriazol (XVIII). Die Spaltung des 5,6-Anhydrids LIV mit Natriumalkoholat liefert den oben erwähnten 6-Äthyläther (LIII) des Fructose-osotriazols. Die Hydrolyse des 5,6-Anhydrids LIV mit Ammoniak in Methanol führt leicht und in guter Ausbeute zum amorphen, bei 182—184° unter Zersetzung schmelzenden 6-Desoxy-6-amino-D-fructose-phenylosotriazol (LV). Das 6-Amin LV bildet mit p-Toluolsulfonsäure ein schön kristallisiertes Ammoniumsalz (LVI), das ebenfalls durch Einwirkung von methanolischem Ammoniak auf das 6-Tosyl-D-fructose-phenylosotriazol (L) erhalten werden konnte.

Es ist möglich, dass auch die Umsetzung des 6-Tosylates L mit Ammoniak analog dem mit Alkali postulierten Reaktionsverlauf über das 5,6-Anhydrid LIV zum Amin LVI führt.

Bei der Tosylierung des D-Fructose-phenylosotriazols (XVIII) konnten als Nebenprodukte ein Ditosylat<sup>45</sup>) XLVII  $C_{26}H_{27}O_8N_3S_2$  vom Smp. 150—151°, ein Anhydro-monotosylat<sup>46</sup>) XLVIII vom Smp. 176° und der Bruttozusammensetzung  $C_{19}H_{19}O_5N_3S$  und eine

<sup>44</sup>) *G. Zemplén*, B. 59, 1254 (1926).

<sup>45</sup>) Vermutlich 5,6-Ditosyl-D-fructose-phenylosotriazol.

<sup>46</sup>) Vermutlich 3,6-Anhydro-5-tosyl-D-fructose-phenylosotriazol.

Verbindung LI  $C_{12}H_{15}O_4N_3$  vom Smp. 102—103° isoliert werden. Die letztere Verbindung  $C_{12}H_{15}O_4N_3$  erwies sich als ein recht stabiles Hydrat des 3,6-Anhydro-D-glucose-phenylosotriazols (XXIX).

Bei energischer Tosylierung des D-Fructose-phenylosotriazols (XVIII) konnte ferner ein Anhydro-ditosylat (XLIX)  $C_{26}H_{25}O_7N_3S_2$  vom Smp. 155—156° isoliert werden, das ich vorläufig als 3,6-Anhydro-4,5-ditosyl-D-fructose-phenylosotriazol bezeichnen möchte. Ein Hinweis für diese Annahme ist die von *Ohle* und Mitarbeiter<sup>47)</sup> beschriebene, unter ähnlichen Reaktionsbedingungen durchgeführte Tosylierung von 1,2-Isopropyliden-D-glucufuranose, wobei als Hauptprodukt die 3,6-Anhydro-5-tosyl-1,2-isopropyliden-D-glucufuranose entstand.

Eine weitere Beobachtung, die in das Gebiet der Anhydro-osotriazole gehört, wurde bei der Umsetzung des 6-Tosyl-D-fructose-phenylosotriazols (L) mit Natriumjodid in Aceton gemacht. Unter milden Bedingungen entsteht das oben angegebene 6-Jodhydrin LVII. Bei energischer Einwirkung von Aceton und Natriumjodid bildet sich ein Nebenprodukt, das durch Hydrolyse zum 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosotriazol (XXIX) als 3,6-Anhydro-4,5-isopropyliden-D-fructose-phenylosotriazol (XXX) identifiziert wurde.

## Weitere Untersuchungen an Osazonen und Osotriazolen

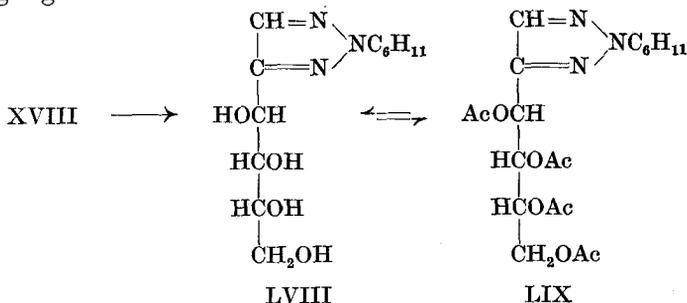
### Katalytische Hydrierung von D-Fructose-phenylosotriazol

Da auf oxydativem Weg keine Aussicht besteht, den quasiaromatischen Triazolring anzugreifen<sup>48)</sup>, prüfte ich am D-Fructose-phenylosotriazol die Möglichkeit eines reduktiven Eingriffes in den Triazolring vermittels der katalytischen Hydrierung. Die mit Platin in Eisessig und unter Normaldruck vorgenommene Hydrierung führte in fast quantitativer Ausbeute zu dem gut kristallisierten D-Fructose-cyclohexylosotriazol (LVIII), das als Tetraacetat (LIX)

<sup>47)</sup> *H. Ohle* und *E. Dickhäuser*, *B.* **53**, 2606 (1925).

<sup>48)</sup> Vgl. dazu Fussnote 26.

charakterisiert wurde. Erwartungsgemäss liess sich das Cyclohexyl-triazol (LVIII) aus dem Tetraacetat (LIX) durch alkalische Verseifung regenerieren.



Unter den angewandten Bedingungen scheint der Triazolring kaum angegriffen worden zu sein<sup>49)</sup>.

#### Einwirkung von konz. Bromwasserstoffsäure auf D-Fructose-phenylosotriazol

Die Einwirkung von konzentrierter, heisser Bromwasserstoffsäure auf D-Fructose-phenylosotriazol (XVIII) führte zu zwei kristallisierten Verbindungen der Bruttozusammensetzung  $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}_3$  und  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$ . Die in geringer Menge entstandene Verbindung  $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}_3$  vom Smp.  $67^\circ$  wurde als das schon von *H. v. Pechmann*<sup>50)</sup> beschriebene, schwach stechend-süsslich riechende 2-Phenyl-4-formyl-1,2,3-triazol (LII) erkannt. Das bei  $119^\circ$  schmelzende Hauptprodukt  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$  unterscheidet sich vom Ausgangsmaterial  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$  (XVIII) durch den Mindergehalt von 2 Mol Wasser. Die Verbindung ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln und in wässriger Lauge, nicht aber in Wasser löslich; beim Ansäuern der alkalischen Lösung wird sie wieder ausgefällt. Auf Grund dieser Anhaltspunkte möchte ich die Verbindung  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$  vorläufig mit Vorbehalt als Phenyl-triazol- $\gamma$ -butyro-lacton (LX) bezeichnen.

<sup>49)</sup> Vgl. dazu die Spaltung des Triazolringes mit Natriumamalgam nach *H. v. Pechmann*, A. **262**, 265 (1890).

<sup>50)</sup> A. **262**, 292 (1890).



XV oder XXVI durch die Konfiguration an den asymmetrischen C-Atomen 4 und 5 gegeben.

Auf Grund dieser Überlegungen schien es aussichtsreich, die bei der Herstellung des Anhydro-psicosazons XVI anfallenden Mutterlaugen auf die Anwesenheit von 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosazon (XXVIII) zu untersuchen. Die Isolierung des 3,6-Anhydro-fructose-osazons (XXVIII) ist noch nicht gelungen; hingegen konnte nach Einwirkung von Kupfersulfat auf das rohe oder nur teilweise gereinigte Anhydro-osazon — im experimentellen Teil als Anhydro-osazon A und B bezeichnet<sup>52)</sup> — durch chromatographische Trennung neben dem 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosotriazol (XIX), das an C3 epimere 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosotriazol (XXIX) isoliert werden.

Da reines 3,6-Anhydro-psicose-osazon (XVI) mit Kupfersulfat keine Epimerisierung an C3 erleidet<sup>53)</sup>, kann aus der Isolierung des 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosotriazols (XXIX) auf die Anwesenheit von 3,6-Anhydro-fructose-osazon (XXVIII) als Nebenprodukt in der Herstellung des 3,6-Anhydro-psicose-osazons (XVI) geschlossen werden.

Das Verhalten des Fructose-osazons XV bei der Anhydrisierung lässt die Vermutung zu, dass analoge Verhältnisse beim Tagatose- und Sorbose-osazon vorliegen. Da bereits bekannt ist, dass bei der Wasserabspaltung aus D-Tagatose-phenylosazon das 3,6-Anhydro-D-tagatose-phenylosazon (VIII)<sup>54)</sup> als Hauptprodukt entsteht, kann vorausgesagt werden, dass bei der Anhydrisierung das an C3 epimere 3,6-Anhydro-D-sorbose-phenylosazon als Nebenprodukt auftreten muss.

### **Oxydation von 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosotriazol (XIX) mit Perjodsäure<sup>55)</sup>**

Die in der Überschrift erwähnte Oxydation führte in sehr guter Ausbeute zu einem kristallisierten Präparat vom Smp. 108—109°, das *Fehling'sche* Lösung reduzierte und dessen Bruttozusammen-

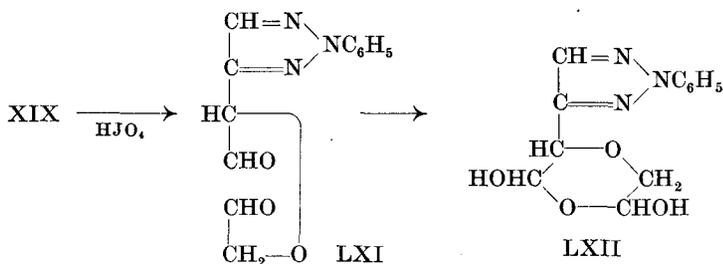
<sup>52)</sup> Vgl. Seite 58.

<sup>53)</sup> Vgl. Seite 37.

<sup>54)</sup> *E. G. V. Percival, Soc.* **1945**, 783.

<sup>55)</sup> Vgl. Seite 18.

setzung  $C_{12}H_{13}O_4N_3$  auf das Hydrat des erwarteten Dialdehyds LXI hinweist. Das Dialdehydhydrat, welches möglicherweise ein Dioxy-dioxanderivat LXII darstellt, war optisch inaktiv. Durch Versuche, die gegenwärtig im Gange sind, soll abgeklärt werden, ob die Racemisierung während der Oxydation des Anhydro-osotriazols XIX oder bei der Aufarbeitung des Dialdehyds LXI eintrat.

