

bildetes α -Menaphtyl- β -menaphtylamin (V) rascher weiter hydrogenolysiert als Di- α -menaphtylamin.

α -Menaphtyl-di- β -menaphtylamin (IV). 700 mg IV, 50 cm³ Alkohol + 20 cm³ Benzol, 500 mg Pd-C, 80 Std. Es wurden 280 mg IV zurückgewonnen. Die hydrierten 420 mg IV (0,96 mMol) hatten 39 cm³ H₂ aufgenommen (korr.; 1,8 Mol H₂ pro Mol IV). Dementsprechend wog der ölige Neutralteil 180 mg (1,27 mMol). Aus dem Basenteil wurden nach fraktionierter Kristallisation 80 mg (26%) Di- β -menaphtylamin (Smp. und Misch-Smp. 83–84°), 45 mg (16%) nicht ganz reines α -Menaphtyl- β -menaphtylamin (V) (Smp. 66–76°) und nach *Hinsberg*'scher Trennung 110 mg (37%) Tosyl- β -menaphtylamin (Smp. und Misch-Smp. 130–132°) gewonnen. — Möglicherweise wurde durch überwiegende α -Abspaltung mehr Di- β -menaphtylamin als V gebildet und ersteres rascher weiter hydrogenolysiert als V, wobei wiederum die α -Abspaltung überwog.

α -Menaphtyl- β -menaphtylamin (V). 900 mg V, 50 cm³ Alkohol, 250 mg Pd-C. Nach 60 Std. wurde vom Katalysator abgesaugt und mit 2 Tropfen konz. HNO₃ versetzt, worauf 280 mg Nitrat von V ausfielen; weitere 30 mg wurden als schwerer lösliches Hydrochlorid gewonnen. Also hatten 642 mg V (2,16 mMol) 41 cm³ H₂ (korr.; 0,85 Mol H₂ pro Mol V) aufgenommen. Der Basenteil lieferte nach fraktionierter Kristallisation der Hydrochloride ausser den erwähnten 30 mg V-HCl 170 mg (41%) schwerer lösliche Fraktion A, 70 mg (17%) leichter lösliche Fraktion C und 40 mg Mischfraktion B. Fraktion A gab nach Tsylieren und Umkristallisieren Tosyl- β -menaphtylamin (Smp. und Misch-Smp. 132°), Fraktion C Tosyl- α -menaphtylamin (Smp. und Misch-Smp. 155°).

Zusammenfassung.

Bei der konkurrierenden Hydrogenolyse von Aminen wird die α -Menaphtylgruppe etwas leichter abgespalten als die β -Menaphtylgruppe.

Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.

69. Zur Kenntnis der Zucker-osazone.

5. Mitteilung¹⁾.

Abbau von vier 3,6-Anhydro-hexose-phenylosotriazolen zu kristallisierten antipoden Dialdehydhydraten

von E. Schreier, G. Stöhr und E. Hardegger.

(25. I. 54.)

Unsere bisherigen Untersuchungen²⁾ klärten weitgehend die Zusammenhänge der Hexose-phenylosazone mit den daraus nach *O. Diels*³⁾ leicht herstellbaren 3,6-Anhydro-hexosazonen, bzw. ihren Umwandlungsprodukten, den 3,6-Anhydro-hexose-phenylosotriazolen.

Im Verlauf der Untersuchungen wurden sämtliche 3,6-Anhydro-d-hexose-phenylosotriazole sowie eine Verbindung der L-Reihe mit Tagatose-Konfiguration hergestellt. In allen von uns beschriebenen

¹⁾ 4. Mitt., *Helv.* **37**, 35 (1954).

²⁾ 1. Mitt., *Helv.* **35**, 232 (1952).

³⁾ *O. Diels & R. Meyer, A.* **519**, 157 (1935).

3,6-Anhydro-hexose-triazolen war auf Grund ihrer Herstellungsweise die Konfiguration der C-Atome 4 und 5 bekannt. Die Konfiguration des ätherartig gebundenen C-Atoms 3 konnte ebenfalls, wenn auch umständlicher, in allen 3,6-Anhydro-triazolen anhand eindeutiger Indizien aufgeklärt werden.

Es ist uns nun gelungen, in den 3,6-Anhydro-hexose-triazolen die Asymmetrie der C-Atome 4 und 5 vorübergehend aufzuheben und die Konfiguration der asymmetrischen C-Atome 3 der 3,6-Anhydro-triazole II, III, IV, VIII unmittelbar miteinander zu vergleichen. Aus den Vergleichen ergibt sich eine überzeugende Bestätigung unserer früheren Konfigurationsbestimmungen.

