

mit Wasserdampf unterworfen und das isolierte Diphenyl zur Reinigung zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Smp. 70°.

Die Isotopenanalyse¹⁾ des Diphenyls ergab, dass die Verbindung keine messbaren Mengen von Deuterium enthält ($\pm 0,01$ Atome D). Die thermische Zersetzung von Di-benzoyl-peroxyd und die Synthese von Diphenyl ist demnach von keinem Austausch von Deuterium gegen Wasserstoff begleitet.

Über einen Austausch zwischen Kohlenwasserstoffen und Deuterium haben *N. R. Trenner, K. Morikawa, W. S. Benedict* und *H. S. Taylor*²⁾ eingehende Untersuchungen angestellt, die zeigen, dass insbesondere freie Radikale, wenn sie bei Reaktionen auftreten, über die Absättigung zum gesättigten Kohlenwasserstoff hinaus mit Deuterium austauschen. Der Befund, dass bei der hier beschriebenen thermischen Reaktion kein Austausch stattfindet, bestätigt demnach unsere oben erwähnte Auffassung.

Dass die zur Reinigung des Diphenyls benützte Destillation mit Wasserdampf keinen Austauschverlust an Deuterium bewirkt, konnten wir an einem Diphenyl-d₁₀ feststellen. Bei der Darstellung von Benzol-d₆ entstehen stets kleine Mengen dieser Verbindung, die Herr Dr. *Lobeck* gesammelt und zur Reinigung gleichfalls einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen hat. Smp. 69,5°.

Isotopenanalyse: 0,0280 g Subst. gaben 0,015795 g D₂O; $x = 9,21$, entsprechend der Formel C₁₂H_{0,79}D_{9,21}.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

131. Über den Mechanismus der Reduktion aromatischer N-Glucoside zu Aryl-glucaminen

von *P. Karrer* und *E. Herkenrath*.

(19. VIII. 37.)

Verbindungen aus Glucose und anderen Aldosen mit aromatischen primären Aminen können den Charakter *Schiff'scher* Basen (Typus I) oder glucosidische Struktur (Typus II) besitzen.



¹⁾ Für die Ausführung der Isotopenanalysen möchten wir Herrn Dr. *Epprecht* bestens danken.

²⁾ *N. R. Trenner, K. Morikawa, H. S. Taylor, J. chem. Phys. 5, 203 (1937); K. Morikawa, W. S. Benedict, H. S. Taylor, J. chem. Phys. 5, 212 (1937).*

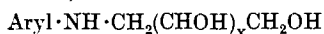
Zuerst sind Kondensationsprodukte vom Charakter der *Schiff*-schen Basen beschrieben worden. Durch Erhitzen von Glucose und Anilin in Alkohol stellten *Schiff*¹⁾ und *Sorokin*²⁾ Glucose-anilid $C_{12}H_{17}NO_5$ her, dem beide Forscher die Struktur I zuerteilten. Später hat jedoch *Sorokin*³⁾ die Verbindung als Stickstoff-glucosid entsprechend dem Bild II aufgefasst und auch die mit p-Toluidin und Glucose erhaltene Verbindung in analoger Weise formuliert. Für die Anhydroformel I sind später noch einmal *v. Miller*, *Plöchl* und *Strauss*⁴⁾ eingetreten.

Irvine und *Gilmour*⁵⁾ bewiesen hierauf in einer ausführlichen Arbeit, dass das aus Anilin und Glucose gebildete Produkt als N-Glucosid (Formel II) formuliert werden muss. Dafür spricht nicht nur die Mutarotation der Verbindung, sondern insbesondere auch der Umstand, dass sie durch Methylierung in ein Tetramethylglucose-anilid übergeht, welches mit dem aus 2,3,4,6-Tetramethylglucose und Anilin zugänglichen identisch ist. Glucosidische Verbindungen liegen nach *Irvine* und *Gilmour*⁶⁾ auch in den Kondensationsprodukten von Glucose mit p-Toluidin, Phenetidin, Naphtylamin, Anthranilsäure usw. vor.

