

FRITZ MICHEEL und ELMAR HEISKEL

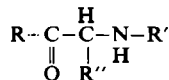
Polarographische Untersuchungen an Amadori-Produkten und α -Amino-ketonen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.)

(Eingegangen am 15. Juli 1960)

Die durch ihr besonderes Reduktionsvermögen ausgezeichneten Produkte der Amadori-Umlagerung (Derivate der 1-Desoxy-1-amino-D-fructose) werden polarographisch untersucht und mit 2-Amino-ketonen verschiedener Struktur verglichen.

Zur Ermittlung der konstitutionellen Voraussetzungen für die Polarographie von Amadori-Produkten (Derivate der 1-Desoxy-1-amino-D-fructose) wurde eine Reihe von α -Aminoketonen der nebenstehenden allgemeinen Struktur mit verschiedenen Substituenten R, R', R'' auf ihr polarographisches Verhalten geprüft. Im üblichen Potentialbereich (bis -2.1 V) werden an der Quecksilber-Tropfelektrode nur solche Vertreter dieser Stoffklasse reduziert, die bei aliphatischem R auch einen aliphatischen Rest R' enthalten, jedoch nur bei p_H -Werten > 5 . Ist R = Aryl, so erhält man bei aromatischem R' im gesamten p_H -Bereich einstufige, bei aliphatischem R' unterhalb von p_H 5 einstufige und oberhalb von p_H 5 zweistufige Polarogramme. R'' kann ein H-Atom, ein aliphatischer oder aromatischer Rest sein.



Ähnliche strukturelle Voraussetzungen müssen auch für die kathodische Polarographierbarkeit von Amadori-Produkten erfüllt sein. 1-Desoxy-1-arylamino-ketosen sind wie aliphatische α -Arylaminoketone polarographisch inaktiv, während Amadori-Verbindungen mit aliphatischer Aminkomponente, wie das Isoglucosamin (1-Desoxy-1-amino-D-fructose) selbst diffusionsbedingte, linear konzentrationsproportionale, irreversible Stufen bei p_H -Werten > 4 bis 5 liefern. Cyclisch halbacetalisierte Amadori-Verbindungen lassen sich von solchen mit freier Carbonylfunktion durch den Einfluß eines Borsäurezusatzes zum Grundelektrolyten auf die polarographischen Stufen unterscheiden. Die Stufen der ersteren werden durch Borsäure unterdrückt, die der letzteren nicht. Die Beständigkeitskonstanten der entstehenden Borsäurekomplexe können durch rechnerische Auswertung der Reststufenhöhen nach successivem Borsäurezusatz ermittelt werden.

Die den Amadori-Verbindungen isomeren N-Glykoside sind polarographisch inaktiv.

A. DAS POLAROGRAPHISCHE VERHALTEN VON α -AMINO-KETONEN

Die Verbindungen I (1-n-Butylamino-butanon-(2))¹⁾ und III (1-n-Butylamino-5-hydroxypentanon-(2))¹⁾ wurden in Form ihrer oxalsauren Salze,

¹⁾ Dargestellt nach K. HEYNS und W. STUMME, Chem. Ber. 89, 2844 [1956].

die Verbindungen V (3-n-Butylamino-butanon-(2))¹⁾, VI (3-p-Toluidino-butanon-(2))²⁾ und IX (ω -n-Butylamino-acetophenon)¹⁾ in Form ihrer Hydrochloride

und die Verbindungen II (1-p-Toluidino-butanon-(2))²⁾, IV (1-p-Toluidino-5-hydroxy-pentanon-(2))²⁾, VII (1-p-Toluidino-1-phenyl-propanon-(2))³⁾ und VIII (ω -p-Toluidino-acetophenon)²⁾ als freie Basen verwendet. Die Gegenwart von Oxalsäure stört nicht, wie Kontrollversuche gezeigt haben.

