

## 280. Erich Lehmann und Fritz Eisenhuth: Untersuchungen an Kiefernborke (II).

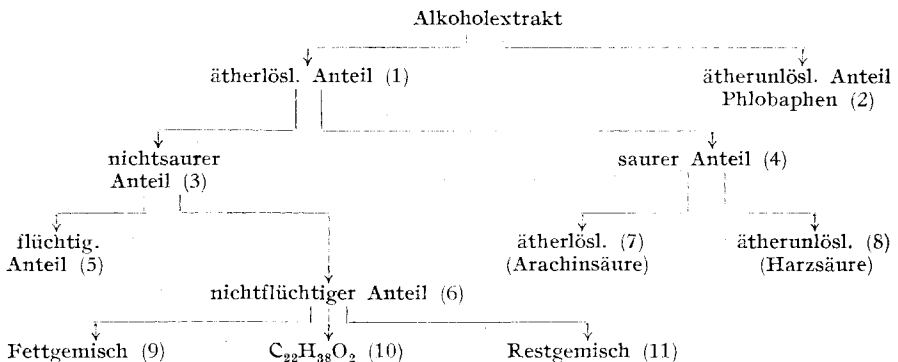
[Aus d. Chem. Institut d. Landwirtschaftl. Fakultät d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 28. Juli 1939.)

In der I. Mittel.<sup>1)</sup> war über die Isolierung der Gerüstsubstanz der Kiefernborke berichtet worden. Die folgenden Darlegungen bringen die bisherigen Ergebnisse über die Aufarbeitung des mit Alkohol extrahierbaren Fett-Harz-Anteils der Kiefernborke. Die Untersuchungen darüber sind zwar noch keineswegs abgeschlossen, doch nötigt uns die kürzlich erschienene Veröffentlichung von Friese<sup>2)</sup>, auf die weiter unten eingegangen werden wird, das von uns vorläufig Erreichte bekanntzugeben.

Die Kiefernborke wurde von uns außer mit Äthanol auch mit anderen Lösungsmitteln wie Petroläther, Äther, Benzol, Aceton, Chloroform, Essigester und Methanol extrahiert, wobei sich ergab, daß Äthanol und Methanol die größten Ausbeuten, aber auch die am stärksten gefärbten Produkte brachten. Die Höhe des Ertrages war jedoch nicht allein dafür maßgebend, daß vorzugsweise Äthanol als Lösungsmittel angewandt wurde, vielmehr hauptsächlich die Tatsache, daß Äthanol am meisten Gerbstoffrot (Phlobaphen) herauszog, das auf diese Weise in ursprünglicher Form erhältlich war, was auf dem Wege des Aufschlusses mit Alkali oder Sulfit nicht möglich ist. Dazu kam als günstiger Umstand, daß sich das Gerbstoffrot von dem Fett-Harz-Gemisch ziemlich leicht wieder abtrennen ließ.

Unser Vorgehen sei an Hand des beigefügten Planes erläutert. Dabei sind wir bewußt von dem in der Fettanalyse gebräuchlichen Schema abgewichen, weil unsere Methode im vorliegenden Falle gewisse Vorteile bot.



Der Extraktionsrückstand wurde durch Behandeln mit Äther in einen ätherlöslichen (1) und einen ätherunlöslichen (2) Anteil zerlegt. Das Ätherunlösliche (2), etwa 38% des Rohextraktes, ein Stoff von der Farbe und äußeren Beschaffenheit wie Kakaopulver, ist als alkohollösliches Phlobaphen anzusprechen. Die Analyse ergab eine Grundzusammensetzung von 55.80% C und 5.39% H, dazu einen Methoxygehalt von 3.4%. Nach dem Umlösen aus Soda und weiterer Reinigung wurde folgende Zusammensetzung gefunden:

<sup>1)</sup> B. 72, 1003 [1939].

<sup>2)</sup> B. 72, 1226 [1939].

57.50% C, 5.23% H, Methoxyl 2.4%. Die Zusammensetzung nähert sich der Formel  $(C_2H_2O)_x$ . Auf Grund des Methoxygehaltes errechnet sich ein Mindestmolekulargewicht von 1220. Demnach könnte es sich um das Methoxylderivat einer Verbindung  $(C_{60}H_{60}O_{30})_x$  von saurem Charakter handeln, das 57.46% C und 4.90% H verlangt. Da das Phlobaphen nach der herrschenden Auffassung ein Umwandlungsprodukt des Catechins,  $C_{15}H_{14}O_6$ , ist, könnte die erhaltene Verbindung als Kondensationsprodukt eines Catechin-derivates aufgefaßt werden, das um ein Mol. Wasser und ein Atom Sauerstoff reicher sein müßte als das Catechin selbst. Weitere Untersuchungen über diesen Stoff sind im Gange.