*Amadori*⁷⁾ betrachtete die aus p-Toluidin und Glucose in alkoholischer Lösung entstehende Verbindung ebenfalls als N-Glucosid; dagegen schrieb er einer Substanz, die beim Verschmelzen der beiden Stoffe entsteht, die Formel der *Schiff*'schen Base zu. Neuere Forschungen⁸⁾ machen es indessen wahrscheinlich, dass letzteres Produkt unter Umlagerungsvorgängen entstanden ist und daher eine andere Struktur besitzt.

Soweit sich heute beurteilen lässt, scheint die Konstitution der aus primären aromatischen Aminen und Zuckern in Lösung (z. B. Alkohol) erhältlichen Kondensationsprodukte allgemein am besten durch die Glucosidformel II zum Ausdruck gebracht zu werden.

Solche N-Glucoside sind bekanntlich in neuerer Zeit von erheblichem Interesse geworden, weil sie sich zu Arylglucaminen



reduzieren lassen⁹⁾, die nach dem von *P. Karrer*, *Schöpp*, *Benz* und *Pfähler*¹⁰⁾ ausgearbeiteten Verfahren zur Herstellung von Flavinen Verwendung finden.

¹⁾ A. **154**, 30 (1870).

⁴⁾ B. **27**, 1284 (1894).

²⁾ *Sorokin*, B. **19**, 513 (1886).

⁵⁾ Soc. **93**, 1429 (1906).

³⁾ J. pr. [2] **37**, 291 (1888).

⁶⁾ Soc. **95**, 1545 (1909).

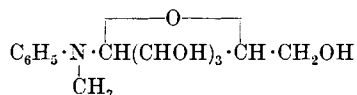
⁷⁾ Atti accad. Lincei [6] **13**, 72 (1931).

⁸⁾ *R. Kuhn* und *F. Weygand*, B. **70**, 769 (1937).

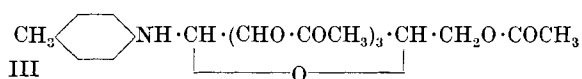
⁹⁾ B. **68**, 216 (1935); Helv. **18**, 69 (1935).

¹⁰⁾ Siehe auch Helv. **18**, 426, 522, 908, 1130, 1143, 1343, 1435 (1935); Helv. **19**, 264, 483 (1936).

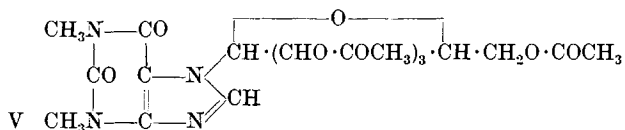
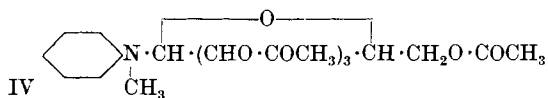
Es stellt sich nun dabei die Frage, ob sich diese Reduktion an den N-Glucosiden selbst abspielt oder ob letztere in der tautomeren Form der *Schiff'schen* Basen der Reduktion unterliegen. Ein geeignetes Material zur Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten schienen uns Verbindungen zu sein, die aus Glucose und sekundären Aminen, wie Methylanilin, entstehen; bei ihnen ist ein Übergang in die *Schiff'schen* Basen unmöglich.



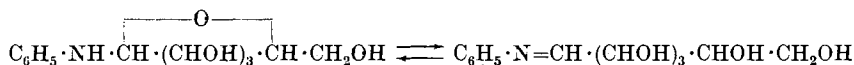
Nachdem wir uns überzeugt hatten, dass sich Tetracetyl-N-p-toluidin-*d*-glucosid



das wir einerseits aus Aceto-brom-glucose und p-Toluidin, andererseits durch Acetylierung von p-Toluidin-*d*-glucosid darstellten, ebenso leicht wie die acetylfreie Verbindung mit Nickel und Wasserstoff reduzieren lässt, unterwarfen wir Tetracetyl-N-methyl-anilin-glucosid (IV)¹⁾ sowie Tetracetyl-theophyllin-*d*-glucosid (V)²⁾ der gleichen Behandlung.