Tab. 1. Polarographische Daten der untersuchten α -Amino-ketone,
$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{R}-\text{C}-\text{N}-\text{R}' \\ || \quad | \quad | \\ \text{O} \quad \text{R}'' \quad \text{H} \end{array}$$

| Nr. | R | R' | R'' | p _H | -E _{1/2} [V] | $\frac{i_d}{C \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}}$ *) | | |
|------|---|---|--------------------------------|----------------|-----------------------|--|-----|-----|
| I | -C ₂ H ₅ | -C ₆ H ₉ (n) | -H | 5.05 | 1.37 | 4.0 | | |
| | | | | 6.15 | 1.37 | 3.1 | | |
| | | | | 7.08 | 1.41 | 3.2 | | |
| | | | | 8.15 | 1.41 | 2.9 | | |
| | | | | 8.85 | 1.46 | 2.8 | | |
| II | -C ₂ H ₅ | -C ₆ H ₄ -CH ₃ (p) | -H | | keine Stufe | — | | |
| III | -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ OH | -C ₆ H ₉ (n) | -H | 5.80 | 1.35 | 3.1 | | |
| | | | | 7.02 | 1.38 | 3.0 | | |
| | | | | 8.10 | 1.405 | 2.9 | | |
| | | | | 8.85 | 1.44 | 2.9 | | |
| IV | -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ OH | -C ₆ H ₄ -CH ₃ (p) | -H | | keine Stufe | — | | |
| V | -CH ₃ | -C ₆ H ₉ (n) | -CH ₃ | 5.15 | (1.44) nicht vermeßb. | | | |
| | | | | 6.30 | 1.45 | 3.0 | | |
| | | | | 7.20 | 1.46 | 3.0 | | |
| | | | | 8.20 | 1.47 | 3.1 | | |
| | | | | 9.00 | 1.51 | 2.9 | | |
| VI | -CH ₃ | -C ₆ H ₄ -CH ₃ (p) | -CH ₃ | | keine Stufe | — | | |
| VII | -CH ₃ | -C ₆ H ₄ -CH ₃ (p) | -C ₆ H ₅ | | keine Stufe | — | | |
| VIII | -C ₆ H ₅ | -C ₆ H ₄ -CH ₃ (p) | -H | 3.00**) | 0.90 | 2.2 | | |
| | | | | 6.55**) | 1.27 | | | |
| | | | | 7.65**) | 1.35 | 2.1 | | |
| | | | | 8.85**) | 1.44 | | | |
| | | | | 9.50**) | 1.49 | 2.8 | | |
| IX | -C ₆ H ₅ | -C ₆ H ₉ (n) | -H | | a | b | a | b |
| | | | | 3.00**) | 0.96 | — | 2.3 | — |
| | | | | 5.25 | 1.01 | 1.29 | 2.6 | 0.8 |
| | | | | 6.40 | 1.07 | 1.41 | 2.5 | 1.3 |
| | | | | 7.25 | 1.09 | 1.46 | 2.7 | 1.9 |
| | | | | 8.25 | 1.12 | 1.48 | 2.7 | 1.9 |
| | | | | 9.00 | 1.18 | 1.54 | 2.6 | 1.6 |

*) C in mMol/l, m in mg/sec, t in sec, i_d in μ A.

***) siehe Tab. 1a.

Die Halbstufenpotentiale beziehen sich auf die gesättigte Kalomel-Elektrode bei 25°.

Als Grundlösungen dienten Veronalpuffer nach MICHAELIS, die durch Zusatz der je nach gewünschtem p_H-Wert nötigen Menge 0.1 m HCl zu einer Mischung von 2 Voll. 8.5-proz. NaCl-Lösung und 5 Voll. einer Stammlösung, die aus 9.714 g CH₃COONa · 3 H₂O und 14.714 g Veronalnatrium in 500 ccm Wasser bestand, hergestellt wurden. Wegen der schlechten Löslichkeit einiger Verbindungen wurden diesen Puffern jeweils 10% frisch destilliertes

2) Dargestellt nach K. HEYNS und W. STUMME, Chem. Ber. 89, 2833 [1956].