Der ätherlösliche Anteil (1) des Alkoholextraktes wurde durch Schütteln mit Sodalösung in einen nichtsauren (3) und einen sauren Anteil (4) getrennt. Dieser (4) wurde zuerst verarbeitet. Er ließ sich wiederum in einen ätherlöslichen (7) und einen ätherunlöslichen (8) Anteil scheiden. Der ätherlösliche ergab nach der Reinigung neben löslichen Harzsäuren Arachinsäure,  $C_{20}H_{40}O_2$ , und machte mengenmäßig 16—17% des Rohextraktes aus. Die Arachinsäure ist wahrscheinlich nicht die einzige freie Fettsäure unter den fettähnlichen Inhaltsstoffen der Borke, doch überwiegt sie alle übrigen bei weitem. Es bliebe zu untersuchen, welche anderen Säuren noch in den Mutterlaugen der Arachinsäure vorhanden sind; mit Wasserdampf flüchtige Säuren waren nicht dabei.

Der ätherunlösliche, saure Anteil (8), eine bräunliche Substanz vom Charakter einer Harzsäure, ließ sich aus Aceton umlösen und zeigte die Elementarzusammensetzung 64.61% C und 7.28% H, die der Formel  $(C_3H_4O)_x$  entspricht, deren Molekulargewicht aber mangels eines geeigneten Lösungsmittels noch nicht bestimmt werden konnte. Die Schwerlöslichkeit in den meisten Lösungsmitteln deutet jedoch darauf hin, daß x keinen ganz niedrigen Wert haben kann. Mengenmäßig machte diese Harzsäure 6.4% des Rohextraktes aus.

Die Trennung des nichtsauren Anteils (3) vom Alkoholextrakt wurde folgendermaßen vorgenommen. Zunächst wurde das durch Chlorophyll grün gefärbte Gemisch mit Wasserdampf destilliert. Dabei ging als flüchtiger Anteil (5) zuerst ein farbloses, nach Kiefernadeln duftendes Öl, dann eine farblose, wachsähnliche Substanz über. Die nähere Kennzeichnung steht noch aus.

Aus dem mengenmäßig weit überwiegenden, nichtflüchtigen Anteil (6) ließ sich nach dem Lösen in Äther mit Petroläther ein gelblich-weißes Fettgemisch ausfällen. Durch sehr häufiges Umkrystallisieren aus Alkohol wurde daraus eine weiße Substanz vom Schmp. 65—68° gewonnen und aus dieser durch weitere fraktionierte Krystallisation ein Fett vom Schmp. 68° und der Zusammensetzung 74.57% C und 10.98% H, das bei der Verseifung hauptsächlich Arachinsäure,  $C_{20}H_{40}O_2$ , lieferte. Es kann sich in dem Fett jedoch nicht um das gleichfalls bei 68° schmelzende Triarachin,  $C_{62}H_{122}O_6$ , handeln, da dieses 77.53% C und 12.61% H verlangt. Es muß untersucht werden, welche sauerstoffreichere Säure neben der Arachinsäure noch in diesem Fett verankert ist.

Aus der Äther-Petroläther-Lösung krystallisierte beim langsamen Eindunsten eine farblose, neutrale Verbindung,  $C_{22}H_{38}O_2$  (10), die auf Grund der Liebermann-Burchardtschen Reaktion als Sterin anzusehen ist.

Die Mutterlauge davon gab eine dunkelgrüne, in der Kälte durchscheinend erstarrende Masse. Dieses Restgemisch (11) von Fettstoffen machte die Hauptmenge des gesamten nichtsauren Anteils (3) aus; es soll nach den üblichen Methoden der Fettanalyse weiteruntersucht werden. Die Arbeiten darüber sind im Gange.