In beiden Fällen erfolgte unter Bedingungen, wie wir sie bei der Reduktion der Kondensationsprodukte primärer aromatischer Amine mit Zuckern einhalten (25 — 30 Atm. H₂-Druck, Temp. 100°) keine Reduktion. Daraus muss die Schlussfolgerung gezogen werden, dass sich die Reduktion in allen Fällen nur an der Form der *Schiff'schen* Base abspielt, die in Lösung mit der N-Glucosidform im Gleichgewicht steht:



Wo der Übergang des Glucosids in die *Schiff'sche* Base aus konstitutionellen Gründen nicht möglich ist, lässt sich die Reduktion zum Glucaminderivat unter den angewandten Versuchsbedingungen

¹⁾ Baker, Soc. 1928, 1590.

²⁾ E. Fischer und B. Helferich, B. 47, 210 (1914).

nicht durchführen. Auch die aus o-Nitranilinen und Zuckern zugänglichen N-Glucoside werden, im Gegensatz zu der Auffassung von *R. Kuhn* und *Ströbele*¹⁾, zweifellos nicht in der glucosidischen Form der Hydrierung unterliegen, sondern in der mit ihr im Gleichgewicht stehenden Form der *Schiff'schen* Base. Die Reduktion der o-Nitroanilin-glucoside zu Glucaminderivaten fällt unter das allgemeine Verfahren, das früher für die Reduktion der Kondensationsprodukte von aromatischen primären Aminen und Zuckern ausgearbeitet worden ist²⁾.

Experimentelle Ergänzungen.

1) 2,3,4,6-Tetracetyl-p-toluidin-glucosid, dargestellt aus Acetobrom-glucose und p-Toluidin³⁾, wurde der Druckhydrierung unterworfen (25 Atm. H₂-Druck, 100°, 4 Stunden) und hierauf mit Ammoniak verseift. Dabei entstand N-p-Tolyl-*d*-glucamin vom Smp. 139,5°⁴⁾. Dasselbe p-Tolyl-*d*-glucamin bildet sich, wenn man p-Toluidin und Glucose in Alkohol löst und reduziert oder wenn p-Toluidin-*d*-glucosid isoliert und hierauf dem Reduktionsprozess unterworfen wird.

2) Tetracetyl-N-methyl-anilin-*d*-glucosid (Formel IV) wird vorteilhafter aus absolutem Äthanol (statt Äther-Ligroin) umkrystallisiert. Smp. 102°. Die Druckhydrierung (25 Atm. H₂-Druck, 100°, 4 Stunden) veränderte die Verbindung nicht. Sie schmolz nachher ebenfalls bei 102° (Mischschmelzpunkt 102°).

C ₂₁ H ₂₇ O ₉ N	Ber. C 57,62	H 6,22%
	Gef. „ 57,65	„ 6,33%

Chemisches Institut der Universität, Zürich.

¹⁾ B. **70**, 773, und zwar S. 778 (1937). „Die Schwierigkeit der Aufgabe (Reduktion) ist weniger durch die Stabilität des O-Ringes..... bedingt.“ — E.P. 461 245 der *I. G. Farbenindustrie A.-G.*

²⁾ *P. Karrer, Schöpp, Benz. Pfähler*, *Helv.* **18**, 69 (1935). — *F. Hoffmann-La Roche & Co.*, D.R.P. Anm. H. 141 763.

³⁾ *J. W. Baker*, *Soc.* **1928**, 1583.

⁴⁾ *P. Karrer, Salomon, Kunz, Seebach*, *Helv.* **18**, 1338 (1935). — *P. Karrer, Meerwein*, *Helv.* **19**, 269 (1936).