3) siehe Versuchsteil.

Dimethylformamid und zur Unterdrückung von Maxima 0.003% Gelatine zugesetzt. Die Stoffkonzentration betrug, wenn nicht anders vermerkt, 1×10^{-3} Mol/l.

Ausnahmen von diesen Standardbedingungen mußten wegen der schlechten Löslichkeit bei der Verbindung VIII gemacht werden. Tab. 1a gibt die vorgegebene Stoffkonzentration und den Gehalt der Grundlösung an Dimethylformamid wieder:

Tab. 1a

| p_H | % Dimethylformamid | Konz. [Mol/l] |
|-------|--------------------|-----------------------|
| 3.00 | 40 | 1×10^{-3} |
| 7.65 | 33.3 | 6.66×10^{-4} |
| 8.85 | 36.4 | 9.09×10^{-4} |
| 9.50 | 42 | 6.25×10^{-4} |

Außer den in Tab. 1 aufgeführten Verbindungen wurde noch das 3-Anilino-3-methylpentanon-(2), welches sich erwartungsgemäß als polarographisch inaktiv erwies, dargestellt. Die Struktur einer analog gebauten aliphatischen Verbindung, des 3-n-Butylamino-3-methylpentanon-(2), mußte wegen ihrer chemischen Eigenschaften in Zweifel gezogen werden, so daß deren polarographisches Verhalten hier nicht berücksichtigt werden kann.

Alle in Tab. 1 aufgeführten polarographisch aktiven Verbindungen liefern linear konzentrationsproportionale Stufen, die sich schon durch die Verschiebung der Halbstephenpotentiale mit der Konzentration als irreversibel ausweisen. Eine exakte Gleichung läßt sich für sie nicht angeben, da die Verschiebung der $E_{1/2}$ -Werte mit dem p_H keinen quantitativ erfassbaren Gesetzmäßigkeiten gehorcht. Da auch die Stufenhöhen irregulären Schwankungen mit der Änderung des p_H -Wertes unterworfen sind, ist eine zuverlässige Bestimmung der Anzahl der bei der Reduktion aufgenommenen Elektronen und H^{\oplus} -Ionen und somit die Ermittlung des Reduktionsmechanismus an der Tropfelektrode nicht möglich. Da alle Diffusionsströme sich als linear abhängig von der Quadratwurzel des Quecksilberstandes über Kapillarenende erwiesen, ist auch kein Anhaltspunkt für die Annahme der Beteiligung kinetischer Prozesse an der Elektrodenreaktion gegeben.

Auf Grund der vorliegenden experimentellen Ergebnisse und der Konstitution der untersuchten Verbindungen kann gefolgert werden, daß unter den üblichen Bedingungen polarographisch inaktive Ketone der polarographischen Reduktion zugänglich sind, wenn in α -Stellung zur Carbonylgruppe ein Heteroatom mit mindestens *einem* frei verfügbaren Elektronenpaar eingeführt wird. Dieses darf nicht durch Salzbildung ($p_H < 5$) bzw. Einbeziehung in die Mesomerie eines benachbarten aromatischen Kerns beansprucht werden. Bei polarographisch ohnehin reduzierbaren Ketonen (Acetophenon) treten unter diesen Bedingungen zwei Stufen auf. Diese Folgerung wird gestützt durch die bekannte Polarographierbarkeit von Hydroxyaceton⁴⁾, Dihydroxyaceton⁵⁾, Acetoin⁶⁾, Fructose⁷⁾, Adrenalon⁸⁾ und ω -Brom-acetophenon⁹⁾. Unter Berücksichtigung verschiedener polarographischer Studien an Ketonen¹⁰⁾ läßt

4) A. WINKEL und G. PROSKE, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 1917 [1936].

5) G. MACKINNEY und O. TEMMER, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3586 [1948].