Nach dem vorstehenden Trennungsgang läßt sich der Alkohol-Rohextrakt mengenmäßig in folgende Stoffgruppen scheiden:

Lösliches Phlobaphen.....	38—40 %
Nichtsaurer Anteil.....	24—25 %
Saurer Anteil .....	
a) ätherlöslich .....	16—17 %
b) ätherunlöslich .....	6—7 %

Was nun die Untersuchungen von Friese und Mitarbeitern angeht, so wäre zu dem nur kurz erwähnten Aufschluß mit Calciumbisulfid zu sagen, daß leider nicht angegeben ist, bei welcher Temperatur er angestellt worden ist. Unsere eigenen, mit Schwefl. Säure, Natriumbisulfid bzw. neutralem Sulfid angesetzten Versuche, die in der Dissertation von F. Eisenhuth<sup>3)</sup> beschrieben sind, lehrten, daß die „tiefgreifenden Veränderungen“, von denen Friese spricht, längst nicht weitgehend genug sind, um das Phlobaphen auch nur annähernd vollständig herauszuholen. Das liegt daran, daß die sauren Sulfite nicht genügend Alkali mitbringen, um das sulfitierte Phlobaphen in Lösung überzuführen. Säuren sind nicht imstande, das Phlobaphen, das selbst den Charakter eines hochmolekularen, sauren Stoffes besitzt, in lösliche Produkte zu verwandeln, sie können es höchstens humifizieren. Daher ist ein vollständiger Aufschluß nur mit neutralen Sulfiten zu erreichen. So kommt es auch, daß Friese die unmittelbare Verzuckerung der extrahierten Borke mit starken Säuren nur zu rund 30—32% gelingt. Diese 30% Substanzverlust durch Hydrolyse dürfen jedoch nicht ohne weiteres als Kohlehydratanteil der Borke angesprochen werden, da zu berücksichtigen ist, daß auch ein erheblicher Anteil an humifiziertem Phlobaphen kolloidal mitgelöst wird, andererseits aber auch die Kohlehydrat-Gerüstsubstanz nur unvollständig gespalten wird, wie der im Verhältnis zum Phlobaphen niedrige Kohlenstoffgehalt des Rückstandes von der Hydrolyse nach Friese ausweist.

Bei den von Friese durchgeführten Kochungen mit Alkali lag die Aufschlußtemperatur viel zu hoch, als daß die Gerüstsubstanz sie einigermaßen unversehrt überstehen könnte. Auch wir haben zu Beginn unserer Untersuchungen einmal probeweise bei dieser Temperatur mit Alkali aufgeschlossen und können die Ergebnisse von Friese, nach denen nur etwa 8—9% an Gerüstsubstanz übrig bleiben, voll bestätigen. Im übrigen stimmt die von Friese gefundene Zusammensetzung dieser Gerüstsubstanz mit der von uns in der vorigen Mitteilung angegebenen vortrefflich überein. Schließlich wäre zu dem von Friese geführten Nachweis der Xylose und der Rhamnose zu bemerken, daß es Bedenken erregen muß, wenn ein solcher Nachweis sich ausschließlich auf Beobachtungen mit dem Mikroskop stützt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Förderung der Untersuchungen zu großem Dank verpflichtet.

<sup>3)</sup> Untersuchungen an Kiefernborke. Dissertat. Berlin 1939.

### Beschreibung der Versuche.

#### Extraktionsversuche.

Lufttrockne, feingemahlene Borke wurde im Soxhlet mit den in der beistehenden Übersicht verzeichneten Lösungsmitteln je 48 Stdn. ausgezogen. Das Lösungsmittel wurde jeweils im Vak. abgedampft und der Rückstand im Exsiccator 12 Stdn. getrocknet. Die Zusammenstellung läßt erkennen, daß die Extraktion mit Äthanol am ergiebigsten war. Die Höhe des Ertrages hängt wesentlich vom Zerkleinerungsgrad ab.

Lösungsmittel	Ausbeute in %	Farbe
Petroläther .....	3.1	fast weiß, gelbgrüner Schein
Äther .....	4.3	hellgelb
Benzol .....	4.5	olivgrün
Aceton .....	6.5	rotbraun
Chloroform .....	6.6	olivgrün
Essigester .....	7.1	dunkel rotbraun
Methanol .....	12.1	dunkel rotbraun
Äthanol .....	13.0	dunkel rotbraun

Bei größerer Mahlung konnten z. B. mit Äthanol nur 8 bzw. 10% erzielt werden. Zu den folgenden Untersuchungen wurden ausschließlich Alkohol-extrakte aus feingemahlener Borke, die 12.5—13% Ausbeute erbrachten, verwendet.