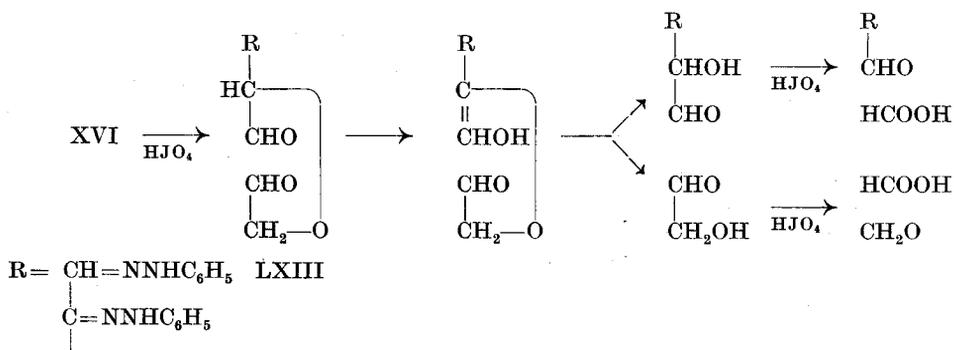


### Oxydation von 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosazon (= *Diels-Anhydro-osazon*) (XVI) mit Perjodsäure<sup>56)</sup>

Um weitere Einblicke in die Konstitution des „*Diels-Anhydro-glucose-osazons*“ (XVI) zu erhalten, habe ich dieses mit Perjodsäure oxydiert und mich dabei lediglich auf die Bestimmung der Perjodsäure beschränkt. In alkoholischer Lösung bei 20° verbrauchte 1 Mol *Diels-Anhydro-osazon* (XVI) im Verlaufe einiger Stunden 3 Mol Perjodsäure; in Dioxan wurde dieser Wert erst nach 6—7 Tagen erreicht; in wässriger Suspension erfolgte praktisch keine Oxydation.

Bei der von mir für das *Diels-Anhydro-osazon* vorgeschlagenen Formel XVI des 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosazons lässt sich ein Verbrauch von 3 Mol Perjodsäure nur dann erklären, wenn angenommen wird, dass die Perjodsäure auf den primär entstehenden Dialdehyd LXIII weiter einwirkt, z. B. nach folgender Reaktionsfolge:

<sup>56)</sup> Vgl. dazu *E. Chargaff* und *B. Magasanik*, *Am. Soc.* **69**, 1459 (1947); *P. Karrer* und *K. Pfähler*, *Helv.* **17**, 766 (1934).



Die Aufspaltung der Ätherbrücke erfolgt in LXIII offenbar leichter als in den 3,6-Anhydro-phenylosotriazolen XIX und XXIX, die nur 1 Mol Perjodsäure verbrauchten.

### Versuch zur N-Methylierung von D-Fructose-phenylosazon (XV)

Wie ich fand, reagiert das D-Fructose-phenylosazon (XV) mit Methyljodid beim Kochen in Dioxan. Die in üblicher Weise durchgeführte Aufarbeitung des Reaktionsproduktes lieferte in etwa 40-proz. Ausbeute das 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosazon (XVI) neben grösseren Mengen eines roten Öls, das nicht weiter untersucht wurde.

## Experimenteller Teil<sup>1)</sup>

### 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 cm<sup>3</sup> 20-proz. Schwefelsäure in 200 cm<sup>3</sup> Methanol suspendiert und am Rückfluss gekocht, bis nach 8 Stunden alles Osazon in Lösung gegangen war. Die dunkelrotbraune Lösung wurde mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Abkühlen kristallisierte das Anhydro-osazon XVI in feinen orange gefärbten Nadelchen. Das aus Aceton-Wasser, Methanol-Wasser und Methanol umkristallisierte Produkt (3,7 g) wurde in 60 cm<sup>3</sup> Benzol-Dioxan 1:1 gelöst und durch eine Säule von 75 g neutralem Aluminiumoxyd<sup>2)</sup> der Aktivität II—III filtriert. Die Säule wurde mit Benzol-Dioxan 1:1 und hierauf mit Dioxan erschöpfend eluiert. Die Elution mit Benzol-Dioxan 1:1 ergab 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 trat erst nach dem Schmelzen ein.

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

3,800 mg Subst. gaben 8,832 mg CO<sub>2</sub> und 2,009 mg H<sub>2</sub>O

2,896 mg Subst. gaben 0,427 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 726 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. C 63,43 H 5,92 N 16,41%

[α]<sub>D</sub> = -152° (c = 0,54 in Methanol)

<sup>1)</sup> Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

<sup>2)</sup> Spätere Versuche zeigten, dass Silicagel geeigneter ist, da an Aluminiumoxyd zum Teil Zersetzung eintritt.

### 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosazon (XVI) aus D-Psicose-phenylosazon (XXVI)<sup>3)</sup>

210/320 mg D-Psicose-phenylosazon wurden in 7/10 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst, mit 0,02/0,03 cm<sup>3</sup> 20-proz. Schwefelsäure versetzt und 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub>/2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunden am Rückfluss gekocht. Zur heißen Reaktionslösung wurde bis zur beginnenden Trübung Wasser zugefügt. Das beim Abkühlen auskristallisierende Anhydro-osazon wurde mit heissem Wasser gewaschen. Zur weiteren Reinigung wurde das Rohprodukt (200/300 mg) in 10 cm<sup>3</sup> Benzol-Dioxan 1:1 gelöst und durch eine Säule von 3/6 g Silicagel filtriert. Bei der erschöpfenden Elution mit Benzol-Dioxan 1:1 wurden 150/200 mg kristallisiertes Anhydro-osazon XVI erhalten. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Methanol schmolzen die Produkte bei 173—174°. Zersetzung trat erst nach dem Schmelzen ein.

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

3,995 mg Subst. gaben 9,285 mg CO<sub>2</sub> und 2,147 mg H<sub>2</sub>O

2,952 mg Subst. gaben 0,439 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 726 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. C 63,43 H 6,01 N 16,49%

[α]<sub>D</sub> = -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). Die Mischprobe mit 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosazon (XXVIII) vom Smp. 184° schmolz bei 163—166° und ergab somit eine Schmelzpunktsdepression von 8°.

*Isopropylidenderivat XVII*<sup>4)</sup>. 300 mg 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosazon (XVI) wurden in 10 cm<sup>3</sup> Aceton gelöst, mit 2 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Zur Entfernung der Schwefelsäure wurde das Reaktionsgemisch mit 1 g Bariumcarbonat 2 Stunden geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren der anorganischen Salze wurde die Lösung im Wasserstrahlvakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand

<sup>3)</sup> Mitbearbeitet von H. Corrodi.

<sup>4)</sup> Hergestellt von S. Rosengren.

wurde in 10 cm<sup>3</sup> 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 Umkristallisieren aus Methanol schmolz die Verbindung bei 221°.

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

1,704 mg Subst. gaben 4,129 mg CO<sub>2</sub> und 0,939 mg H<sub>2</sub>O  
 4,259 mg Subst. gaben 0,572 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 720 mm)  
 C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 66,30 H 6,36 N 14,72%  
 Gef. C 66,13 H 6,16 N 14,72%  
 [α]<sub>D</sub> = -188° (c = 0,35 in Chloroform)

### 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosotriazol (XIX) aus 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosazon (XVI)

4,4 g (= 13 Millimol) reines „Diels-Anhydro-glucose-osazon“ (XVI) vom Smp. 176—177° wurden in 30 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst und zu einer am Rückfluss kochenden Lösung von 5 g CuSO<sub>4</sub>, 5 H<sub>2</sub>O in 30 cm<sup>3</sup> Wasser portionenweise zugegeben. Die Reaktion trat sofort unter dunkelroter Verfärbung der Lösung ein. Nach 15 minutigem Kochen am Rückfluss wurden die flüchtigen Anteile der Reaktionsmischung im Vakuum abgesaugt. Der Rückstand wurde wiederholt mit Äther extrahiert. Aus den vereinigten Ätherauszügen kristallisierten nach dem Einengen und Zugeben von Petroläther 1,8 g (= 51 % der Theorie) 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosotriazol vom Smp. 88—89°. Das chromatographisch einheitliche Präparat wurde zur Analyse bei 100° im Hochvakuum destilliert.

3,694 mg Subst. gaben 7,894 mg CO<sub>2</sub> und 1,752 mg H<sub>2</sub>O  
 2,530 mg Subst. gaben 0,384 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 726 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. C 58,32 H 5,31 N 17,06%  
 [α]<sub>D</sub> = -43,5° (c = 1,3 in Chloroform)

1,787 mg Substanz wurden in 20,569 mg eines Campherpräparates vom Smp. 179,4° und der molaren Depression von 39° gelöst. Gefundene Depression 13,1°. Molgewicht ber. 247, gef. 259.

### 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosotriazol (XIX) aus D-Fructose-phenylosotriazol (XVIII)<sup>5)</sup>

1,0/5,0 g Fructose-phenylosotriazol wurden in einer Lösung von je 3,2 cm<sup>3</sup> 20-proz. Schwefelsäure in 20 cm<sup>3</sup> Methanol suspendiert und über Nacht am Rückfluss gekocht. Das Fructose-phenylosotriazol blieb dabei unverändert. Die Wasserabspaltung gelang erst nach Zugabe von weitem 5 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure pro Ansatz und nochmaligem 4—5stündigem Kochen, bis klare hellgelbe Lösungen erhalten wurden. Die Reaktionslösungen wurden mit je 40 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt, die Hauptmenge des Methanols abgedampft und das zurückbleibende wässrige Gemisch mit 100/250 cm<sup>3</sup> Chloroform extrahiert. Die beiden Chloroformauszüge wurden mit Wasser neutral gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und zur Trockene eingedampft. Die Rückstände kristallisierten beim Stehen. Sie schmolzen nach wiederholtem Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther und Benzol bei 88—89°. Die Mischprobe mit 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosotriazol aus 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosazon (XVI) gab keine Schmelzpunktserniedrigung.

Das Analysenpräparat wurde bei 100° 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. C 58,23 H 5,27 N 17,01%
[α] <sub>D</sub> = -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 cm<sup>3</sup> absolutem Pyridin und 0,5 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid 20 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. 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.

<sup>5)</sup> Mitbearbeitet von S. Rosengren.