6) I. TACHI, Mem. Coll. Agric., Kyoto Imp. Univ. **42**, 1 [1938].

7) J. HEYROVSKY und I. SMOLER, Collect. czechoslov. chem. Commun. **4**, 521 [1932].

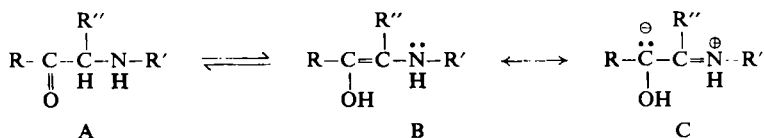
8) G. DUSINSKY, Českoslov. Farmac. **5**, 196 [1956].

9) R. PASTERNAK und H. v. HALBAN, Helv. chim. Acta **29**, 195 [1946].

10) C. O. WILLITS, C. RICCIUTI, H. B. KNIGHT und D. SWERN, Analytic. Chem. **24**, 785 [1952]; R. PASTERNAK, Helv. chim. Acta **31**, 753 [1948]; D. M. COULSON und W. R. CROWELL, J. Amer. chem. Soc. **74**, 1290 [1952]; R. A. DAY JR. und J. J. KIRKLAND, ebenda **72**, 2766 [1950].

sich folgende Deutung des polarographischen Verhaltens der hier untersuchten Verbindungen geben:

Die gegenüber den nicht substituierten Ketonen erleichterte Reduzierbarkeit der Verbindungen I, III und V findet eine Erklärung durch einen Tautomerie-Effekt nach dem allgemeinen Schema:



Die Enolform B erfährt offenbar durch die Konjugation der C=C-Doppelbindung mit dem freien Elektronenpaar am N-Atom eine Stabilisierung, d. h. ihre Bildung aus der Ketoform A ist gegenüber den nicht substituierten Ketonen begünstigt. Die hierbei freiwerdende Mesomerie-Energie deckt vermutlich auch den prototropen Arbeitsaufwand, der für die Enolisierung aufgebracht werden muß. Darüber hinaus läßt sich eine zusätzliche Stabilisierung durch Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung vom H der OH-Gruppe zum Stickstoff mit seinem freien Elektronenpaar annehmen. In der zu B mesomeren Struktur C liegt nun eine bekanntlich polarographisch leicht reduzierbare Immoniumfunktion vor.

Die dargelegte Theorie erklärt zwanglos das Verschwinden der Stufen im stärker sauren Bereich sowie die polarographische Inaktivität der entsprechenden Verbindungen mit aromatischer Aminkomponente. In analoger Weise kann die Zweistufigkeit der Polarogramme des ω -*n*-Butylamino-acetophenons gedeutet werden. Bei p_{H} -Werten < 5 erfolgt die Reduktion wie die des ω -*p*-Toluidino-acetophenons einstufig, entsprechend der des Acetophenons selbst, ist also bedingt durch die Konjugation der C=O-Gruppe zum Benzolkern. Bei höheren p_{H} -Werten ist wegen der Verfügbarkeit des freien Elektronenpaares des N-Atoms Enolisierung und Ausbildung einer C entsprechenden mesomeren Form möglich, deren erste Stufe der Reduktion der Immoniumfunktion unter Abspaltung von Butylamin und deren zweite der Reduktion des dabei entstehenden Acetophenons zuzuschreiben sind.