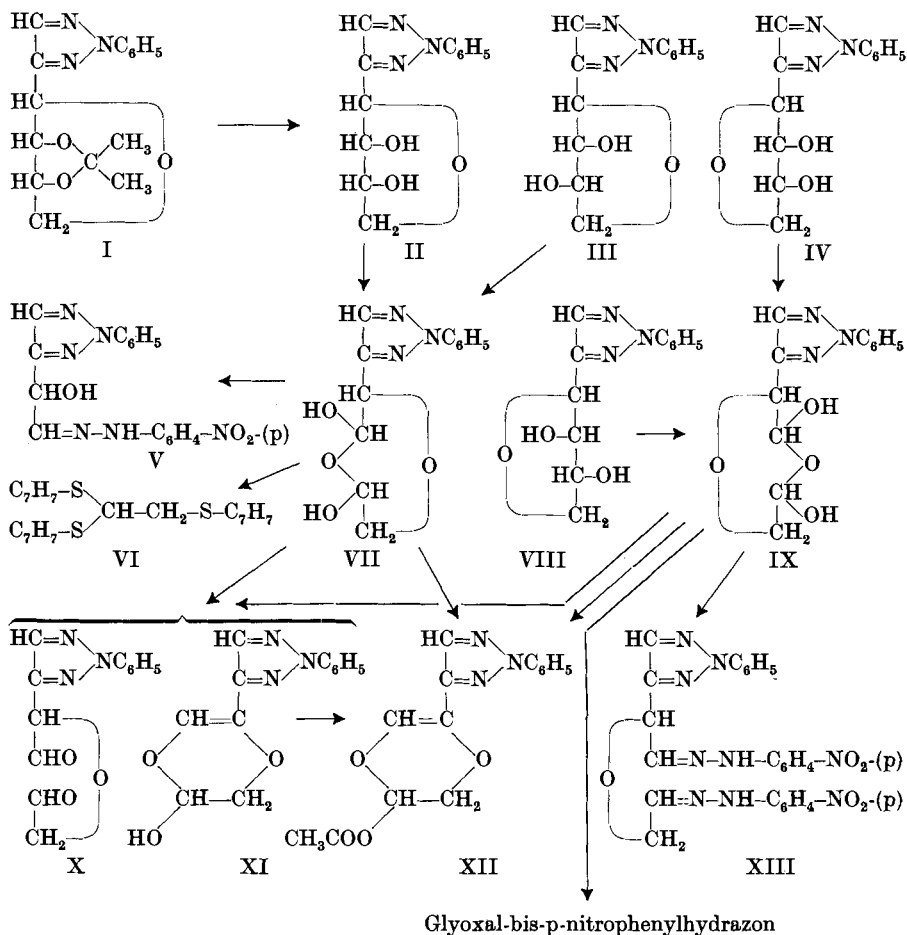
Die naheliegendste und wohl mildeste Reaktion zur Aufhebung der Asymmetrie von C-4 und C-5 der 3,6-Anhydro-hexose-phenylosotriazole ist die quantitativ verlaufende Glykolspaltung mit Perjodsäure¹⁾. Als Spaltprodukte sämtlicher, auch der drei noch unbekannten 3,6-Anhydro-L-hexose-phenylosotriazole sind Dialdehyde vom Typ X zu erwarten, die sich mit C-3 als einzigem asymmetrischem Kohlenstoffatom, je nach Konfiguration als identisch oder als optische Antipoden erweisen müssen. Es war zwar zu befürchten, dass Dialdehyde vom Typ X am asymmetrischen C-3, als Folge einer leicht eintretenden Enolisierung kaum eine stabile Konfiguration aufweisen, und dass aus demselben Grund in saurer Lösung leicht eine hydrolytische Spaltung der Ätherbrücke eintritt. Die letztere Möglichkeit wurde durch bereits vorliegende Beobachtungen über die Einwirkung von Perjodsäure auf die Anhydro-triazole II und IV ausgeschlossen²⁾. Wie sich später zeigen sollte, bleibt bei der milden Oxydation der 3,6-Anhydro-triazole II, III, IV, VIII mit Perjodsäure und schonender Aufarbeitung der Oxydationsprodukte auch die Konfiguration am asymmetrischen C-Atom 3 erhalten. Wir bedienten uns dabei einer für die Isolierung wasserlöslicher Oxydationsprodukte hervorragend geeigneten, aber wenig gebräuchlichen Methode, nach der die nach vollendeter Oxydation vorhandene Jod- bzw. Perjodsäure mit wässriger Jodwasserstoffsäure zerstört wird³⁾. Es gelang auf diese Weise leicht, die Oxydationslösungen auf pH 4—5 zu bringen. Das ausgeschiedene Jod konnte ohne Verlust an organischer Substanz durch Filtration und Einengen der Lösungen im Vakuum quantitativ entfernt werden. Beim weiteren Einengen der klaren, vollständig farblosen, wässrigen Lösungen, die ausser dem Oxydationsprodukt keine Fremdkörper mehr enthielten, schieden sich in wechselnden Mengen gut ausgebildete Kristalle aus, die sich als optisch aktive Monohydrate (VII und IX) der erwarteten Dialdehyde erwiesen. Die empfindlichen Präparate

¹⁾ Vgl. z.B. *E. L. Jackson*, Periodic Acid Oxidation, *Org. React.* II, 341 (1944).

²⁾ Vgl. *E. Hardegger & E. Schreier*, *Helv.* 35, 232 (1952).

³⁾ Vgl. *H. O. L. Fischer & G. Dangschat*, *Helv.* 17, 1196 (1934).

konnten, wenn auch mit beträchtlichen Verlusten, durch Umkristallisieren aus Aceton-Petroläther gereinigt werden.