4,092; 4,050 mg Subst. gaben 8,707; 8,624 mg CO<sub>2</sub> und 1,893; 1,847 mg H<sub>2</sub>O  
 5,450; 3,490 mg Subst. gaben 0,608 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 735 mm); 0,401 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub>  
 (21°, 725 mm)

C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> O <sub>5</sub> N <sub>3</sub>	Ber. C 58,00	H 5,17	N 12,70%
	Gef. C 58,06; 58,11	H 5,18; 5,10	N 12,70; 12,73%

*Verseifung des Diacetates. (XIX aus XXI).* 147 mg Diacetat wurden in 10 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst und nach Zusatz von 1,5 cm<sup>3</sup> 1-n. Natronlauge während 15 Minuten gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mittels Filtration durch eine Säule aus 5 cm<sup>3</sup> des Kationenaustauschers Wofatit KS von Natrium-Ionen befreit. Das Filtrat wurde im Vakuum zur Trockene eingedampft und der Rückstand (100 mg) aus Benzol umkristallisiert. Das Präparat schmolz bei 88—89° und wies eine spezifische Drehung von -44° (c = 0,6 in Chloroform) auf. Die Mischprobe mit 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosotriazol zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

*3,6-Anhydro-4,5-ditosyl-D-psicose-phenylosotriazol (XXII).* 247 mg (= 1 Millimol) Anhydro-osotriazol (XIX) wurden in 5 cm<sup>3</sup> absolutem Pyridin gelöst und portionenweise mit 400 mg (= 2,1 Millimol) p-Toluolsulfochlorid versetzt. Die Lösung wurde 20 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, mit 0,5 cm<sup>3</sup> Wasser und nach 30 Minuten mit weitem 10 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde in Chloroform aufgenommen, der Chloroformauszug mit 1-n. Salzsäure, gesättigter KHCO<sub>3</sub>-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 Umkristallisieren aus Methanol schmolz das Präparat bei 139°.

Zur Analyse wurde das aus Methanol umkristallisierte Ditosylat 24 Stunden bei 50° im Hochvakuum getrocknet.

3,700 mg Subst. gaben 7,610 mg CO<sub>2</sub> und 1,452 mg H<sub>2</sub>O  
 2,754; 4,506 mg Subst. gaben 0,185 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°, 725 mm); 0,301 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub>  
 (20°, 721 mm)

4,730 mg Subst. verbrauchten 1,690 cm<sup>3</sup> 0,02-n. KJO<sub>3</sub>

C <sub>26</sub> H <sub>25</sub> O <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	Ber. C 56,20	H 4,54	N 7,56	S 11,54%
	Gef. C 56,12	H 4,39	N 7,39; 7,38	S 11,45%
	[α] <sub>D</sub> = -105° (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<sup>3</sup> Aceton gelöst, mit 1 g wasserfreiem Kupfersulfat versetzt und 36 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren des Kupfersulfats wurde das Filtrat zur Trockene verdampft. Der Rückstand (230 mg) kristallisierte beim Stehen. Zur Reinigung wurde das Produkt aus Ligroin umkristallisiert. Das in farblosen Nadeln kristallisierende Präparat schmolz bei 72—73°.

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

3,758 mg Subst.	gaben 8,593 mg CO <sub>2</sub> und 1,970 mg H <sub>2</sub> O		
3,428 mg Subst.	gaben 0,451 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (20°, 724 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. C 62,40	H 5,87	N 14,60%
	[α] <sub>D</sub> = -27,5° (c = 1,0 in Chloroform)		

### Beständigkeit des 3,6 - Anhydro - D - psicose - phenylosotriazols (XIX) gegen Säuren, Basen und Tritylchlorid

*Behandlung mit Säuren.* 50 mg Anhydro-osotriazol XIX, gelöst in 5 cm<sup>3</sup> Methanol, wurden mit 3 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Salzsäure versetzt und 2 Stunden, bzw. mit 1,5 cm<sup>3</sup> ca. 50-proz. Schwefelsäure 1 Stunde, 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.

*Behandlung mit Basen.* 50 mg Anhydro-osotriazol XIX wurden mit einer Lösung von 50 mg Natrium in 5 cm<sup>3</sup> Äthanol versetzt und 2 Stunden am Rückfluss gekocht. Hierauf wurde die Reaktionslösung durch eine Säule von 4 cm<sup>3</sup> Kationenaustauscher Wofatit KS filtriert und die von Natrium-Ionen befreite Lösung zur Trockene eingedampft. Der kristallisierte Rückstand war wieder unverändertes Anhydro-osotriazol.

Auch 24stündige Behandlung mit 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, gelöst in 5 cm<sup>3</sup> absolutem Pyridin, wurden mit 300 mg (= 1,15 Millimol) Tritylchlorid versetzt und 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Aus der mit Eiswasser zersetzten Reaktionsmischung konnten fast quantitativ nur Triphenylcarbinol und unverändertes Anhydro-osotriazol isoliert werden.

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

a) *Mit Salpetersäure zur Phenyltriazol-carbonsäure.* 360 mg Anhydro-osotriazol XIX wurden mit 10 cm<sup>3</sup> ca. 35-proz. Salpetersäure (5 cm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> 62-proz. und 5 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O) 20 Stunden am Rückfluss gekocht. Die gelbliche Reaktionslösung wurde viermal mit 10 cm<sup>3</sup> 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 des Rückstandes im Hochvakuum auf 100° sublimierte 145 mg Phenyltriazol-carbonsäure (XX) in farblosen Kristallen vom Schmelzpunkt 189—190°.

Zur Analyse wurde das Präparat ein zweites Mal im Hochvakuum bei 100° sublimiert. Der Schmelzpunkt blieb unverändert bei 190°.

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

Die Mischprobe mit 2-Phenyl-1,2,3-triazol-4-carbonsäure aus D-Fructose-phenylosotriazol (XVIII) gab keine Schmelzpunkts-erniedrigung<sup>6)</sup>.

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

Bestimmung der verbrauchten Perjodsäure: 10 cm<sup>3</sup> der Oxydationslösung wurden mit 20 cm<sup>3</sup> gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und mit 5 cm<sup>3</sup> ca. 1-n. Natriumjodid-Lösung versetzt. Das ausgeschie-

<sup>6)</sup> Vgl. Seite 45.

dene Jod wurde mit 0,1-n.  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Lösung titriert unter Zusatz von 2 Tropfen Stärkelösung zur bessern Erkennung des Endpunktes. 10  $\text{cm}^3$  Lösung verbrauchten 4,84  $\text{cm}^3$  0,1-n.  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Da 1  $\text{cm}^3$  0,1-n.  $\text{As}_2\text{O}_3$  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  $\text{cm}^3$  der Oxydationslösung wurden mit 0,1-n. Natronlauge und Methylrot als Indikator titriert. Es wurden 8,6  $\text{cm}^3$  0,1-n. NaOH verbraucht. Der berechnete Wert zur Titration der noch vorhandenen Jod- und Perjodsäure beträgt 8,62  $\text{cm}^3$  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 Formaldimedon<sup>7)</sup>.

### 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  $\text{cm}^3$  Wasser gelöst, mit 3  $\text{cm}^3$  Eisessig und 3  $\text{cm}^3$  Phenylhydrazin versetzt und 30 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Abkühlen der Mischung kristallisierte das Anhydro-osazon aus. Zur Reinigung wurde das Präparat aus Aceton-Wasser wiederholt umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 1,3 g Anhydro-osazon, entsprechend 40% der Theorie. Das bei 186° schmelzende Produkt zersetzte sich erst beim Erwärmen über den Schmelzpunkt.

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

3,988 mg Subst. gaben 9,281 mg  $\text{CO}_2$  und 2,039 mg  $\text{H}_2\text{O}$

2,668 mg Subst. gaben 0,395  $\text{cm}^3$   $\text{N}_2$  (20°, 720 mm)

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_4$  Ber. C 63,51 H 5,92 N 16,46%

Gef. C 63,51 H 5,72 N 16,34%

$[\alpha]_{\text{D}} = -146^\circ$  (c = 0,45 in Methanol)

<sup>7)</sup> Wird Fructose-phenylosotriazol mit  $\text{HJO}_4$  analog oxydiert, so lassen sich in der oben angegebenen Weise sowohl Ameisensäure wie Formaldehyd quantitativ bestimmen.

### 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosotriazol. (XXIX aus XXVIII)

400 mg 3,6-Anhydro-D-glucose-phenylosazon (XXVIII) wurden in 10 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung von 400 mg CuSO<sub>4</sub>, 5 H<sub>2</sub>O in 10 cm<sup>3</sup> Wasser zugefügt und das Reaktionsgemisch eine Stunde am Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten wurde vom ausgeschiedenen kupferhaltigen 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°.

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

3,943 mg Subst. gaben 8,391 mg CO <sub>2</sub> und 1,895 mg H <sub>2</sub> O
3,183 mg Subst. gaben 0,491 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (21°, 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. C 58,08 H 5,38 N 17,20%
[α] <sub>D</sub> = -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-osotriazol XXIX liess sich nicht kristallisieren.

Das Analysenpräparat wurde zweimal im Hochvakuum bei 150° destilliert.

3,809 mg Subst. gaben 8,084 mg CO <sub>2</sub> und 1,770 mg H <sub>2</sub> O
C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> O <sub>5</sub> N <sub>3</sub> 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 cm<sup>3</sup> Aceton gelöst, mit 0,5 g wasserfreiem Kupfersulfat versetzt und 1 Tag geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren vom Kupfersulfat wurde das Aceton abgedampft und der kristallisierte Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Das Isopropylidenderivat schmolz bei 112—113° und liess sich im Hochvakuum bei 110° sublimieren.

Das aus Methanol umkristallisierte Präparat wurde zur Analyse 24 Stunden bei 60° im Hochvakuum getrocknet.

3,662 mg Subst. gaben 8,410 mg CO<sub>2</sub> und 1,948 mg H<sub>2</sub>O  
 3,801 mg Subst. gaben 0,515 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 716 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. C 62,68 H 5,95 N 14,77%  
 [α]<sub>D</sub> = -146° (c = 0,65 in Chloroform)

*Hydrolyse des Isopropylidenderivats.* (XXIX aus XXX). 100 mg Isopropyliden-anhydro-D-fructose-phenylosotriazol (XXX) wurden in 3 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst und nach Zusatz von 3 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Salzsäure 1 Stunde am Rückfluss gekocht. Nach dem Absaugen des Alkohols im Vakuum kristallisierten 80 mg 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosotriazol (XXIX), das nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 102° schmolz und eine spezifische Drehung von -36,5° (c = 0,8 in Chloroform) aufwies. Eine Mischprobe mit authentischem 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosotriazol ergab beim Schmelzen keine 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 cm<sup>3</sup> konz. Salpetersäure gelöst und die Lösung 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunden am Rückfluss gekocht. Die Lösung blieb während dem Kochen hellgelblich. Nach dem Abkühlen wurde mit 15 cm<sup>3</sup> Wasser verdünnt, die wässrige Lösung einmal mit 20 cm<sup>3</sup> und zweimal mit je 10 cm<sup>3</sup> Äther extrahiert, die vereinigten Ätherauszüge mit Wasser neutral gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgedampft. Der Rückstand (70 mg) war teilweise kristallisiert. Beim Erhitzen im Hochvakuum auf 110—120° sublimierten 54 mg Phenyltriazol-carbonsäure (XX) vom Smp. 191—192°. Die Mischprobe mit der Phenyltriazol-carbonsäure aus der Oxydation des 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosotriazols (XIX) gab keine Schmelzpunktserniedrigung.

b) *Mit Perjodsäure.* 164 mg (= 0,665 Millimol) 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosotriazol (XXIX) wurden in 25 cm<sup>3</sup> Wasser suspendiert und mit 4,5 cm<sup>3</sup> 0,531-m. Perjodsäure (= 2,39 Millimol) versetzt. Nach 4stündigem Schütteln bei 20° war das Produkt in Lösung gegangen. Nach Auffüllen mit Wasser auf 50 cm<sup>3</sup> erfolgte die Bestimmung der verbrauchten Perjodsäure analog der früher

gegebenen Vorschrift<sup>8)</sup>. 5 cm<sup>3</sup> der Oxydationslösung verbrauchten 3,46 cm<sup>3</sup> 0,1-n. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, was 1,73 Millimol unverbrauchter Perjodsäure entspricht. Die Menge an verbrauchter Perjodsäure beträgt demnach 2,39 Millimol — 1,73 Millimol = 0,66 Millimol; für 1 Millimol 3,6-Anhydro-osotriazol berechnet sich daraus ein Verbrauch von 0,995 Millimol Perjodsäure.