B. DAS POLAROGRAPHISCHE VERHALTEN VON AMADORI-PRODUKTEN

Amadori-Produkte mit aromatischer Aminkomponente wie

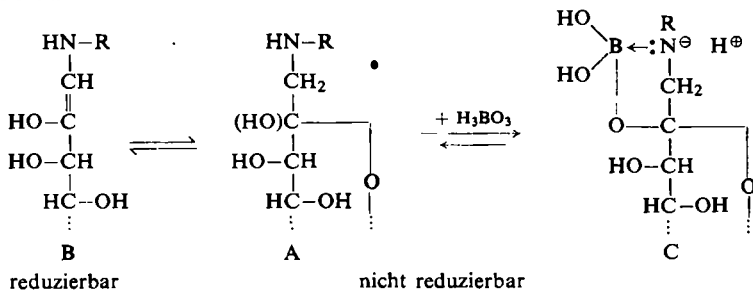
- 1-Desoxy-1-[2-methoxy-phenylamino]-D-fructose,
- 1-Desoxy-1-[4-äthyl-phenylamino]-D-fructose,
- 1-Desoxy-1-[2-äthoxy-phenylamino]-D-fructose,
- 1-Desoxy-1-[4-methyl-phenylamino]-D-fructose und
- 1-Desoxy-1-[4-methyl-phenylamino]-4.6-benzal-D-fructose

liefern in frisch gelöstem Zustand an der Hg-Tropfelektrode keine auswertbaren polarographischen Stufen. Unter bestimmten Bedingungen ist lediglich ein katalytischer Effekt auf die Wasserstoffabscheidung festzustellen, der aber für eine analytische Auswertung zu gering ist. Versuche einer anodischen Polarographie dieser Stoffe an einer mit gecracktem Polyäthylen imprägnierten Graphitelektrode führten zu dem Ergebnis, daß die erhaltenen Stufen der aromatischen Aminkomponente

allein zuzuschreiben sind, da die entsprechenden aromatischen Amine solche Stufen auch liefern, wohingegen aliphatische Amadori-Produkte und aliphatische Amine unter den gleichen Bedingungen an der Graphitanode polarographisch inaktiv sind.

Die aliphatischen Amadori-Verbindungen und der Stammkörper dieser Stoffklasse, die 1-Desoxy-1-amino-D-fructose (Isoglucosamin), können dagegen bei p_H -Werten $> 4-5$ kathodisch an der Quecksilber-Tropfelektrode polarographiert werden. Ihre polarographische Aktivität kann auf die gleiche Weise erklärt werden wie die der α -Amino-ketone mit aliphatischer Amin-Komponente. Tab. 2 enthält die geprüften Verbindungen und ihre polarographischen Daten. Die Ermittlung der Anzahl der in die Elektrodenreaktion eingehenden Elektronen und H^{\oplus} -Ionen aus den polarographischen Daten ist hier aus den gleichen Gründen nicht möglich wie bei den untersuchten α -Amino-ketonen (S. 145).

Rein qualitativ ist festzustellen, daß die Grenzströme der in Tab. 2a) aufgeführten Amadori-Verbindungen mit dem p_H -Wert ansteigen, während die 4,6-benzalsubstituierten Vertreter dieser Stoffklasse in Tab. 2b) mit steigendem p_H eine fallende Tendenz aufweisen. Da nach IR-spektroskopischen Untersuchungen^{12,14)} erstere normalerweise in der cyclischen Halbacetalform vorliegen, letztere dagegen zur Ausbildung eines furanoiden Ringes nicht befähigt sind, ist dieses unterschiedliche Verhalten auf Grund ihrer verschiedenen Konstitution erklärbar. Da außerdem die Stufen der Substanzen von Tab. 2a) durch Verwendung borsäurehaltiger Grundlösungen unterdrückt werden, diejenigen der Substanzen von Tab. 2b) und der α -Amino-ketone jedoch nicht, darf man annehmen, daß die cyclische Halbacetalform der Amadori-Verbindungen, die durch Komplexbildung mit Borsäure stabilisiert wird, polarographisch nicht reduzierbar ist, sondern nur eine mit ihr im Gleichgewicht stehende tautomere Form B:



Bei Abwesenheit von Borsäure wird sich das Gleichgewicht $A \rightleftharpoons B$ umso weiter nach B verschieben, je größer die Basizität ist, d. h. die Grenzströme müssen mit dem p_H -Wert ansteigen. Ob tatsächlich die Form B oder eine andere tautomere Form reduziert wird, spielt dabei keine Rolle. Das Absinken der Grenzströme der benzalsubstituierten Amadori-Verbindungen mit zunehmender Basizität mag in einer im Alkalischen erfolgenden Zersetzung dieser Stoffe eine Erklärung finden.