Mit der Isolierung von VII und IX ist es unseres Wissens zum erstenmal gelungen, aus Zuckerderivaten mittels der Glykolspaltung zugängliche Dialdehyde, in Form ihrer Hydrate, kristallisiert und analysenrein¹⁾ herzustellen.

Aus 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosotriazol (II) und aus 3,6-Anhydro-L-tagatose-phenylosotriazol (III) wurden identische, bei 106 bis 107° schmelzende, positiv drehende Dialdehyd-hydrate (VII) erhalten, denen nach der Bezeichnungsweise von *R. S. Cahn & C. K. In-*

¹⁾ Ein von *N. G. Brink & K. Folkers*, *Am. Soc.* **74**, 2856 (1952), beschriebenes, durch Oxydation eines Abbauproduktes von Vitamin B₁₂ hergestelltes, kristallisiertes „Dialdehydpikrat“ konnte nicht in analysenreiner Form gewonnen werden.

gold¹⁾ am C-Atom 3 L-Konfiguration zukommt. 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosotriazol (IV) und 3,6-Anhydro-D-tagatose-phenylosotriazol (VIII) führten zum negativ drehenden Dialdehyd-hydrat IX mit D-Konfiguration¹⁾ am C-3, welches das Spiegelbild zu VII darstellt.

Die Formulierung der antipoden Dialdehyd-hydrate VII und IX als Derivate des 2,6-Dioxy-1,4-dioxans erfolgte anhand ihrer identischen IR.-Spektren, welche im Gebiet von 5,75 bis 6 μ keine Aldehyd-CO-Bande, wohl aber die Halbacetal-Gruppen zuzuschreibende Absorption im Intervall von 8,9 bis 10 μ aufweisen.

Die optische Aktivität der Dialdehyd-hydrate VII und IX, welche je 3 asymmetrische C-Atome enthalten, geht genetisch allein auf die Asymmetrie des ätherartig gebundenen C-Atoms 3 zurück. Bemerkenswerterweise wurde von den je 4 diastereomeren Dioxy-dioxanen mit D- bzw. L-Konfiguration an C-3 stets nur eine Form kristallisiert erhalten. Ob VII und IX mutarotieren und die gefundenen spezifischen Drehungen von +12° für VII und von –12° für IX Gleichgewichtswerte darstellen, ist für die vergleichende Konfigurationsbestimmung an C-3 belanglos und wurde nicht genauer untersucht.

Die Umsetzung des negativ drehenden Dialdehyd-hydrats IX mit p-Nitrophenylhydrazin in Alkohol führte unter Erhaltung der optischen Aktivität zu einem positiv drehenden bis-p-Nitrophenylhydrazon XIII, vom Smp. 205–207°, welches sich auf Grund der CHN-Bestimmungen vom wasserfreien Dialdehyd (Typ X) herleitet. Aus einem Ansatz mit dem positiv drehenden Dialdehyd VII konnte nur ein offenbar schwerer lösliches Produkt vom Smp. 203–204° isoliert werden, welches nach den Verbrennungswerten das Mono-hydrazon V darstellt. In der Mischprobe zeigen V und XIII eine deutliche Schmelzpunktserniedrigung; das zu Vergleichszwecken hergestellte p-Nitrophenylhydrazon des N-Phenyl-formyltriazols schmolz bei 258–260°. Wurde die Umsetzung des Dialdehyd-hydrats IX mit p-Nitrophenylhydrazin in verd. Essigsäure vorgenommen, so erhielt man ein Gemisch schwer löslicher Reaktionsprodukte, von denen allein das dem Glykolaldehyd entsprechende Spaltstück, das bereits bekannte Glyoxal-bis-p-nitrophenylhydrazon, in reiner Form isoliert werden konnte.

Die Mercaptanalyse amorpher Dialdehyd-Präparate führte zu einem schön kristallisierten, bei 103–104° scharf schmelzenden Präparat, dem trotz den etwas ausserhalb der Fehlergrenzen liegenden CHS-Werten sehr wahrscheinlich die Konstitution des Glykolaldehyd-Derivats VI zukommt. Daneben entstanden in grösserer Menge chromatographisch reine, nicht destillierbare Öle, die neben Schwefel auch Stickstoff enthielten, die nicht charakterisiert und auch nach Entschwefelung mit *Raney*-Nickel nicht identifiziert werden konnten.

¹⁾ Soc. 1951, 612.

Erhitzte man die Dialdehyd-hydrate VII und IX im Hochvakuum, so erfolgte Wasserabspaltung zum Teil unter Polymerisation; nur etwa 30—50 % der eingesetzten Substanzen destillierten bei 140 bis 145°. Nochmalige Destillation im Hochvakuum führte in etwa gleichem Ausmass zu erneuter Polymerisation. Für die wasserklaren, hochviscosen Destillate, welche *Fehling'sche* und ammoniakalische Silberlösung reduzierten, kommt die Dicarboxyl-Formel X oder die Struktur des Oxy-1,4-dioxens XI in Betracht. Das Reduktionsvermögen schliesst das Vorliegen eines Lacton-Ringes aus, der bei der Destillation durch intramolekulare *Tischtschenko*-Reaktion entstehen könnte.