Ameisensäure und Formaldehyd konnten unter den Oxydationsprodukten nicht nachgewiesen werden<sup>9)</sup>.

### Oxydation von D-Fructose-phenylosotriazol (XVIII) zur Phenyltriazol-carbonsäure

1 g Fructose-phenylosotriazol wurde mit 50 cm<sup>3</sup> 20-proz. Salpetersäure 5 Stunden am Rückfluss gekocht. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei der analogen Oxydation von 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosotriazol<sup>10)</sup>. 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 CO <sub>2</sub> und 1,250 mg H <sub>2</sub> O		
C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	Ber. C 57,13	H 3,73%
	Gef. C 57,06	H 3,74%

### Tosylierung von D-Fructose-phenylosotriazol (L, LI, XLVII, XLVIII aus XVIII)

26,5 g (= 0,1 Mol) D-Fructose-phenylosotriazol (XVIII) wurden in 150 cm<sup>3</sup> absolutem Pyridin gelöst und auf 0° gekühlt. Zu dieser Lösung wurde portionenweise eine ebenfalls auf 0° vorgekühlte Lösung von 28 g (= 0,15 Mol) Tosylchlorid in 50 cm<sup>3</sup> Pyridin zugefügt. Nach dem Stehen über Nacht bei Zimmertemperatur wurden unter Kühlen 10 cm<sup>3</sup> Wasser zugefügt und die Mischung 2 Stunden stehen gelassen. Die Reaktionslösung wurde in 500 cm<sup>3</sup> Benzol aufgenommen und mit Portionen von je 100 cm<sup>3</sup> 1-n. Salzsäure aus-

<sup>8)</sup> Vgl. Seite 41.

<sup>9)</sup> Vgl. Fussnote 6.

<sup>10)</sup> Vgl. Seite 44.

geschüttelt. Nach der dritten Behandlung mit Salzsäure begann aus der Benzol-Lösung ein weisses, kristallisiertes Produkt A auszufallen, das gut abfiltriert werden konnte und dessen Aufarbeitung weiter unten beschrieben wird. Das Filtrat wurde weiter mit Salzsäure ausgeschüttelt, bis kein Produkt mehr ausfiel und alles Pyridin entfernt war. Hierauf wurde der Benzolauszug zweimal mit gesättigter  $\text{KHCO}_3$ -Lösung geschüttelt, mit Wasser neutral gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Benzol wurde im Wasserstrahlvakuum bis auf ca.  $100 \text{ cm}^3$  abgesaugt. Nach längerem Stehen kristallisierte ein Ditosylat  $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{O}_8\text{N}_3\text{S}_2$  (XLVII) aus, das nach wiederholtem Umkristallisieren aus Methanol-Benzol, Methanol und Äthanol einen Smp. von  $150\text{--}151^\circ$  aufwies und  $1,52 \text{ g}$  wog.

Das Analysenpräparat wurde 24 Stunden bei  $60^\circ$  im Hochvakuum getrocknet.

3,760; 3,730 mg Subst. gaben 7,525; 7,440 mg  $\text{CO}_2$  und 1,660; 1,630 mg  $\text{H}_2\text{O}$   
 3,220; 4,006 mg Subst. gaben 0,223; 0,251  $\text{cm}^3$   $\text{N}_2$  ( $20^\circ$ , 724 mm;  $21^\circ$ , 736 mm)  
 3,744 mg Subst. verbrauchten 1,338  $\text{cm}^3$  0,02-n.  $\text{KJO}_3$   
 $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{O}_8\text{N}_3\text{S}_2$  Ber. C 54,44 H 4,75 N 7,32 S 11,18%  
 Gef. C 54,62; 54,43 H 4,94; 4,89 N 7,69; 7,04 S 11,46%  
 $[\alpha]_{\text{D}} = -52^\circ$  ( $c = 0,7$  in Pyridin)

Die Mutterlauge wurden im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der sirupöse Rückstand ( $6,5 \text{ g}$ ) liess sich trotz wiederholter Versuche nicht zur Kristallisation bringen. Der Sirup wurde in  $20 \text{ cm}^3$  Benzol gelöst und an  $150 \text{ g}$  neutralem Aluminiumoxyd der Aktivität II—III chromatographiert. Bei der Elution mit Äther-Chloroform 1 : 1 konnte aus einer teilweise kristallisierten Fraktion  $50 \text{ mg}$  eines Anhydro-monotosylats  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}_3\text{S}$  (XLVIII) isoliert werden, das nach wiederholter Reinigung aus Methanol bei  $176^\circ$  schmolz. Die übrigen Eluate konnten nicht kristallisiert werden.

Zur Analyse wurde das Präparat 24 Stunden bei  $60^\circ$  im Hochvakuum getrocknet.

3,644 mg Subst. gaben 7,580 mg  $\text{CO}_2$  und 1,586 mg  $\text{H}_2\text{O}$   
 3,898 mg Subst. gaben 0,381  $\text{cm}^3$   $\text{N}_2$  ( $23^\circ$ , 728 mm)  
 4,025 mg Subst. verbrauchten 0,976  $\text{cm}^3$  0,02-n.  $\text{KJO}_3$   
 $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}_3\text{S}$  Ber. C 56,85 H 4,77 N 10,47 S 7,99%  
 Gef. C 56,77 H 4,87 N 10,80 S 7,76%  
 $[\alpha]_{\text{D}} = -84^\circ$  ( $c = 0,3$  in Chloroform)

*Aufarbeitung von Produkt A*: 28,5 g Produkt A wurden in 150 cm<sup>3</sup> Methanol heiss gelöst. Beim Abkühlen kristallisierten 18 g rohes 6-Tosyl-D-fructose-phenylosotriazol (L) vom Smp. 140°. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Methanol, Dioxan-Methanol und Äthanol wurden 15 g reines Monotosylat und aus den Mutterlaugen weitere 3 g erhalten. Die Ausbeute von 18 g Monotosylat entspricht 43% der Theorie. Das aus Äthanol umkristallisierte Tosylat schmolz bei 144—145°.

Zur Analyse wurde das aus Methanol kristallisierte Präparat 20 Stunden bei 60° im Hochvakuum getrocknet.

3,702 mg Subst. gaben 7,396 mg CO<sub>2</sub> und 1,704 mg H<sub>2</sub>O  
 3,400 mg Subst. gaben 0,300 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 728 mm)  
 6,170 mg Subst. verbrauchten 1,472 cm<sup>3</sup> 0,02-n. KJO<sub>3</sub>  
 C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>S Ber. C 54,40 H 5,05 N 10,02 S 7,64%  
 Gef. C 54,52 H 5,15 N 9,88 S 7,65%  
 [α]<sub>D</sub> = -53° (c = 1,1 in Pyridin)

Als Nebenprodukt konnte aus den Mutterlaugen der Reinigung von Produkt A nach dem Einengen auf ca. 50 cm<sup>3</sup> kristallisiertes Anhydro-D-fructose-phenylosotriazol-hydrat (LI) isoliert werden, das anfänglich sehr unscharf schmolz. Zur Reinigung wurde es aus Methanol, Alkohol-Wasser und Methanol-Wasser bis zur Konstanz des Schmelzpunktes umkristallisiert. Das aus Methanol-Wasser erhaltene Präparat wog 3,6 g und schmolz bei 102—103°. Die Probe auf Schwefel mittels der Heparreaktion verlief negativ.

Zur Analyse wurde das Präparat 20 Stunden bei 60° im Hochvakuum getrocknet.

3,842; 3,752 mg Subst. gaben 7,656; 7,468 mg CO<sub>2</sub> und 1,974; 1,904 mg H<sub>2</sub>O  
 3,026; 4,121 mg Subst. gaben 0,445 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (25°, 723 mm); 0,577 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub>  
 (22°, 731 mm)  
 C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 54,33 H 5,70 N 15,84%  
 Gef. C 54,40; 54,32 H 5,76; 5,68 N 16,03; 15,57%  
 [α]<sub>D</sub> = -37,5° (c = 0,4 in Chloroform)

2,241 mg Substanz wurden in 21,558 mg Campherpräparat vom Smp. 180,1° und der molaren Depression von 42,66° gelöst. Gefundene Depression 17,2°.

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> Molgewicht Ber. 265 Gef. 258

Zur Prüfung auf Einheitlichkeit wurde eine Lösung von 150 mg Anhydro-osotriazol-hydrat (LI) in 15 cm<sup>3</sup> Äther-Chloroform 1:1 an 3 g neutralem Aluminiumoxyd der Aktivität II—III chromato-

graphiert. Die Elution mit Chloroform ergab ein einheitliches Produkt, das nach dem Umkristallisieren aus Benzol und Methanol bei 102—103° schmolz.

Zur Analyse wurde das Präparat bei 120° im Hochvakuum destilliert.

3,754 mg Subst. gaben 7,732 mg CO<sub>2</sub> und 1,783 mg H<sub>2</sub>O  
 4,380 mg Subst. gaben 0,637 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 730 mm)  
 C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, ½ H<sub>2</sub>O Ber. C 56,24 H 5,51 N 16,40%  
 Gef. C 56,18 H 5,32 N 16,39%  
 [α]<sub>D</sub> = -35,5° (c = 0,6 in Chloroform)

Bei einer weitem Probe wurde versucht, durch einstündiges Erhitzen des Anhydro-triazol-hydrats auf 110° und nachfolgendes Destillieren bei 120° im H. V. die wasserfreie Form zu erhalten. Die Analyse zeigte aber, dass das Präparat pro Mol immer noch ¼ Mol Wasser enthielt.