Ob das Bor mit seiner Oktettlücke entsprechend der Formulierung C sich an das freie Elektronenpaar des Stickstoffs anlagert oder an eines des Sauerstoffs am C-3, konnte experimentell nicht entschieden werden, da es nicht gelungen ist, eine cyclisch halbacetalisierte Modellsubstanz ohne OH-Gruppe am C-3 darzustellen. Jedoch war

Tab. 2. Polarographische Daten von: a) 1-Amino- und 1-Alkylamino-1-desoxy-D-fructosen

| Nr. | Aglykon | Lit. | p_H | Puffer | $-E_{1/2}[V]$ | $\frac{i_d}{C \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}}$ *) |
|--|-----------------------|------|-------|--------|---------------|--|
| X | Ammoniak | 11) | 7.25 | A | ~1.44 | nicht vermeßbar |
| | | | 8.40 | B | 1.48 | 0.88 |
| | | | 8.95 | A | 1.52 | 0.99 |
| | | | 9.20 | B | 1.54 | 1.27 |
| | | | 10.20 | C | ~1.70 | 1.45 |
| | | | 10.65 | D | 1.68 | 1.69 |
| | | | 10.90 | D | 1.69 | 2.23 |
| XI | Piperidin | 12) | 6.75 | A | 1.42 | 0.67 |
| | | | 7.40 | A | 1.40 | 0.96 |
| | | | 8.30 | A | 1.43 | 1.61 |
| | | | 9.13 | A | 1.47 | 2.18 |
| | | | 10.60 | D | 1.63 | 2.12 |
| | | | 13.50 | E | ~2.10 | 4.35 |
| XII | Benzylamin | 13) | 8.10 | A | 1.40 | 0.64 |
| | | | 8.75 | A | 1.45 | 0.76 |
| | | | 10.65 | D | 1.61 | 0.99 |
| XIII | n-Butylamin | 13) | 7.15 | A | 1.38 | ~0.18 |
| | | | 8.83 | A | 1.46 | 0.91 |
| | | | 10.65 | D | 1.59 | 1.22 |
| b) 1-Alkylamino-1-desoxy-4.6-benzal-D-fructosen | | | | | | |
| XIV | Glycin-isopropylester | 14) | 6.20 | F | 1.24 | 1.91 |
| | | | 7.65 | F | 1.41 | 2.09 |
| | | | 8.40 | F | 1.50 | 1.86 |
| | | | 10.50 | F | — | — |
| XV | Alanin-isopropylester | 14) | 6.25 | F | 1.25 | 1.92 |
| | | | 7.65 | F | 1.41 | 1.15 |
| | | | 8.40 | F | 1.52 | 0.96 |
| | | | 9.40 | F | 1.60 | 0.66 |
| | | | 10.50 | F | — | — |
| XVI | Serin-isopropylester | 14) | 5.10 | F | ~1.20 | nicht vermeßbar |
| | | | 6.30 | F | 1.27 | 1.49 |
| | | | 7.05 | F | 1.40 | 1.44 |
| | | | 7.70 | F | 1.51 | 1.54 |
| | | | 8.40 | F | 1.57 | 1.03 |
| | | | 9.15 | F | 1.61 | 0.42 |
| | | | 10.40 | F | — | — |
| XVII | n-Butylamin | 12) | 6.00 | F | 1.20 | 2.68 |
| | | | 8.65 | A | 1.26 | 2.94 |
| | | | 10.70 | D | 1.42 | 2.81 |
| c) 1-n-Butylamino-1-desoxy-4.6-dimethyl-D-fructose | | | | | | |
| XVIII | | 13) | 7.05 | A | 1.39 | 0.75 |
| | | | 8.15 | A | 1.43 | 1.58 |
| | | | 8.75 | A | 1.46 | 2.17 |
| | | | 10.74 | D | 1.60 | 1.74 |

*) C in mMol/l, m in mg/sec, t in sec, i_d in μA .