Zugunsten der Enol-halbacetal-Formel XI der wasserfreien Dialdehyde spricht die Einwirkung von Acetanhydrid-Pyridin auf die Destillate von VII und IX. Man erhält dabei, ebenso wie aus den Dialdehyd-hydraten VII und IX, ein kristallisiertes, optisch inaktives Acetyl-Derivat vom Smp. 123°, dessen Bruttoformel $C_{14}H_{13}O_4N_3$ durch Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung gesichert ist. Das Präparat enthält nach *Kuhn-Roth-Wiesenberger* eine Acetylgruppe und dementsprechend nach *Kuhn-Roth* ein C-Methyl; es zeigt im IR. die für Enoläther charakteristische Absorption bei 8,7 μ und die Anwesenheit einer Ester-Gruppe in Form einer Bande bei 5,75 μ . Die für das Acetyl-Derivat aufgestellte Konstitutionsformel XII ist damit weitgehend gesichert und die Umwandlung des Enol-halbacetals XI in das Acetoxy-dioxen XII plausibel erklärt.

Wir danken der *Rockefeller Foundation* in New York für die Unterstützung dieser Arbeit. *E. Schreier* dankt für ein Stipendium aus dem *Schweizerischen Nationalfonds*.

Experimenteller Teil¹⁾.

3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosotriazol (II aus I). 50 mg 3,6-Anhydro-4,5-isopropyliden-D-psicose-phenylosotriazol (I) wurden in 5 cm³ Methanol gelöst und nach Zugabe von 0,5 cm³ 1-n. HCl 1 Std. am Rückfluss gekocht. Nach Entfernen der flüchtigen Anteile wurde der Rückstand im Hochvakuum bei 120—125° destilliert. Das kristallisierte, bei 88—89° schmelzende Destillat gab in der Mischprobe mit Anhydro-psicose-triazol II anderer Herkunft keine Smp.-Erniedrigung.

4,170 mg Subst. gaben 8,905 mg CO₂ und 1,955 mg H₂O
 $C_{12}H_{13}O_3N_3$ Ber. C 58,29 H 5,30% Gef. C 58,28 H 5,25%
 $[\alpha]_D = -44^\circ$ (c = 0,5 in Chloroform)

L-(+)-Triazol-dialdehyd-hydrat²⁾ VII aus 3,6-Anhydro-D-psicose-triazol II³⁾. Zur Suspension von 2,63 g (= 10,6 Millimol) 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosotriazol (II) in 260 cm³ Wasser wurden 40 cm³ 0,51-m. Perjodsäure (entspr. 20,4 Millimol HJO₄) gegeben und die Mischung 16 Std. bei 20° geschüttelt. Vorübergehend entstand eine klare, farblose Lösung; dann schieden sich weisse Kristalle aus, die abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurden. Das Präparat (740 mg) schmolz bei 104—105°.

¹⁾ Alle Smp. sind korrigiert.

²⁾ Die Zuordnung des (+)-Dialdehyds VII zur L-Reihe erfolgt nach *R. S. Cahn & C. K. Ingold, Soc. 1951, 612*.

³⁾ Mitbearbeitet von *Sissel Rosengren*.

Durch wiederholte Kristallisation aus Aceton-Petroläther konnten daraus 130 mg reines L-(+)-Dialdehyd-hydrat VII vom Smp. 106–107° gewonnen werden. Das Präparat reduzierte *Fehling'sche* Lösung in der Wärme.

Zur Analyse wurde das Dialdehyd-hydrat VII 24 Std. im Hochvakuum bei 20° getrocknet.

3,759 mg Subst. gaben 7,555 mg CO₂ und 1,674 mg H₂O
3,002 mg Subst. gaben 0,441 cm³ N₂ (24°; 720 mm)

1,347 mg Subst. gaben in 21,510 mg Bornylbromid vom Smp. 93° und der molaren Smp.-Erniedrigung von 64,3° gelöst, eine Smp.-Erniedrigung von 1,5°.

C₁₂H₁₃O₄N₃ Ber. C 54,75 H 4,98 N 15,96% Mol.-Gew. 263
Gef. „ 54,85 „ 4,98 „ 16,00% „ 268
[α]_D = +12° (c = 0,75 in Methanol)

Die oben erwähnte filtrierte wässrige Lösung verbrauchte zur Neutralisation die berechnete Menge, d. h. 29,6 g (d. h. 17,4 cm³, entspr. 120 Millimol) 52-proz. Jodwasserstoffsäure. Das ausgeschiedene Jod wurde durch Filtration und Eindampfen des Filtrats im Vakuum bei maximal 40° entfernt. Die wasserklare Lösung wurde weiter im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand, ein fast farbloses Öl (2,21 g), konnte nicht kristallisiert werden.

p-Nitrophenylhydrazon V aus L-(+)-Dialdehyd-hydrat VII. 100 mg L-(+)-Dialdehyd-hydrat VII und 135 mg p-Nitrophenylhydrazin wurden in 12 cm³ Alkohol 30 Min. am Rückfluss gekocht, wobei sich ein gelb-oranger Niederschlag vom Smp. 175–178° ausschied. Das mehrmals aus Pyridin-Wasser umkristallisierte Präparat schmolz bei 203–204°.