#### Trennung des Extraktionsrückstandes in ätherlöslichen (1) und ätherunlöslichen (2) Anteil.

47 g Extraktionsrückstand werden bis zur pulvrigen Beschaffenheit mit einer reichlichen Menge Äther digeriert und der Äther abfiltriert. Das unlösliche, rötliche Pulver wird in einem geräumigen Porzellanmörser 3-mal mit je  $\frac{1}{2}$  l Äther verrieben und jeweils filtiert. Der Rückstand wird im Soxhlet mit Äther etwa 20 Stdn. extrahiert, der Extrakt von kleinen Mengen an mitgelöstem Phlobaphen filtiert, sämtliche Ätherlösungen vereinigt und abgedampft. Es hinterbleibt eine halfeste, grüne, wachsähnliche Masse, die als ätherlöslicher Anteil (1) gemäß der unten gegebenen Vorschrift weiterverarbeitet wird. Der ätherunlösliche (2) rote Phlobaphenrückstand beträgt 17.8 g, d. s. 38—40%.

4.695 g Subst.: 9.555 mg CO<sub>2</sub>, 2.550 mg H<sub>2</sub>O, 0.022 mg Rückst. — 3.958 g Subst.: 1.017 mg AgJ.

Gef. C 55.80, H 5.39, Rückst. 0.47, OCH<sub>3</sub> 3.39.

#### Ätherunlöslicher Anteil (2).

Zur weiteren Reinigung werden 60 g dieses Rohphlobaphens unter häufigem Umschütteln mit 1.8 l etwa 12-proz. Sodalösung auf dem Wasserbade auf 50—60° erwärmt und nach dem Abkühlen filtrierte. Durch Ansäuern des schwarzroten, im durchfallenden Licht aber ungetrübbten Filtrates mit verd. Salzsäure wird das Phlobaphen wieder ausgefällt und abgeschleudert. Zur Auswaschung der Elektrolyte wird der Bodensatz im Zentrifugenglas 3-mal mit dest. Wasser unter gutem Aufrühren gewaschen und jedesmal wieder abgeschleudert. Infolge Verarmung an Ionen bleibt beim 3. Ab-

schleudern ein Teil kolloid in Lösung. Unter Verzicht auf diesen Anteil wird der Bodensatz noch 2-mal gewaschen und abgeschleudert. Nach dem Trocknen stellt das ungelöste Phlobaphen ein rotbraunes, amorphes Pulver dar, das in Methanol, Äthanol und Aceton löslich ist.

5.214 mg Sbst.: 10.955 mg CO<sub>2</sub>, 2.430 mg H<sub>2</sub>O, 0.016 mg Rückst. — 3.663 mg Sbst.: 0.660 mg AgJ.

Gef. C 57.50, H 5.23, Rückst. 0.31, OCH<sub>3</sub> 2.38.

#### Trennung des Ätherlöslichen (1) in nichtsauren (3) und sauren Anteil (4).

Der ätherlösliche Anteil (1) wird in einer reichlichen Äthermenge aufgenommen und 3-mal mit je 2 l 3-proz. Sodalösung im Scheidetrichter gut geschüttelt und die ätherische Schicht jedesmal abgetrennt. Die bei der Sodalösung belassene Emulsion verschwindet beim Schütteln mit weiteren 2 l Äther. Die vereinten, ätherischen Lösungen haben tief dunkelgrüne Farbe und hinterlassen nach dem Trocknen und Abdampfen einen ebenso gefärbten, salbenartigen Rückstand, den nichtsauren Anteil (3). Ausb. 24—25%.

Die gesammelten, dunkelrotbraunen Sodalösungen werden mit Salzsäure angesäuert. Beim Aufnehmen des dadurch ausgefallenen Säuregemisches (4) in Äther bleibt jedoch in der Trennungsschicht eine mittelbraunfarbene, unlösliche Harzsäure (8) zurück.

#### Saurer Anteil (4).

Die ätherische Lösung des Säuregemisches (4) sieht von mitgelösten Harzsäuren dunkelbraun aus und ergibt nach dem Trocknen und Abdampfen einen braunen, halbfesten Rückstand, der 16—17% des Alkoholextraktes ausmacht. Ein Teil davon gibt beim Destillieren mit Wasserdampf keine nennenswerten Mengen flüchtiger Säuren ab. Der Rückstand wird mit Äther wieder aufgenommen und durch Fällen mit Petroläther von den braunen Harzsäuren befreit. Die Äther-Petroläther-Lösung wird im Vak. abgedampft, und Aufnehmen in Äther wie auch Fällen mit Petroläther noch 2-mal wiederholt. Danach ist die Lösung nur noch schwach gelb. Sie hinterläßt nach dem Abdampfen eine bräunlich-gelbe, feste Masse, die einmal aus Petroläther, 2-mal aus Methanol, nochmals aus Petroläther und schließlich aus Äthanol umgelöst wird. Farblose Krystalle vom Schmp. 72.5°. Die Säure erweist sich auf Grund des Mischschmelzpunktes mit käuflicher Arachinsäure als übereinstimmend.