4,042 mg Subst. gaben 8,530 mg CO<sub>2</sub> und 1,966 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, ¼ H<sub>2</sub>O Ber. C 57,25 H 5,40%  
 Gef. C 57,59 H 5,44%

*Diacetat XXXI aus Anhydro-osotriazol-hydrat LI.* Das wie gewohnt mit Pyridin und Acetanhydrid acetylierte Anhydro-triazol-hydrat LI liess sich nicht kristallisieren.

Das Diacetat wurde zur Analyse bei 140° im Hochvakuum destilliert.

3,422 mg Subst. gaben 7,323 mg CO<sub>2</sub> und 1,521 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 58,00 H 5,17%  
 Gef. C 58,40 H 4,97%

*Isopropylidenderivat XXX aus Anhydro-osotriazol-hydrat LI.* 100 mg Anhydro-osotriazol-hydrat wurden durch wiederholtes Lösen in Benzol und Eindampfen im Vakuum getrocknet und nach der üblichen Vorschrift<sup>11)</sup> mit Aceton und wasserfreiem Kupfersulfat in das Isopropylidenderivat übergeführt. Es schmolz nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 112—113° und wies eine spezifische Drehung von -146° (c = 0,6 in Chloroform) auf. Eine Mischprobe mit dem Isopropylidenderivat aus 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosotriazol (XXIX) gab beim Schmelzen keine Depression.

<sup>11)</sup> Vgl. Seite 43.

## Energische Tosylierung von D-Fructose-phenylosotriazol (XLIX aus XVIII)

5,3 g (= 20 Millimol) D-Fructose-phenylosotriazol (XVIII) und 13,6 g (= 70 Millimol) p-Toluolsulfochlorid wurden in einer Mischung von 60 cm<sup>3</sup> absolutem Pyridin und 60 cm<sup>3</sup> Chloroform gelöst und 8 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach dem Zersetzen des überschüssigen Tosylchlorides mit 10 cm<sup>3</sup> Wasser bei 20° wurde das Reaktionsgemisch in 150 cm<sup>3</sup> Chloroform aufgenommen und mit 2-n. Salzsäure, gesättigter KHCO<sub>3</sub>-Lösung ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Chloroforms blieben 6,9 g dunkelroter Sirup, der durch Kochen in methanolischer Lösung mit Norit etwas entfärbt wurde. Aus der eingeeengten Lösung kristallisierte das Anhydrosylat C<sub>26</sub>H<sub>25</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (XLIX) in farblosen Nadeln. Das aus Methanol und Äthanol umkristallisierte Ditosylat (0,5 g) schmolz bei 154—155°.

Das Analysenpräparat wurde 48 Stunden bei 60° im Hochvakuum getrocknet.

3,641 mg Subst. gaben 7,506 mg CO<sub>2</sub> und 1,461 mg H<sub>2</sub>O  
3,979 mg Subst. gaben 0,270 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 729 mm)  
3,876 mg Subst. verbrauchten 1,384 cm<sup>3</sup> 0,02-n. KJO<sub>3</sub>  
C<sub>26</sub>H<sub>25</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub> Ber. C 56,20 H 4,54 N 7,56 S 11,54%  
Gef. C 56,26 H 4,50 N 7,53 S 11,45%  
[α]<sub>D</sub> = -56° (c = 1,2 in Pyridin)

### Umsetzung des 6-Tosyl-D-fructose-phenylosotriazols (L)

a) Zum 6-Desoxy-6-jod-D-fructose-phenylosotriazol (LVII). 419 mg (= 1 Millimol) 6-Tosylat (L) wurden in 10 cm<sup>3</sup> Aceton gelöst, mit 165 mg (= 1,1 Millimol) Natriumjodid versetzt und 2 Stunden<sup>12)</sup> in einer Ampulle auf 80° erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde vom ausgeschiedenen Natriumtosylat (165 mg) abfiltriert, im Filtrat das Aceton unter Ersatz durch Wasser im Vakuum verdampft. Der

<sup>12)</sup> Bei längerer Reaktionsdauer entsteht neben dem Jodid noch das Isopropylidenderivat XXX des 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosotriazols (XXIX). Das Jodid LVII lässt sich leicht durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol abtrennen.

Rückstand wurde in 25 cm<sup>3</sup> Chloroform aufgenommen. Die Lösung wurde mit Wasser, mit 0,1-n. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung und wieder mit Wasser ausgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und zur Trockene eingedampft. Der Rückstand (370 mg) kristallisierte beim Anspritzen mit Methanol. Zur Reinigung wurde das Jodid wiederholt aus Methanol und Alkohol umkristallisiert. Das aus Methanol erhaltene Jodid LVII schmolz bei 168° unter Zersetzung und wog 325 mg, entsprechend 86% der Theorie.

Das Analysenpräparat wurde 24 Stunden bei 50° im Hochvakuum getrocknet.

3,875 mg Subst. gaben 5,473 mg CO<sub>2</sub> und 1,276 mg H<sub>2</sub>O  
 2,921 mg Subst. gaben 0,299 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 717 mm)  
 C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>J Ber. C 38,41 H 3,77 N 11,20%  
 Gef. C 38,54 H 3,67 N 11,20%  
 [α]<sub>D</sub> = -61° (c = 1,0 in Pyridin)

b) *Zum 3,6-Anhydro-4,5-isopropyliden-D-fructose-phenylosotriazol (XXX)*. In einer Ampulle wurden 2,1 g (= 5 Millimol) 6-Tosylat (L) und 0,8 g (= 5,3 Millimol) Natriumjodid in 30 cm<sup>3</sup> absolutem Aceton gelöst und die Lösung 20 Stunden<sup>13)</sup> auf 100—105° erwärmt. Die Aufarbeitung erfolgte wie jene des Jodids LVII<sup>14)</sup>. Nach dem Abdampfen des Chloroforms blieben 1,8 g Rückstand, der beim Stehen kristallisierte. Nach dem Umkristallisieren aus Äther und Methanol wurden 1,2 g der Isopropylidenverbindung XXX in prachtvollen langen Prismen erhalten. Das Präparat schmolz bei 113° und hatte eine spezifische Drehung von -150° (c = 1,4 in Chloroform). Die Proben auf Halogen und Schwefel fielen negativ aus. Die Verbindung XXX erwies sich in der Mischprobe identisch mit dem aus 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosotriazol (XXIX) hergestellten Isopropylidenderivat.

*Hydrolyse der Isopropyliden-Verbindung (XXIX aus XXX)*. 230 mg Isopropyliden-anhydro-osotriazol XXX wurden in 5 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst und nach Zusatz von 5 cm<sup>3</sup> 0,2-n. Salzsäure 1 Stunde am Rückfluss gekocht. Nach dem Absaugen des Alkohols im

<sup>13)</sup> Bei verkürzter Reaktionszeit entsteht neben der Anhydro-isopropylidenverbindung noch 6-Desoxy-6-jod-D-fructose-phenylosotriazol (LVII).

<sup>14)</sup> Vgl. Seite 49.

Vakuum kristallisierten 190 mg 3,6-Anhydro-osotriazol XXIX, das nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 102° schmolz. Eine Mischprobe mit authentischem 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosotriazol ergab beim Schmelzen keine Depression.

Zur Analyse wurde das Präparat bei 120° im Hochvakuum destilliert.

4,017 mg Subst. gaben 8,553 mg CO<sub>2</sub> und 1,883 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 58,29 H 5,30%  
 Gef. C 58,11 H 5,25%  
 [α]<sub>D</sub> = -36° (c = 0,5 in Chloroform)

### Einwirkung von Ammoniak auf das 6-Tosylat (LVI aus L)

838 mg Tosylat L wurden in 25 cm<sup>3</sup> bei 0° mit NH<sub>3</sub> gesättigtem Methanol gelöst und 1 Tag bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dem Absaugen der flüchtigen Anteile im Wasserstrahlvakuum wurden 860 mg kristallisierter Rückstand erhalten. Das Rohprodukt wurde wiederholt aus Methanol umkristallisiert. Das 6-Aminotrylosylat LVI schmolz bei 202—204° unter Zersetzung.

Das Analysenpräparat wurde 48 Stunden bei 60° im Hochvakuum getrocknet.

3,688 mg Subst. gaben 7,026 mg CO<sub>2</sub> und 1,900 mg H<sub>2</sub>O  
 2,087 mg Subst. gaben 0,243 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°, 729 mm)  
 4,302 mg Subst. verbrauchten 1,019 cm<sup>3</sup> 0,02-n. KJO<sub>3</sub>  
 C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S Ber. C 52,28 H 5,54 N 12,83 S 7,35%  
 Gef. C 51,99 H 5,76 N 12,88 S 7,59%  
 [α]<sub>D</sub> = -33,5° (c = 0,9 in Feinsprit)

### Umsetzung des D-Fructose-phenylosotriazol-6-tosylats (L) mit Alkali

a) *Zum D-Fructose-phenylosotriazol-6-äthyläther (LIII)*. 250 mg (= 0,6 Millimol) 6-Tosylat L wurden in 10 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst, mit 1 cm<sup>3</sup> 1-n. Natronlauge versetzt und 4 Stunden am Rückfluss gekocht. Hierauf wurde die Lösung im Vakuum bis auf ca. 2 cm<sup>3</sup> eingengt, in Chloroform aufgenommen und der Chloroformauszug mit 1-n. Salzsäure und Wasser ausgeschüttelt, mit Natriumsulfat

getrocknet und das Chloroform abgedampft. Der farblose Rückstand (225 mg) kristallisierte beim Stehen. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol-Benzol und Benzol schmolz der 6-Äthyläther LIII bei 123—124°. Das Produkt lässt sich unzersetzt bei 120° im Hochvakuum sublimieren.

Das Analysenpräparat wurde 40 Stunden bei 50° im Hochvakuum getrocknet.

3,630 mg Subst. gaben 7,599 mg CO<sub>2</sub> und 2,092 mg H<sub>2</sub>O  
 2,959 mg Subst. gaben 0,385 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 713 mm)  
 3,938 mg Subst. verbrauchten 4,072 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 57,32 H 6,53 N 14,33 OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 15,36%  
 Gef. C 57,13 H 6,45 N 14,13 OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 15,53%  
 [α]<sub>D</sub> = -53° (c = 0,8 in Feinsprit)

b) *Zum 5,6-Anhydro-D-fructose-phenylosotriazol (LIV)*. Eine Suspension von 2,2 g (= 5,2 Millimol) 6-Tosylat L in 50 cm<sup>3</sup> Chloroform wurden auf -10 bis -12° gekühlt und mit einer vorgekühlten Lösung von 0,15 g Natrium in 10 cm<sup>3</sup> Methanol versetzt. Unter gelegentlichem Umrühren war das Tosylat nach ungefähr 40—60 Minuten bei -10° in Lösung gegangen. Hierauf wurde die Lösung auf Eiswasser gegossen, die Chloroformschicht abgetrennt und der wässrige Auszug dreimal mit je 10 cm<sup>3</sup> Chloroform ausgezogen. Die vereinigten Chloroformauszüge wurden mit Wasser neutral gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Absaugen des Chloroforms im Vakuum wurde 1,05 g farbloser, kristallisierter Rückstand erhalten. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Chloroform und Methanol stieg der Smp. von 127—129° (u. Zers.) auf 131—132°. Das Produkt verfärbt sich beim Schmelzen rot. Die Ausbeute an 5,6-Anhydro-D-fructose-phenylosotriazol (LIV) betrug 770 mg, entsprechend 60% der Theorie.