Das Analysenpräparat wurde 48 Std. bei 70° im Hochvakuum getrocknet.

3,740 mg Subst. gaben 7,767 mg CO₂ und 1,416 mg H₂O
C₁₆H₁₄O₃N₆ Ber. C 56,80 H 4,17% Gef. C 56,67 H 4,24%

Das zu Vergleichszwecken hergestellte p-Nitrophenylhydrazon des Phenyl-formyl-triazols schmolz bei 258–260°. Das Präparat wurde zur Analyse 48 Std. bei 70° im Hochvakuum getrocknet.

3,754 mg Subst. gaben 8,038 mg CO₂ und 1,305 mg H₂O
2,704 mg Subst. gaben 0,673 cm³ N₂ (26°; 723 mm)
C₁₅H₁₂O₂N₆ Ber. C 58,43 H 3,92 N 27,26%
Gef. „ 58,44 „ 3,89 „ 27,03%

Mercaptanolyse des L-(+)-Dialdehyd-hydrats (VI aus VII). 1,0 g L-(+)-Dialdehyd-hydrat wurden mit 50 cm³ Dioxan-HCl (bei 20° gesättigt) und 3 cm³ Benzylmercaptan 40 Std. unter zeitweisem Umschütteln bei 20° gehalten. Die homogene Lösung wurde im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wog 3,1 g; davon wurden 2,3 g an 50 g Aluminiumoxyd der Aktivität II chromatographiert. Die Petroläther-Eluate wogen 400 mg und erwiesen sich als fast reines Benzyldisulfid. Aus den teilweise kristallisierten Benzol-Eluaten (1260 mg) konnten durch Umkristallisieren aus Benzol-Methanol und Destillation im Hochvakuum bei 150° 160 mg Kristalle vom Smp. 103–104° isoliert werden.

Die aus Alkohol umkristallisierten Analysenpräparate von VI (Smp. 103–104°) wurden 48 Std. bei 50° im Hochvakuum getrocknet und zum Teil nochmals im Hochvakuum destilliert.

3,782; 3,742; 4,140 mg Subst. gaben 9,630; 9,474; 10,458 mg CO₂ und 1,877; 1,968; 2,214 mg H₂O

2,672 mg Subst. gaben 1,847 mg SO₄

C₂₃H₂₄S₃ Ber. C 69,65 H 6,10 S 24,25%
Gef. „ 69,49; 69,09; 68,94 „ 5,55; 5,89; 5,98 „ 23,07%

Rac. Acetoxy-dioxen XII aus L-(+)-Dialdehyd-hydrat VII. 200 mg L-(+)-Dialdehyd-hydrat VII wurden in 3 cm³ Pyridin gelöst und nach Zugabe von 3 cm³ Acetanhydrid 62 Std. bei 20° gehalten. Im Hochvakuum wurden die leicht flüchtigen Anteile unter gelinder Erwärmung entfernt und der Rückstand bei 125–130° destilliert. Das Destillat schmolz nach dem Umkristallisieren aus Aceton-Petroläther bei 122–123°. Das Analysenpräparat wurde 24 Std. bei 20° und 24 Std. bei 50° im Hochvakuum getrocknet.

3,588; 3,759 mg Subst. gaben 7,706; 8,056 mg CO₂ und 1,470; 1,579 mg H₂O

2,970 mg Subst. gaben 0,401 cm³ N₂ (24°; 720 mm)

6,145 mg Subst. verbrauchten nach *Kuhn-Roth* 2,299 cm³ 0,01-n. KOH

5,572 mg Subst. verbrauchten nach *Wiesenberger* 1,943 cm³ 0,01-n. KOH

C₁₄H₁₃O₄N₃ Ber. C 58,53 H 4,56 N 14,63 (C)-CH₃ 5,23 CH₃CO 14,98%
Gef. „ 58,61; 58,49 „ 4,59; 4,70 „ 14,70 „ 5,62 „ 15,01%

1,746 mg Subst. gaben, in 21,946 mg Bornylbromid vom Smp. 93,9° und der molaren Depression von 64,3° gelöst, eine Smp.-Erniedrigung von 1,7°.

C₁₄H₁₃O₄N₃ Ber. Mol.-Gew. 287; Gef. Mol.-Gew. 301

[α]_D = 0° (c = 0,13 in Chloroform)

Dialdehyd X bzw. XI aus L-(+)-Dialdehyd-hydrat VII. 35 mg krist. L-(+)-Dialdehyd-hydrat VII, Smp. 106–107°, wurden im Hochvakuum bei 140–145° destilliert. Das farblose, hochviskose Destillat wurde analysiert.