4.640 mg Sbst.: 13.120 mg CO<sub>2</sub>, 5.220 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 76.85, H 12.91. Gef. C 77.16, H 12.91.

Die Fällungen mit Petroläther werden gesammelt und im Soxhlet mit Petroläther extrahiert, wodurch die mitgefällte Arachinsäure von den braun gefärbten Säuren getrennt wird. Diese konnten noch nicht näher untersucht werden.

Die ätherunlöslichen Harzsäuren (8) werden aus der salzsauren Lösung abgeschleudert, im Zentrifugenglas 3-mal mit dest. Wasser unter Rühren gleichmäßig aufgeschlämmt, jedesmal wieder abgeschleudert und schließlich getrocknet. Ausb. 6—7% des Alkoholextraktes. Die Substanz wird aus wenig Aceton umgelöst, das Krystallisat abgeschleudert, 2-mal

mit wenig Aceton gewaschen, wieder abgeschleudert und getrocknet. Mittelbraune, undeutlich krystalline Substanz. Schmp.  $> 300^{\circ}$ .

5.194 mg Sbst.: 12.300 mg  $\text{CO}_2$ , 3.380 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2)_x$ . Ber. C 64.28, H 7.19. Gef. C 64.61, H 7.28.

### Nichtsaurer Anteil (3).

Scheidung in flüchtigen (5) und nichtflüchtigen Anteil (6).

Der nichtsaure Anteil (3) wird mit Äther in einen langhalsigen Kolben übergeführt, der Äther unter Luftleere verjagt und der Rückstand durch Einleiten von Wasserdampf destilliert. Es geht zuerst ein farbloses, nach Kiefernadeln riechendes Öl über, dann folgt ein widerlich riechender, halbfester Stoff, der z. Tl. im Kühler stecken bleibt. Nach 2—3 Stdn. geht nichts Nennenswertes mehr über. Das Destillat (5) wird unter Mitnahme des im Kühler Hängenden und nach dem Versetzen mit etwas Kochsalz erschöpfend ausgeäthert. Der Äther liefert nach dem Trocknen und Abdampfen ein gelbliches Öl, das in der Kälte teilweise erstarrt und unangenehm riecht. Die Menge ist so gering, etwa 0.5%, daß sie noch nicht weiter untersucht werden konnte.

Der im Destillationskolben zurückbleibende, nichtflüchtige Anteil (6) wird wieder in Äther aufgenommen, der Äther nach dem Trocknen abgedampft. Der grüne Rückstand erstarrt krystallinisch.

### Fettgemisch (9).

Der nichtflüchtige Anteil (6) wird in möglichst wenig Äther gelöst und mit Petroläther bis zur Grenze der Fällbarkeit versetzt. Das ausfallende Fettgemisch (9) wird abgeschleudert, im Glas so lange mit Petroläther gewaschen, bis die Waschflüssigkeit nach dem Abschleudern nicht mehr grün erscheint. Die zuerst abgeschleuderte Äther-Petrolätherlösung wird unter Vak. eingedampft und aus dem Rückstand durch Aufnehmen in Äther und Fällen mit Petroläther nochmals Fettgemisch abgeschieden. Die vereinten Fällungen werden jetzt so oft aus Alkohol umgelöst, bis die inzwischen völlig farblose Masse den Schmp.  $66\text{--}68^{\circ}$  zeigt. Dieses Produkt wird durch weiteres Umlösen aus Alkohol auf den Schmp.  $68^{\circ}$  gebracht.

4.614 mg Sbst.: 12.610 mg  $\text{CO}_2$ , 4.530 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 4.300 mg Sbst.: 11.710 mg  $\text{CO}_2$ , 4.190 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 11.2 mg Sbst. in 111.6 mg Camphen:  $\Delta = 3.0^{\circ}$ .

$\text{C}_{63}\text{H}_{112}\text{O}_8$ . Ber. C 74.63, H 11.04, Mol.-Gew. 1013.

Gef. „ 74.57, 74.31, „ 10.98, 10.90, „ 1040.