Das aus Methanol kristallisierte Analysenpräparat wurde 48 Stunden bei Zimmertemperatur im Hochvakuum getrocknet.

3,609 mg Subst. gaben 7,674 mg CO<sub>2</sub> und 1,643 mg H<sub>2</sub>O  
 3,001 mg Subst. gaben 0,474 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 715 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. C 58,03 H 5,09 N 17,20%  
 [α]<sub>D</sub> = -12° (c = 0,9 in Chloroform)

## Reaktionen mit 5,6-Anhydro-D-fructose-phenylosotriazol (LIV)

### Einwirkung von Säure. (XVIII aus LIV)

40 mg 5,6-Anhydro-osotriazol LIV, gelöst in 1 cm<sup>3</sup> Methanol, wurden mit 1 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Salzsäure versetzt und 15 Minuten am Rückfluss gekocht. Nach dem Abdampfen der flüchtigen Anteile im Vakuum wurde ein kristallisierter Rückstand erhalten. Nach viermaligem Umkristallisieren aus Methanol schmolz das Produkt bei 194°. Die Mischprobe mit D-Fructose-phenylosotriazol (XVIII) gab beim Schmelzen keine Depression. Ebenso stimmte die spezifische Drehung von  $-80^\circ$  ( $c = 0,65$  in Pyridin) mit derjenigen des Fructose-osotriazols von  $-81,6^\circ$  ( $c = 0,8$  in Pyridin)<sup>15)</sup> überein.

### Einwirkung von Basen

a) *Spaltung mit Ammoniak zum 6-Desoxy-6-amino-D-fructose-phenylosotriazol (LV)*. 247 mg 5,6-Anhydro-osotriazol LIV wurden in 10 cm<sup>3</sup> bei 0° mit Ammoniak gesättigtem Methanol gelöst und 20 Stunden verschlossen bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierauf wurden die flüchtigen Anteile im Vakuum abgesaugt. Als Rückstand blieben 250 mg 6-Amin LV, das bei 165—168° unter Zersetzung schmolz. Beim Versuche, das weisse, amorphe Produkt zu kristallisieren, entstanden meistens Gele. Wiederholtes Umlösen aus Methanol ergab ein bei 182—184° (u. Zers.) schmelzendes Präparat, das zur Analyse 24 Stunden bei 50° im Hochvakuum getrocknet wurde.

4,109 mg Subst. gaben 8,207 mg CO<sub>2</sub> und 2,309 mg H<sub>2</sub>O

3,120 mg Subst. gaben 0,584 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°, 727 mm)

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 54,53 H 6,10 N 21,20%

Gef. C 54,51 H 6,29 N 20,65%

*p-Toluolsulfonat LVI*. 90 mg des rohen amorphen Amins LV und 60 mg p-Toluolsulfonsäure wurden in 3 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst und die Lösung eingeengt. Beim Abkühlen kristallisierte das Toluolsulfonat in farblosen, glänzenden Blättchen. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol schmolz das Präparat bei 200—203° unter Zersetzung.

<sup>15)</sup> R. M. Hann und C. S. Hudson, Am. Soc. 66, 735 (1944).

Zur Analyse wurde das Tosylat 48 Stunden bei 60° im Hochvakuum getrocknet.

3,322 mg Subst.	gaben 6,342 mg CO <sub>2</sub> und 1,619 mg H <sub>2</sub> O	
C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub> S	Ber. C 52,28	H 5,54%
	Gef. C 52,10	H 5,44%
	[α] <sub>D</sub> = -31,5° (c = 1,2 in Feinsprit)	

Das Tosylat ist nach Smp. und optischer Drehung identisch mit der aus 6-Tosyl-D-fructose-phenylosotriazol (L) durch Einwirkung von Ammoniak erhaltenen Verbindung<sup>16)</sup>.

b) *Spaltung mit Natriumalkoholat zum D-Fructose-phenylosotriazol-6-äthyläther (LIII)*. 50 mg Natrium wurden in 10 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst und hierauf 247 mg 5,6-Anhydro-D-fructose-phenylosotriazol (LIV) zugefügt. Nach 6stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde die Mischung mit 5 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt und der Alkohol im Vakuum abgesaugt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Chloroform ausgeschüttelt, die Chloroformauszüge mit 1-n. Salzsäure, gesättigter KHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und das Chloroform abgedampft. Der Rückstand (300 mg) kristallisierte beim Stehen. Er wurde aus Methanol-Benzol und Methanol umkristallisiert. Die Ausbeute an gereinigtem Äthyläther betrug 245 mg, entsprechend 83% der Theorie. Der bei 123—124° schmelzende Äthyläther wies eine spezifische Drehung von -51,5° (c = 0,9 in Feinsprit) auf. Er erwies sich in der Mischprobe identisch mit dem aus 6-Tosyl-D-fructose-phenylosotriazol (L) hergestellten 6-Äthyläther.

*Oxydation mit Perjodsäure*. Eine Suspension von 109 mg (= 0,372 Millimol) D-Fructose-phenylosotriazol-6-äthyläther (LIII) in 15 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O wurde mit 2 cm<sup>3</sup> 0,531-m. Perjodsäure (= 1,062 Millimol) versetzt und 24 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Der ungelöste kristallisierte Niederschlag wurde abfiltriert; er schmolz bei 68—70°.

Zur Analyse wurde das Präparat bei 60° im Hochvakuum sublimiert. Das Sublimat vom Smp. 69° erwies sich in der Mischprobe identisch mit 2-Phenyl-4-formyl-1,2,3-triazol (LII).

3,709 mg Subst.	gaben 8,504 mg CO <sub>2</sub> und 1,317 mg H <sub>2</sub> O	
C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> ON <sub>3</sub>	Ber. C 62,42	H 4,07%
	Gef. C 62,57	H 3,97%

<sup>16)</sup> Vgl. Seite 51.

Das Filtrat wurde mit Wasser auf 50 cm<sup>3</sup> aufgefüllt. 10 cm<sup>3</sup> des verdünnten Filtrates verbrauchten 1,2 cm<sup>3</sup> 0,1-n. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung, entsprechend einem Gehalt von 0,30 Millimol Perjodsäure. Die in der Oxydation verbrauchte Perjodsäure (0,762 Millimol) entspricht 2,05 Millimol HJO<sub>4</sub> pro Millimol 6-Äthyläther (LVIII).

Weitere 10 cm<sup>3</sup> des verdünnten Filtrates verbrauchten 2,85 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Natronlauge, wovon 2,124 cm<sup>3</sup> NaOH zur Neutralisation von Jod- und Perjodsäure und 0,726 cm<sup>3</sup> zur Neutralisation der Ameisensäure. Aus 1 Millimol 6-Äthyläther entstanden somit 0,975 Millimol Ameisensäure.

### Katalytische Hydrierung von D-Fructose-phenylosotriazol (XVIII) zu D-Fructose-cyclohexyl-osotriazol (LVIII)

132 mg (= 0,5 Millimol), bzw. 280 mg D-Fructose-phenylosotriazol wurden in 10 cm<sup>3</sup>, bzw. 12 cm<sup>3</sup> Eisessig suspendiert und nach Zugabe von 200 mg vorhydriertem Platinoxid, bzw. 280 mg Platinoxid bei Zimmertemperatur bis zur Sättigung, d. h. 2 Tage, bzw. 5 Tage unter Wasserstoff geschüttelt. Die Menge des aufgenommenen Wasserstoffs belief sich auf 42,6 cm<sup>3</sup> (für 3 H<sub>2</sub> berechnet = 37,6 cm<sup>3</sup> bei 20°, 720 mm Hg), bzw. 152 cm<sup>3</sup> (für 3 H<sub>2</sub> berechnet = 80,7 cm<sup>3</sup>, für 280 mg Platinoxid gefunden 62,2 cm<sup>3</sup>, zusammen 143 cm<sup>3</sup>).

Mit fortschreitender Hydrierung nahm die Menge des suspendierten Triazols ab, bis schliesslich über dem Katalysator eine farblose Lösung vorlag. Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung wurde im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand schmolz nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 152—153°.

Das im Hochvakuum bei 150° sublimierte Analysenpräparat schmolz bei 154—155°.

3,670 mg Subst.	gaben 7,137 mg CO <sub>2</sub> und 2,544 mg H <sub>2</sub> O		
3,220 mg Subst.	gaben 0,450 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (20°, 722 mm)		
C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> N <sub>3</sub>	Ber. C 53,11	H 7,80	N 15,49%
	Gef. C 53,07	H 7,76	N 15,47%
	[α] <sub>D</sub> = -30,5° (c = 1,3 <sup>17</sup> ) in Feinsprit)		

<sup>17)</sup> Übersättigte Lösung.

*Tetraacetat LIX.* 90 mg D-Fructose-cyclohexyl-osotriazol (LVIII) wurden mit 0,5 cm<sup>3</sup> Pyridin und 0,5 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid 16 Stunden bei Zimmertemperatur gehalten. Nach Abdampfen der flüchtigen Anteile im Wasserstrahlvakuum wurde das Acetat in Äther aufgenommen. Die mit verdünnter Salzsäure, gesättigter KHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser gewaschene ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Das aus Methanol umkristallisierte Tetraacetat wurde bei 100° im Hochvakuum sublimiert. Das Analysenpräparat schmolz bei 104°.

3,709 mg Subst. gaben 7,443 mg CO<sub>2</sub> und 2,233 mg H<sub>2</sub>O  
 3,000 mg Subst. gaben 0,258 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 728 mm)  
 C<sub>20</sub>H<sub>29</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 54,66 H 6,65 N 9,56%  
 Gef. C 54,76 H 6,74 N 9,56%  
 [α]<sub>D</sub> = + 3,8° (c = 1,3 in Chloroform)

*Verseifung des Tetraacetats.* (LVIII aus LIX). Zu 20 mg Tetraacetat LIX in 1 cm<sup>3</sup> Methanol wurden 1 mg Natrium gegeben. Die Mischung wurde über Nacht bei Zimmertemperatur gehalten und nach Zugabe von 2 Tropfen Eisessig zur Trockene eingedampft. Der im Hochvakuum bei 120° sublimierte Rückstand schmolz bei 151—152° und gab in der Mischprobe mit D-Fructose-cyclohexyl-osotriazol (LVIII) keine Schmelzpunktserniedrigung.