3,620 mg Subst. gaben 7,761 mg CO₂ und 1,395 mg H₂O

3,260 mg Subst. gaben 0,512 cm³ N₂ (23°; 722 mm)

C₁₂H₁₁O₃N₃ Ber. C 58,77 H 4,52 N 17,14%
Gef. „ 58,50 „ 4,31 „ 17,21%

Rac. Acetoxy-dioxen XII aus Dialdehyd X bzw. XI. 86 mg frisch destillierter Dialdehyd X bzw. XI wurden in 1 cm³ Pyridin gelöst und mit 1 cm³ Acetanhydrid versetzt 26 Std. bei 20° gehalten. Das im Hochvakuum destillierte, teilweise kristallisierte Präparat (70 mg) wurde auf der Tonplatte mit wenig Aceton von anhaftendem Öl befreit. Die Kristalle (52 mg) schmolzen nach erneuter Destillation im Hochvakuum (125–130°) scharf bei 121–122°. Misch-Smp. mit Acetoxy-dioxen XII aus D-(+)-Dialdehyd-hydrat VII ohne Erniedrigung.

3,760 mg Subst. gaben 8,082 mg CO₂ und 1,562 mg H₂O

3,295 mg Subst. gaben 0,451 cm³ N₂ (25°; 714 mm)

C₁₄H₁₃O₄N₃ Ber. C 58,53 H 4,56 N 14,63%
Gef. „ 58,66 „ 4,65 „ 14,73%

[α]_D = 0° (c = 0,2 in Chloroform)

D-(-)-Triazol-dialdehyd-hydrat IX aus 3,6-Anhydro-D-fructose-triazol IV. Zur Suspension von 1,06 g (entspr. 4 Millimol) 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylisotriazol-halbhydrat¹⁾ in 100 cm³ Wasser wurden 7,5 cm³ (entspr. 4,4 Millimol) 0,6-m. Perjodsäure zugefügt. Die Mischung wurde unter titrimetrischer Verfolgung des Oxydationsverlaufs²⁾ bei 20° geschüttelt. Das Triazol ging bald in Lösung; nach 8 Std. war die Oxydation beendet. Die klare Lösung wurde mit 5 g 52-proz. HJ auf ca. pH 4 neutralisiert, vom ausgeschiedenen Jod durch Filtration und Destillation im Vakuum bei maximal 40° befreit und auf 1/10 des ursprünglichen Volumens eingeeengt. Das D-(-)-Dialdehyd-hydrat IX schied sich dabei in kleinen weissen Kristallen aus, die abfiltriert und im Hochvakuum bei 20° getrocknet wurden. Das Präparat (815 mg) schmolz bei 107–108° und nach dem Umkristallisieren aus Aceton-Petroläther bei 106–107° (380 mg Subst.). Misch-Smp. mit L-(+)-Dialdehyd-hydrat VII: 101–102°. Beim weiteren Eindampfen der wässrigen Lösung blieben 210 mg gelbliches Harz als Rückstand.

¹⁾ E. Hardegger & E. Schreier, *Helv.* **35**, 623 (1952).

²⁾ Siehe unten.

Zur Analyse wurde das D-(–)-Dialdehyd-hydrat IX 24 Std. im Hochvakuum bei 20° getrocknet.

3,798 mg Subst. gaben 7,610 mg CO₂ und 1,710 mg H₂O

2,824 mg Subst. gaben 0,411 cm³ N₂ (24°, 727 mm)

C₁₂H₁₃O₄N₃ Ber. C 54,75 H 4,98 N 15,96%

Gef. „ 54,68 „ 5,04 „ 15,99%

[α]_D = –12,2° (c = 1,27 in Methanol) nach 5 Min.

= –10,1° nach 1 Std., –10,5° nach 18 bzw. 42 Std.;

= –8,1° (c = 0,8 in Dioxan).

Titration des Oxydationsverlaufs: 2 cm³ der klaren Oxydations-Lösung wurden mit 10 cm³ gesättigter KHCO₃-Lösung und dann mit 2 cm³ ca. 1-n. NaJ versetzt. Das ausgeschiedene Jod wurde mit 0,1-n. Arsenit unter Zusatz von Stärke titriert.

2 cm³ Oxydationslösung verbrauchten zu Beginn der Oxydation 1,65 cm³ 0,1-n. As₂O₃ (ber. 1,65 cm³).

2 cm³ Oxydationslösung verbrauchten nach beendeter Oxydation 0,15 cm³ 0,1-n. As₂O₃ (ber. 0,15 cm³).

Glyoxal-p-nitrophenylosazon aus D-(–)-Dialdehyd-hydrat IX. 300 mg D-(+)-Dialdehyd-hydrat IX wurden in 2 cm³ Eisessig gelöst und die Lösung tropfenweise bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Die Mischung wurde 2 Std. auf 100° erwärmt und dann mit einer heissen, gesättigten, alkoholischen Lösung von 400 mg p-Nitrophenylhydrazin versetzt. Das rote Glyoxal-osazon fiel sofort aus. Das aus Pyridin umkristallisierte Präparat (355 mg) schmolz bei 287–290° (Zers.); Misch-Smp. mit Glyoxal-p-nitrophenylosazon (Smp. 293–296°, Zers.) anderer Herkunft ohne Erniedrigung.

Das Analysenpräparat wurde 24 Std. bei 80° im Hochvakuum getrocknet.