11) K. MAURER und B. SCHIEDT, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 2178 [1935].

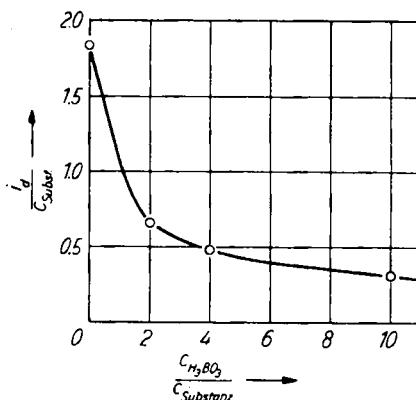
12) F. MICHEEL und A. FROWEIN, Chem. Ber. 90, 1599 [1957].

13) F. MICHEEL und G. HAGEMANN, Chem. Ber. 92, 2836 [1959].

14) F. MICHEEL und A. FROWEIN, Chem. Ber. 92, 304 [1959].

es möglich, durch rechnerische Auswertung der nach sukzessivem Borsäurezusatz zur Grundlösung erfolgenden Stufendepression die Beständigkeitskonstante und die Bruttozusammensetzung solcher Borsäurekomplexe zu ermitteln. Nur unter der Annahme, daß 2 Moll. Amadori-Verbindung und 1 Mol. Borsäure an der Komplexbildung beteiligt sind, erhält man für alle Meßwerte eine einheitliche Konstante. Für den Borsäurekomplex der 1-Desoxy-1-n-butylamino-D-fructose ergibt sich bei p_H 8.8 (Veronalpuffer mit 10% Dimethylformamid) eine Beständigkeitskonstante von 3.4×10^{-7} (Abbild.).

Einfluß von Borsäure
auf die Stufenhöhe von
1-Desoxy-1-n-butylamino-D-fructose
bei p_H 8.8 (Veronalpuffer)



Die 1-Desoxy-1-n-butylamino-4.6-dimethyl-D-fructose (XVIII), die nach Tab. 2c) bezüglich der p_H -Abhängigkeit des Grenzstromes ihrer Stufe wie die benzalfreien Amadori-Verbindungen steigende Tendenz zeigt, muß auf Grund des Befundes, daß ihre Stufe auch durch Borsäure unterdrückt wird, in der cyclischen Halbacetalform formuliert werden. Dies steht im Gegensatz zu der Erwartung, daß sie in Analogie zu den 4.6-benzalsubstituierten Amadori-Produkten (XIV–XVII) zur Ausbildung eines furanoiden Ringes nicht befähigt sei.

Legende zu Tabelle 2

Substanz X wurde als Acetat, alle anderen (XI bis XVIII) wurden als Oxalate verwendet.
Benutzte Puffersysteme:

A: Veronalpuffer nach MICHAELIS mit 10% Dimethylformamid (s. Tab. 1).

B: Ammoniakpuffer (je 0.1 m NH_3 und NH_4Cl) mit 10% Dimethylformamid.

C: 0.1 n H_3PO_4 mit 0.2 m $N(CH_3)_4OH$ bis zum Erreichen des gewünschten p_H versetzt. Angewendet mit einem Zusatz von 10% Dimethylformamid.

D: 0.163 m $Na_2HPO_4 \cdot 12 H_2O$ im Gemisch mit soviel n/10 NaOH, wie zur Erreichung des gewünschten p_H notwendig. Verwendet mit einem Gehalt von 10% Dimethylformamid.

E: 0.2 m $N(CH_3)_4OH$ mit 10% Dimethylformamid versetzt.