[α]<sub>D</sub> = - 29,5° (c = 0,3 in Feinsprit)

#### **Einwirkung von konz. Bromwasserstoffsäure auf D-Fructose-phenylosotriazol (XVIII)**

265 mg (= 1 Millimol), bzw. 4,1 g D-Fructose-phenylosotriazol (XVIII) wurden mit 4 cm<sup>3</sup>, bzw. 50 cm<sup>3</sup> konz. Bromwasserstoffsäure versetzt. Die beiden Mischungen wurden 15 Minuten am Rückfluss gekocht, wobei zunächst klare Lösungen entstanden, die sich bald wieder trübten und dunkle, obenauf schwimmende Öle abschieden. Beim Erkalten schieden sich aus den Lösungen reichlich gelblichbraune Kristalle ab; das dunkle, obenauf schwimmende Öl erstarrte ebenfalls. Nach Zugabe von 5 cm<sup>3</sup>, bzw. 60 cm<sup>3</sup> Wasser wurde in Äther aufgenommen. Die ätherischen Lösungen wurden gründlich mit Wasser gewaschen und nach Zufügen von Tetrachlorkohlenstoff zur Trockene eingedampft. Die braunroten Prä-

parate wogen 219 mg, bzw. 2,8 g; sie konnten durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff in fast farblosen Kristallen vom Smp. 119° erhalten werden.

Das Analysenpräparat wurde bei 100° im Hochvakuum sublimiert.

3,718; 3,623 mg Subst. gaben 8,541; 8,338 mg CO<sub>2</sub> und 1,615; 1,594 mg H<sub>2</sub>O  
2,787 mg Subst. gaben 0,454 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 728 mm)

C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	Ber. C 62,87	H 4,84	N 18,33%
	Gef. C 62,69; 62,80	H 4,86; 4,92	N 18,24%

Das Präparat ist in Wasser unlöslich; es ist klar löslich in verdünnter Natronlauge; nach dem Ansäuern und Aufarbeiten wurde wieder Ausgangsmaterial isoliert. Es lässt sich wahrscheinlich als Phenyltriazol- $\gamma$ -butyrolacton bezeichnen.

*Phenyltriazolaldehyd*: Die Tetrachlorkohlenstoff-Mutterlaugen aus der Reinigung des rohen Lactons wurden im Wasserstrahlvakuum bis auf 150° erhitzt, wobei sich in geringer Menge ein leichtflüchtiges, weisses Sublimat gewinnen liess. Das bei 70° und 13 mm Hg nochmals sublimierte Präparat schmolz bei 67°.

2,858 mg Subst. gaben 6,562 mg CO<sub>2</sub> und 0,990 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> ON <sub>3</sub>	Ber. C 62,42	H 4,07%
	Gef. C 62,66	H 3,88%

Die Mischprobe mit Phenyltriazolaldehyd (LII) vom Smp. 69° zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

Neben den beiden oben erwähnten kristallisierten Produkten konnten aus den öligen Anteilen zwei nichtkristallisierte Fraktionen isoliert werden, von denen die erste bei 175° (0,01 mm Hg) und die zweite bei 230° (0,01 mm Hg) destillierte.

Zur Analyse wurden beide Fraktionen einzeln ein zweites Mal im Hochvakuum destilliert.

1. Fraktion: Kp<sub>0,01</sub> 175°

3,786; 4,196 mg Subst. gaben 8,763; 9,694 mg CO<sub>2</sub> und 1,696; 1,799 mg H<sub>2</sub>O  
Gef. C 63,16; 63,05 H 5,01; 4,80%

2. Fraktion: Kp<sub>0,01</sub> 230°

3,915; 4,012 mg Subst. gaben 8,948; 9,195 mg CO<sub>2</sub> und 1,666; 1,736 mg H<sub>2</sub>O  
Gef. C 62,37; 62,54 H 4,76; 4,84%

## Genauere Untersuchung der Anhydrierung von D-Fructose-phenylosazon (XV) nach *Diels*

### Herstellung der Anhydro-osazone A und B

20 g (= 56 Millimol) D-Fructose-phenylosazon (XV) 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 Stunden 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, die einen Smp. von 150—155° unter Zersetzung aufwiesen. Die Ausbeute an Anhydro-osazon betrug 17 g, entsprechend 89% der Theorie. 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°. Eine dritte Kristallisation aus 100 cm<sup>3</sup> Methanol ergab 13,5 g Anhydro-osazon B vom Smp. 168° und der spezifischen Drehung von -145° (c = 0,8 in Methanol).

2,8 g des Präparates B vom Smp. 168° 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 Stehen kristallisierte. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Methanol schmolz das 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosazon (XVI) bei 178 bis 179°. Zersetzung trat erst nach dem Schmelzen ein.

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

**3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosotriazol (XIX) und 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosotriazol (XXIX) aus rohem „Diels-Anhydro-osazon“ vom Smp. 162—163° (Produkt A)<sup>18)</sup>**

Zu einer am Rückfluss kochenden Lösung von 13,5 g (= 34,5 Millimol) rohem „Diels-Anhydro-osazon“ (A) vom Smp. 162—163° 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 Minuten gekocht. Hierauf 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 Stehen. Nach einmaliger Kristallisation aus Benzol-Petroläther schmolz das Präparat unscharf bei 80—83°. Die Ausbeute betrug 3,5 g kristallisiertes Rohprodukt, entsprechend 40% der Theorie. Ein Teil dieses Präparates wurde, wie nachfolgend beschrieben, chromatographiert. Der Rest wurde bis zum konstanten Schmelzpunkt aus Benzol-Petroläther, Äther-Petroläther, Benzol, Methanol-Benzol und schliesslich aus Methanol umkristallisiert. Aus Methanol kristallisierte das 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosotriazol (XIX) in farblosen Nadeln vom Smp. 88—89°. Das Produkt liess sich im Hochvakuum unzersetzt bei 110° destillieren.

Zur Analyse wurde das Anhydro-osotriazol 24 Stunden 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. C 58,53 H 4,98 N 16,80%  
[α]<sub>D</sub> = -45° (c = 0,8 in Chloroform)

<sup>18)</sup> Die Einwirkung von Kupfersulfat auf reines 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosazon (XVI) wurde auf Seite 37 beschrieben. Bei einem zweiten Ansatz mit reinem Anhydro-psicosazon wurde das erhaltene rohe Anhydro-psicose-phenylosotriazol durch Chromatographie an Aluminiumoxyd der Aktivität II—III auf Einheitlichkeit geprüft. Dabei liess sich neben dem Psicosederivat XIX kein 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosotriazol (XXIX) isolieren.

Beim Erhitzen des rohen Gemisches der Anhydro-phenylosotriazole vom Smp. 80—83° im Hochvakuum auf 90—95° sublimierte das höher schmelzende 3,6-Anhydro-phenylosotriazol der D-Fructose (XXIX) (Smp. 102—103°) leichter als das tiefer schmelzende 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosotriazol (XIX) (Smp. 88—89°). Eine quantitative Trennung in die beiden an C 3-isomeren Anhydro-osotriazole liess sich auf diese Weise nicht durchführen. Es konnten lediglich Fraktionen erhalten werden, bei denen die eine oder andere Komponente angereichert war. Die Mischprobe der beiden Fraktionen ergab beim Schmelzen eine Erniedrigung von 8—10°.

*Chromatographie des rohen Anhydro-osotriazols vom Smp. 80—83°.*  
1,02 g rohes Anhydro-osotriazol wurden in 20 cm<sup>3</sup> Benzol gelöst und 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 XXIX, das aus 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosazon (XXVIII) durch Einwirkung von Kupfersulfat erhalten wurde.

Das zweite Produkt XIX — 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 Stunden 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. C 58,23    H 5,28    N 16,91%  
                   $[\alpha]_D = -44,5^\circ$  ( $c = 2,0$  in Chloroform)

Die Mischprobe mit dem durch Umkristallisieren (vgl. oben) gereinigten 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosotriazol (XIX) ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

**3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosotriazol (XIX) und 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosotriazol (XXIX) aus „Diels-Anhydro-osazon“ vom Smp. 166—168° (Produkt B)**

Das Anhydro-osotriazol wurde analog der oben gegebenen Vorschrift aus 9 g rohem „Diels-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 (XXIX) vom Smp. 101—102° und 1,3 g 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosotriazol (XIX) vom Smp. 88—89° erhalten wurden.

**Präparative Oxydation von 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosotriazol (XIX) mit Perjodsäure und Isolierung des Aldehyds<sup>19)</sup>**

Zu einer Suspension von 2,964 g (= 12 Millimol) 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosotriazol (XIX) in 300 cm<sup>3</sup> Wasser wurden 46,6 cm<sup>3</sup> 0,531-m. Perjodsäure (= 24,74 Millimol HJO<sub>4</sub>) zugefügt und die Mischung bei Zimmertemperatur geschüttelt, bis nach 15 Stunden eine klare, farblose Lösung entstanden war.

10 cm<sup>3</sup> der Oxydationslösung wurden zur Bestimmung der verbrauchten Perjodsäure mit 20 cm<sup>3</sup> gesättigter Natriumbicarbonatlösung und 5 cm<sup>3</sup> ca. 1-n. Natriumjodidlösung versetzt. Das ausgeschiedene Jod wurde mit 0,1-n. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung unter Zusatz von wenig Stärkelösung titriert. 10 cm<sup>3</sup> der Oxydationslösung verbrauchten 7,70 cm<sup>3</sup> 0,1-n. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung, entsprechend einem Gehalt von 13,35 Millimol Perjodsäure. Die bei der Oxydation verbrauchte Perjodsäure berechnet sich daraus zu 24,74 - 13,35 = 11,39 Millimol HJO<sub>4</sub>, entsprechend 0,95 Millimol pro Millimol 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosotriazol.

Zur Isolierung des Aldehyds wurde die Oxydationslösung mit Jodwasserstoffsäure neutralisiert. Die berechnete, zur Reduktion

<sup>19)</sup> Mitbearbeitet von S. Rosengren.

der noch vorhandenen Jod- und Perjodsäure notwendige Menge 52-proz. Jodwasserstoffsäure betrug 38 g. 30 g der Jodwasserstoffsäure wurden portionenweise, der Rest unter fortwährender Kontrolle des  $p_{\text{H}}$  mit einem  $p_{\text{H}}$ -Meter vorsichtig zugesetzt. Das ausgeschiedene Jod wurde durch Filtration und Ausschütteln der wässrigen Lösung mit tiefsiedendem Petroläther entfernt. Nach dem Einengen der wasserklaren Lösung im Wasserstrahlvakuum bei 30—35° auf ca. 50—60 cm<sup>3</sup> kristallisierte der Aldehyd in feinen farblosen Nadelchen aus. Das luftgetrocknete rohe Präparat wog 3,03 g und schmolz bei 97—98°. Nach dreimaligem Umkristallisieren des rohen Aldehyds aus Benzol oder Wasser schmolz das Dialdehyd-hydrat LXII bei 108—109°. Der Dialdehyd reduziert *Fehling*'sche Lösung in der Wärme.