3,750; 3,690 mg Subst. gaben 7,008; 6,927 mg CO₂ und 1,175; 1,223 mg H₂O
2,347; 2,022 mg Subst. gaben 0,548 cm³ N₂ (25°; 732 mm); 0,471 cm³ N₂ (22°; 721 mm)

C₁₄H₁₂O₄N₆ Ber. C 51,22 H 3,68 N 25,60%

Gef. „ 51,01; 51,23 „ 3,50; 3,71 „ 25,75; 25,57%

Rac. Acetoxy-dioxen XII aus D-(–)-Dialdehyd-hydrat IX. 132 mg D-(–)-Dialdehyd-hydrat IX wurden, wie beim L-(+)-Dialdehyd-hydrat VII beschrieben, acetyliert. Das bei 119–120° schmelzende Acetyl-Derivat (40 mg) erwies sich in der Mischprobe mit rac. Acetoxy-dioxen XII identisch.

3,686 mg Subst. gaben 7,921 mg CO₂ und 1,511 mg H₂O

2,630 mg Subst. gaben 0,356 cm³ N₂ (24°; 716 mm)

C₁₄H₁₃O₄N₃ Ber. C 58,53 H 4,56 N 14,63%

Gef. „ 58,64 „ 4,59 „ 14,66%

[α]_D = 0° (c = 0,23 in Chloroform)

D-(–)-Dialdehyd-hydrat IX aus 3,6-Anhydro-D-tagatose-triazol (VIII). Die Oxydation von 988 mg Anhydro-D-tagatose-triazol VIII wurde wie beim Anhydro-D-fructose-triazol durchgeführt und war nach 6 Std. beendet. Das krist. D-(–)-Dialdehyd-hydrat IX wog 754 mg und schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 105–106°; Misch-Smp. mit dem vorstehend beschriebenen, aus Anhydro-D-fructose-triazol hergestellten D-(–)-Dialdehyd-hydrat IX ohne Erniedrigung, Misch-Smp. mit L-(+)-Dialdehyd-hydrat VII 101–102°.

Das Analysenpräparat wurde 24 Std. im Hochvakuum bei 20° getrocknet.

3,738 mg Subst. gaben 7,497 mg CO₂ und 1,653 mg H₂O

3,080 mg Subst. gaben 0,450 cm³ N₂ (24°; 719 mm)

C₁₂H₁₃O₄N₃ Ber. C 54,75 H 4,98 N 15,96%

Gef. „ 54,73 „ 4,95 „ 15,88%

[α]_D = –9° (c = 1 in Methanol)

Acetylierung. Die wie oben beschriebene Acetylierung des aus Anhydro-D-tagatose-triazol VIII hergestellten D-(–)-Dialdehyd-hydrats IX führte zum Acetoxy-dioxen XII, das sich in der Mischprobe mit den früher hergestellten Präparaten als identisch erwies.

Das im Hochvakuum bei 110–115° sublimierte Analysenpräparat schmolz bei 120–122°.

3,762 mg Subst. gaben 8,046 mg CO₂ und 1,565 mg H₂O

2,814 mg Subst. gaben 0,382 cm³ N₂ (24°; 717 mm)

C₁₄H₁₃O₄N₃ Ber. C 58,53 H 4,56 N 14,63%

Gef. „ 58,36 „ 4,66 „ 14,72%

[α]_D = 0° (c = 0,2 in Chloroform)

Destillation des D-(–)-Dialdehyd-hydrats IX im Hochvakuum bei 140° erfolgte wie jene des L-(+)-Dialdehyd-hydrats VII unter Wasserabspaltung.

3,630 mg Subst. gaben 7,792 mg CO₂ und 1,490 mg H₂O

3,250 mg Subst. gaben 0,509 cm³ N₂ (23°; 721 mm)

C₁₂H₁₁O₃N₃ Ber. C 58,77 H 4,52 N 17,14%

Gef. „ 58,57 „ 4,59 „ 17,13%

Bis-p-nitrophenylhydrazon XIII aus D-(–)-Dialdehyd-hydrat IX. 60 mg D-(–)-Dialdehyd-hydrat IX vom Smp. 106–107° und 77 mg p-Nitrophenylhydrazin wurden in 5 cm³ Alkohol gelöst. Die Lösung wurde auf dem Wasserbad auf ca. 3 cm³ eingengt. Beim Stehen schied sich ein amorphes, orange gefärbtes Produkt aus, das abfiltriert und mehrmals mit Alkohol aufgeköcht wurde. Aus dem eingegangenen alkoholischen Filtrat schieden sich nach einer Woche orange Nadelchen aus.

Das bei 205–207° schmelzende Analysenpräparat wurde 48 Std. bei 70° im Hochvakuum getrocknet.

3,676 mg Subst. gaben 7,546 mg CO₂ und 1,322 mg H₂O

2,073 mg Subst. gaben 0,455 cm³ N₂ (24°; 734 mm)

C₂₄H₂₁O₅N₉ Ber. C 55,92 H 4,11 N 24,46%

Gef. „ 56,02 „ 4,02 „ 24,36%

[α]_D liegt zwischen +48° und +96° (c = 0,31 in Pyridin).