Ob in dieser Substanz ein völlig einheitlicher Stoff von der zum Vergleich hingetzten Formel vorliegt, ist noch nicht zu entscheiden, da bei Fetten der Schmelzpunkt kein untrügliches Kennzeichen der Reinheit ist. Daß es sich um ein echtes Fett oder Fettgemisch handelt, beweisen der positive Ausfall der durch Überdestillieren ausgeführten Acroleinprobe und die restlose Verseifbarkeit.

Verseifung: In eine Lösung von 1 g Ätzkali in 30 ccm Alkohol werden 0.7 g des Fettes vom Schmp.  $68^{\circ}$  eingetragen und die Mischung unter Einleiten von Stickstoff am Rückflußkühler 4 Stdn. auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Der Alkohol wird, da er vom Gasstrom allmählich fortgetragen wird, ab und zu ergänzt. Schließlich wird zur Trockne verdampft, der gelbe Seifen-Rückstand in der 10-fachen Menge Wasser gelöst und zur Prüfung auf Unverseifbares 3-mal ausgeäthert. Der Äther hinterläßt

jedoch keinen Verdampfungsrückstand. Die alkalische, wäßrige Lösung wird mit etwas konz. Salzsäure angesäuert und mehrmals ausgeäthert. Der Äther liefert nach dem Trocknen und Abdampfen eine hellgelbe Krystallmasse, die aus Alkohol umgelöst wird. Schmp. 72°. Die Mischung mit käuflicher Arachinsäure gibt keine Depression. Ausb. 0.2 g.

Sterin  $C_{22}H_{38}O_2$  (10).

Die vom Fettgemisch (9) durch Abschleudern erhaltene grüne Äther-Petroläther-Lösung wird mit dem Wasch-Petroläther vereinigt, etwas eingengt und dann der langsamen Verdunstung überlassen. Im Verlaufe von etwa 14 Tagen kommen weiße Drusen heraus, die abgeschleudert, im Glas mit Petroläther gewaschen und mehrmals aus Petroläther umgelöst werden. Schmp. 176°. Wenige Krümel davon geben, in Acetanhydrid gelöst, auf Zusatz von konz. Schwefelsäure eine Rotfärbung, die rasch über Violett und Blau nach Grün umschlägt.

4.755 mg Subst.: 13.790 mg  $CO_2$ , 4.780 mg  $H_2O$ . — 9.8 mg Subst.: 106.6 mg Campher:  $\Delta = 9.5^\circ$ .  
 $C_{22}H_{38}O_2$ . Ber. C 79.27, H 11.45, Mol.-Gew. 334. Gef. C 79.11, H 11.25, Mol.-Gew. 387.

Die grüne Verdunstungslösung wird unter Vak. eingedampft und ergibt das nicht mehr krystallisierende Restgemisch (11).

## 281. Friedrich Weygand: Darstellung von *N*-Glykosiden des Anilins und substituierter Aniline.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 26. Juli 1939.)

Von R. Kuhn und F. Weygand<sup>1)</sup> wurde das beim Zusammenschmelzen von *d*-Glucose und *p*-Toluidin nach M. Amadori<sup>2)</sup> entstehende „stabile Glucosid“, das bis dahin als Schiff'sche Base angesehen worden war, als *p*-Tolyl-*d*-iso-glucosamin erkannt. Ähnliche „stabile“ Glucoside, die durch Kochen mit verd. Mineralsäure nicht spaltbar sind, wurden aus *d*-Glucose und *p*-Phenetidin sowie 3.4-Dimethyl-anilin erhalten. Sie haben sich ebenfalls als *d*-Iso-glucosamine erwiesen<sup>3)</sup>. Bemerkenswerterweise ließen sich aus den Reaktionsprodukten von anderen Zuckern mit substituierten Anilinen noch keine „stabilen Glykoside“ isolieren. Die Amadori-Umlagerung scheint daher auf Derivate der *d*-Glucose beschränkt zu sein<sup>3)</sup>.

Auf der Suche nach der Ursache für die Ausnahmestellung der Glucose wurde nun eine einfache und ergiebige *N*-Glykosid-Synthese gefunden, über die hier berichtet werden soll.

Bisher sind *N*-Glykoside von Anilin und substituierten Anilinen dargestellt worden, daß die Komponenten in wäßrig-alkoholischer Lösung

<sup>1)</sup> R. Kuhn u. F. Weygand, B. **70**, 769 [1937].

<sup>2)</sup> Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. [6] **2**, 337 [1925]; **9**, 68, 226 [1929]; **13**, 72, 195 [1931].

<sup>3)</sup> R. Kuhn u. L. Birkofer, B. **71**, 621 [1938].