Das Analysenpräparat wurde 20 Stunden bei 50° im Hochvakuum getrocknet.

3,768 mg Subst.	gaben 7,509 mg CO <sub>2</sub> und 1,586 mg H <sub>2</sub> O		
3,120 mg Subst.	gaben 0,454 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (21°, 727 mm)		
C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> O <sub>4</sub> N <sub>3</sub>	Ber. C 54,75	H 4,98	N 15,97%
	Gef. C 54,38	H 4,71	N 16,14%
	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> = 0° ± 1° (c = 0,5 in Methanol)		

Die Mutterlaugen aus der Reinigung des Aldehyds wurden im Vakuum zur Trockene eingengt und der Rückstand bei 130—140° im Hochvakuum destilliert.

3,624 mg Subst.	gaben 7,784 mg CO <sub>2</sub> und 1,525 mg H <sub>2</sub> O		
3,372 mg Subst.	gaben 0,519 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (21°, 731 mm)		
C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	Ber. C 58,77	H 4,53	N 17,13%
	Gef. C 58,62	H 4,71	N 17,18%

Bei einem weitem Ansatz wurde versucht, den Dialdehyd als Semicarbazon aus der Oxydationslösung zu isolieren. In einem Vorversuch wurde festgestellt, dass bei Zugabe von Semicarbazidhydrochlorid zu einer mit Natriumacetat gepufferten Perjodsäurelösung die Perjodsäure reduziert und das Semicarbazid unter Entwicklung von Stickstoff zum wasserunlöslichen Hydrazodicarbonamid oxydiert wird. Es wurde demnach die mit Natriumacetat gepufferte Oxydationslösung mit einem Überschuss von Semicarbazidhydrochlorid versetzt. Nach dem Entfernen des Hydrazodicarbonamids konnte kein kristallisiertes Semicarbazon isoliert werden.

### **Oxydation von 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosazon (XVI) mit Perjodsäure**

340 mg (= 1 Millimol) 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosazon (= „Diels-Anhydro-glucosazon“) (XVI) wurden in 30 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst, mit 5 cm<sup>3</sup> Wasser und 6 cm<sup>3</sup> 0,531-m. Perjodsäure (= 3,19 Millimol HJO<sub>4</sub>) versetzt. Die vorerst klare, hellgelbe Lösung färbte sich nach Zusatz der Perjodsäure dunkelrot. Die Mischung wurde 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt und mit Methanol auf 100 cm<sup>3</sup> aufgefüllt. Zur Bestimmung der verbrauchten Perjodsäure wurden 10 cm<sup>3</sup> der verdünnten Oxydationslösung mit 10 cm<sup>3</sup> Wasser und 10 cm<sup>3</sup> gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung versetzt. Nach einem Tag wurde vom ausgefallenen dunkelrotbraunen Produkt abfiltriert, das Filtrat mit 5 cm<sup>3</sup> ca. 1-n. Natriumjodidlösung versetzt und mit 0,1-n. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung titriert. Die 10 cm<sup>3</sup> Oxydationslösung verbrauchten 0,25 cm<sup>3</sup> 0,1-n. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung, entsprechend einem Gehalt von 0,12 Millimol Perjodsäure. Zur Oxydation von 1 Millimol 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosazon wurden somit 3,19—0,12 = 3,07 Millimol Perjodsäure verbraucht. Eine zweite Bestimmung der Perjodsäure nach 2 Tagen ergab 3,02 Millimol HJO<sub>4</sub> pro Millimol Anhydro-osazon.

In einem zweiten Ansatz wurden 290 mg (= 0,85 Millimol) 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosazon in einer Lösung von Dioxan mit 9,6 cm<sup>3</sup> 0,531-m. Perjodsäure (= 5,10 Millimol HJO<sub>4</sub>) bei Zimmertemperatur oxydiert. Nach 48 Stunden waren pro Millimol Anhydro-osazon 1,94 Millimol, nach 4 Tagen 2,78 Millimol und nach 7 Tagen 3,0 Millimol Perjodsäure verbraucht worden.

Beim Versuch, das 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosazon in wässriger Suspension mit Perjodsäure zu oxydieren, stellte sich heraus, dass vermutlich wegen der schlechten Löslichkeit des Osazons in Wasser praktisch keine Perjodsäure verbraucht wurde.

### **Versuch zur N-Methylierung von D-Fructose-phenylosazon (XV). Isolierung von 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosazon (XVI)**

1,665 g (= 4,65 Millimol) D-Fructose-phenylosazon (XV) wurden in 20 cm<sup>3</sup> Dioxan suspendiert. Nach Zugabe von 5 cm<sup>3</sup> (= 11,4 g = 80 Millimol) Methyljodid wurde die Mischung am Rückfluss gekocht,

bis nach 2 Stunden alles Osazon in Lösung gegangen war. Nach dem Absaugen der flüchtigen Anteile im Wasserstrahlvakuum wurde der rotbraune Rückstand in wenig heissem Methanol gelöst. Beim Abkühlen kristallisierte das 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosazon (XVI) in gelborange gefärbten Nadelchen, die bei 168—170° schmolzen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol wurden 480 mg reines Anhydro-osazon vom Smp. 177—178° erhalten.

Das Analysenpräparat wurde 20 Stunden bei 60° im Hochvakuum getrocknet.

3,700 mg Subst. gaben 8,604 mg CO<sub>2</sub> und 1,942 mg H<sub>2</sub>O  
 2,878 mg Subst. gaben 0,427 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 720 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. C 63,46 H 5,87 N 16,32%  
 [α]<sub>D</sub> = -150° (c = 0,5 in Methanol)

Das Anhydro-osazon stimmt in Smp., Mischprobe und opt. Drehung überein mit dem aus D-Fructose- und D-Psicose-phenylosazon nach *Diels* herstellbaren 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosazon (XVI).

Die Methanol-Mutterlaugen aus der Reinigung des Anhydro-osazons wurden im Vakuum zur Trockene eingeengt. Der Rückstand (1,16 g) wurde in 40 cm<sup>3</sup> Chloroform gelöst und durch eine Säule von 40 g Silicagel filtriert. Beim Eluieren mit Chloroform-Methanol 1:1 wurden 1,02 g rotbraunes Öl erhalten, das trotz wiederholter Versuche nicht kristallisiert werden konnte.

## Zusammenfassung

Das Fructose-phenylosazon zeigt Mutarotation, die auf das Vorkommen tautomerer Formen hinweist. Wegen der Vielzahl der in Betracht kommenden Tautomeren und den dadurch bedingten Schwierigkeiten der eindeutigen Interpretation experimenteller Ergebnisse war es bis heute nicht möglich, die Konstitution der kristallisierten oder der in Lösung vorliegenden Formen des Fructose-phenylosazons zu ermitteln. Die Unbestimmtheit der Konstitution des Fructose-phenylosazons wie auch aller andern Zucker-osazone erschwert die Formulierung von Umsetzungen und die Konstitutionsaufklärung von Umwandlungsprodukten der Osazone. Es ist deshalb nicht verwunderlich, dass für das aus Fructose-phenylosazon leicht zugängliche sogenannte *Diels'sche* „Anhydro-D-glucose-phenylosazon“ bisher schon 4 verschiedene Strukturformeln vorgeschlagen wurden.

In der vorliegenden Arbeit gelang es, diese 4 Formeln zu widerlegen und die Konstitution des *Diels'schen* „Anhydro-D-glucose-phenylosazons“ als 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosazon zu beweisen. In der Beweisführung nimmt das 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosotriazol eine Schlüsselstellung ein. Die Konstitution dieses Anhydro-psicose-triazols ergab sich eindeutig:

- a) auf Grund seiner Zugänglichkeit aus dem *Diels'schen* Anhydro-osazon wie auch aus dem Fructose-phenylosotriazol;
- b) aus dem Abbau mit Salpetersäure und mit Perjodsäure und
- c) aus seiner Verschiedenheit vom 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosotriazol.

Die Umwandlung des Fructose-phenylosotriazols in das 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosotriazol und die daraus gezogenen Folgerungen über die Beweglichkeit der Hydroxylgruppe an C3 von Zucker-osotriazolen und -osazonen, liessen es als sehr naheliegend

erscheinen, das „*Diels*-Anhydro-osazon“ als 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosazon zu bezeichnen. Der endgültige Beweis dieser Vermutung wurde mit der Herstellung des „*Diels*-Anhydro-osazons“ aus dem D-Psicose-phenylosazon erbracht. Alle für die Konstitutionsaufklärung des „*Diels*-Anhydro-osazons“ wichtigen Verbindungen wurden durch ein oder mehrere Derivate charakterisiert.

Im Zusammenhang mit der Konstitutionsermittlung des „*Diels*-Anhydro-osazons“ wurde das 5,6-Anhydro-D-fructose-phenylosotriazol hergestellt und einige seiner Umwandlungsprodukte untersucht.

Die genauere Untersuchung der Anhydrierung des Fructose-phenylosazons und einige Arbeiten über die katalytische Hydrierung des Fructose-phenylosotriazols, sowie über die Einwirkung von konz. Bromwasserstoffsäure auf das Fructose-triazol und die Oxydation der Anhydro-phenylosotriazole ergänzen die vorstehend beschriebene Konstitutionsaufklärung.

## **Lebenslauf**

Als Sohn des Emil Schreier, von Zürich, Mühledorf und Kyburg-Buchegg, Kanton Solothurn, und der Ida, geborene Alder, wurde ich am 12. März 1925 in Richterswil geboren.

Nach Beendigung der Primar-, Sekundar- und Oberrealschule in Zürich, dem Wohnort meiner Eltern, bestand ich 1944 die eidgenössische Maturitätsprüfung des Typus C. Im Herbst 1945 wurde ich in die Abteilung für Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule aufgenommen und erhielt nach einigen Unterbrüchen infolge Militärdienstes im Sommer 1949 das Diplom als Ingenieur-Chemiker. Seither war ich im Laboratorium für organische Chemie (Leitung Prof. Dr. L. Ruzicka) mit der Durchführung der vorliegenden Promotionsarbeit beschäftigt.

Dezember 1951.

*Emil Schreier*