Die Mischprobe von Bis-hydrazon XIII (Smp. 205–207°) mit Hydrazon V (Smp. 203–204°) schmolz bei 193–198°.

L-(+)-Dialdehyd-hydrat VII aus 3,6-Anhydro-L-tagatose-triazol (III). Die Oxydation mit Perjodsäure wurde, wie vorstehend beschrieben, durchgeführt und war nach 6 Std. beendet. Das bei 105–106° schmelzende Oxydationsprodukt gab in der Mischprobe mit L-(+)-Dialdehyd-hydrat VII aus Anhydro-D-psicose-triazol II keine und mit D-(–)-Dialdehyd-hydrat IX eine Smp.-Erniedrigung von 4–5°.

Das Analysenpräparat wurde 24 Std. bei 20° im Hochvakuum getrocknet.

3,598 mg Subst. gaben 7,182 mg CO₂ und 1,610 mg H₂O

3,054 mg Subst. gaben 0,450 cm³ N₂ (24°; 720 mm)

C₁₂H₁₃O₄N₃ Ber. C 54,75 H 4,98 N 15,96%

Gef. „ 54,47 „ 5,01 „ 16,05%

[α]_D = +12° (c = 0,7 in Methanol)

+10° (c = 1 in Dioxan)

Acetylierung des L-(+)-Dialdehyd-hydrats aus Anhydro-L-tagatose-triazol III führte wie die Acetylierung des aus Anhydro-psicose-triazol II hergestellten L-(+)-Dialdehyd-hydrats zu dem bei 121–122° schmelzenden Acetoxy-dioxen XII. In der Mischprobe gaben die beiden Präparate und auch das Acetoxy-dioxen aus dem D-Dialdehyd-hydrat IX keine Smp.-Erniedrigung.

Das Analysenpräparat wurde bei 100–105° im Hochvakuum sublimiert.

3,759 mg Subst. gaben 8,015 mg CO₂ und 1,415 mg H₂O

2,373 mg Subst. gaben 0,320 cm³ N₂ (24°; 715 mm)

C₁₄H₁₃O₄N₃ Ber. C 58,53 H 4,56 N 14,63%

Gef. „ 58,19 „ 4,21 „ 14,58%

[α]_D = 0° (c = 0,2 in Chloroform)

Destillation des L-(+)-Dialdehyd-hydrats aus Anhydro-L-tagatose-triazol III bei 140–150° im Hochvakuum verlief unter Wasserabspaltung.

3,504 mg Subst. gaben 7,507 mg CO₂ und 1,397 mg H₂O

2,907 mg Subst. gaben 0,460 cm³ N₂ (22°; 718 mm)

C₁₂H₁₁O₃N₃ Ber. C 58,77 H 4,52 N 17,14%

Gef. „ 58,47 „ 4,46 „ 17,30%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung W. Manser) ausgeführt. Die IR.-Spektren wurden von Hrn. A. Hübscher auf einem Baird-Spektrographen aufgenommen. Bei der Interpretation der Spektren war uns Hr. Prof. Hs. H. Günthard behilflich.

Zusammenfassung.

Vier 3,6-Anhydro-hexose-phenylosotriazole, die aus *Diels*'schen Anhydro-hexose-phenylosazonen zugänglich sind, wurden mit Perjodsäure oxydiert. Als Oxydationsprodukte wurden optisch aktive Dialdehyd-hydrate in antipoden Formen und in kristallisiertem Zustand isoliert. Die Dialdehyd-hydrate, deren Konstitution durch Derivate und Abbauprodukte gesichert wurde, ermöglichten auf einfachstem Wege eine konfigurative Verknüpfung des asymmetrischen C-Atoms 3 der 3,6-Anhydro-triazole und bestätigten unsere früheren Konfigurationsbestimmungen. Acetylierung der Dialdehyd-hydrate führte unter Aufhebung der Asymmetrie ohne Verlust von C-Atomen zu einem für sämtliche 3,6-Anhydro-hexose-phenyloso-triazole gemeinsamen Monoacetyl-Derivat, für welches eine Acetoxy-1,4-dioxen-Struktur weitgehend bewiesen wurde.

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

70. Zur Kenntnis der natürlichen Konvektion bei der Elektrolyse: Interferometrische Untersuchungen der Diffusionsschicht I

von N. Ibl, Y. Barrada und G. Trümpler.

(25. I. 54.)

A. Einleitung.

In der heterogenen Kinetik spielen die Transportvorgänge eine wichtige Rolle, da sie vielfach die Geschwindigkeit des Stoffaustauschs zwischen den Phasen bestimmen¹⁾. Dies gilt auch für den speziellen Fall der Elektrodenkinetik. Bei gegebener Stromdichte bestimmen in der Regel die Transportvorgänge die Konzentration der reagierenden Ionen in unmittelbarer Nähe der Elektrode. Diese Konzentration ist ihrerseits in verschiedener Hinsicht eine für den Ablauf des Elektroden-

¹⁾ Vgl. z. B. die zusammenfassende Darstellung von *Bircumshaw & Riddiford* (Quart. Rev. (London) 6, 157 (1952)).