F: BRITTON-ROBINSON-Puffer mit 0.2 m $N(CH_3)_4OH$ als basischer Komponente; (saure Komponente: je 0.04 m Phosphor-, Essig- und Borsäure). Wie alle anderen Puffer stets mit 10% Dimethylformamid versetzt.

Alle aufgeführten Halbstufenpotentiale beziehen sich auf eine Substanzkonzentration von $1 \times 10^{-3}m$. Die Grundlösungen enthielten zur Unterdrückung von Maxima stets 0.003% Gelatine.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Folgende Geräte wurden angewandt:

1. Polarograph Type PO3 (Radiometer, Kopenhagen).
2. „Polarometerausrüstung LA“ (Metrohm AG, Herisau).
3. p_H -Meter Type E 196 mit Mikrokugelelektrode EA 125 (Metrohm AG, Herisau).
4. Philips-Leitfähigkeitsmeßbrücke Typ GM 4249 (zur Bestimmung des Spannungsabfalls zwischen Tropf- und Kalomelelektrode).
5. „Ultrathermostat NB“ (Sartorius, Rauschenwasser) (zur Gewährleistung der Temperaturkonstanz der Analysenlösung).

Alle Messungen wurden bei 25° durchgeführt. Als Bezugslektrode diente durchweg eine gesätt. Kalomel-Elektrode. Die angegebenen Halbstufenpotentiale beziehen sich auf diese.

Aufnahme der Polarogramme: Die Analysenlösungen wurden aus den Grundlösungen und den reinen Substanzlösungen unmittelbar vor Aufnahme der Polarogramme in den nach gewünschter Stoffkonzentration erforderlichen Volumenverhältnissen zusammengesetzt, durch 15 Min. dauerndes Durchleiten von Stickstoff „entlüftet“ und bei 25° (± 0.2) polarographiert. Der Stickstoffstrom passierte vorher eine mit der Grundlösung beschickte Waschflasche, die sich ebenfalls im Thermostaten befand. Die Ermittlung von p_H -Wert, Tropfzeit und Spannungsabfall erfolgte im allgemeinen nach der Aufnahme der Strom-Spannungskurven.

Grundlösungen: Für die Herstellung der Grundlösungen wurden ausschließlich Substanzen vom Reinheitsgrad p. a. verwendet. Tetramethylammoniumhydroxyd wurde durch Umsetzung von Tetramethylammoniumjodid („für Polarographie“, Merck AG) mit Ag_2O dargestellt. Das als Lösungsmittel benutzte Dimethylformamid wurde durch zweimalige fraktionierte Destillation gereinigt und war danach polarographisch analysenrein.

Substanzen: Sämtliche untersuchten Stoffe wurden in schmelzpunktreinem Zustand eingewogen.

1-Phenyl-1-[p-toluidino]-propanon-(2) (VII): 21 g *1-Brom-1-phenyl-aceton*¹⁵⁾ ($1/10$ Mol) wurden mit 13 g *p-Toluidin* (0.12 Mol), 12.6 g Natriumhydrogencarbonat (0.15 Mol) und 40 ccm Äthanol + 5 ccm Wasser versetzt, wonach das Gemisch spontan, jedoch ohne Wärmeentwicklung zu einem dicken Kristallbrei erstarrte, der nach Stehenlassen über Nacht abgesaugt und zweimal mit Äthanol gewaschen wurde. Nach Aufschlännen in Wasser wurde er nochmals abgesaugt und mit Wasser, zum Schluß mit Äthanol gewaschen. Ausb. 20 g Rohprodukt (89% d. Th.). Nach 4maligem Umkristallisieren aus Methanol hatte die Substanz den konstanten Schmp. 103°.

$C_{16}H_{17}NO$ (239.3) Ber. C 80.30 H 7.16 N 5.85 Gef. C 80.37 H 7.03 N 5.99

¹⁵⁾ A. v. WACEK, K. KRATZL und A. v. BÉZARD, Ber. dtsh. chem. Ges. 75 II, 1352 [1942].