

## 243. Fritz Micheel und Bernhard Schleppinghoff: Zur Kenntnis der Amadori-Umlagerung

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

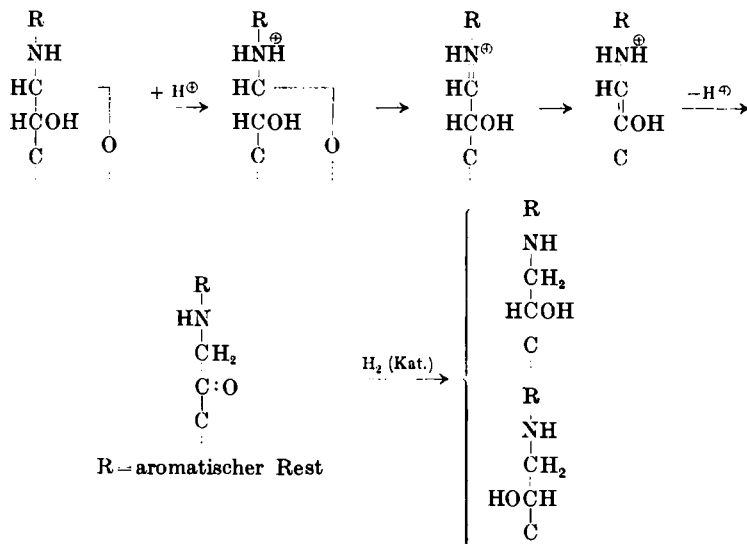
(Eingegangen am 17. Februar 1956)

Die Fähigkeit aromatischer *N*-Glykoside, die Amadori-Umlagerung einzugehen, wird durch *o/p*-dirigierende Substituenten in der 2- oder 4-Stellung zum N-Atom begünstigt, durch *m*-dirigierende in 2- oder 4-Stellung erschwert. Umgekehrt wirken *o/p*-dirigierende Substituenten in 3-Stellung erschwerend, *m*-dirigierende in 3-Stellung jedoch fördernd. Chlor-Substitution in 3- oder 4-Stellung wirkt erschwerend. Die Amadori-Produkte zeigen im IR-Spektrum eine charakteristische Bande bei 3570 cm<sup>-1</sup>.

Die von M. Amadori<sup>1)</sup> entdeckte Umlagerung der *N*-Glykoside von Alkalosen gewisser aromatischer Amine, die zu *N*-Aryl-Derivaten der zugehörigen 1-Desoxy-1-aminoaryl-ketosen führt<sup>2)</sup>, kann weder in ihrem Reaktionsmechanismus als geklärt angesehen werden, noch ist mit Sicherheit bekannt, welche strukturellen Voraussetzungen ein *N*-Glykosid erfüllen muß, damit es zu dieser Umlagerung befähigt ist.

Die Amadori-Produkte zeichnen sich vor den isomeren *N*-Glykosiden, aus denen sie erhalten werden, durch folgende Eigenschaften aus: Der N-haltige Rest kann (was ihrer Struktur entspricht) nicht durch saure Hydrolyse ohne Veränderung der Zuckerkomponente abgespalten werden.

Sie zeigen ferner ein charakteristisches Reduktionsvermögen gegenüber Methylenblau, Kaliumhexacyanoferrat (III), 2,6-Dichlorphenol-indophenol, *o*-Dinitrobenzol u. a. Oxydationsmitteln.



R = aromatischer Rest

<sup>1)</sup> Atti Reale Accad. Lincei, Rend. [6] 13, 72, 195 [1931]; C. 1931 I, 3109; II, 41.

<sup>2)</sup> R. Kuhn u. L. Birkofer, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 1745 [1936]; 71, 621 [1938]; R. Kuhn u. F. Weygand, ebenda 70, 769 [1937].

Nur recht wenige Amadori-Produkte wurden kristallin erhalten. Man hat deshalb auf ihr Vorliegen und ihre Bildungsgeschwindigkeit aus dem Reduktionsvermögen gegenüber den oben genannten Oxydationsmitteln geschlossen<sup>3)</sup>. Zuverlässiger sind die Ergebnisse der katalytischen Hydrierung<sup>4)</sup>, die zu 1-Amino-zuckeralkoholen führen, die am C<sup>2</sup> auch die epimere Konfiguration haben können (siehe die Formeln auf Seite 1702).

Rein aliphatische Amadori-Produkte sind bisher wenig bekannt; erwähnt sei ein von A. Klemmer und F. Micheel<sup>5)</sup> aus einem Sarkosin-*N*-D-glucosid dargestelltes Amadori-Produkt (als Acetat kristallin erhalten). Wiederholt wurden *N*-Glykoside irrtümlich als Amadori-Produkte angesprochen und umgekehrt.

Wir haben die Amadori-Umlagerung unter Berücksichtigung der *o*-, *p*- oder *m*-Substitution des aromatischen Ringes und der dirigierenden Wirkung der Substituenten (*o*, *p* oder *m*) untersucht. Die IR-Spektren wurden dabei herangezogen; sie zeigen eine für die Amadori-Produkte besonders charakteristische Bande bei 3570 cm<sup>-1</sup> (siehe unten).

Unsere Ergebnisse sind folgende:

Befindet sich bei einem Phenyl-*N*-D-glucosid in 2- oder 4-Stellung zum N-Atom eine nach *ortho* oder *para* dirigierende Gruppe, so bilden sich unter den üblichen Bedingungen die zugehörigen 1-Desoxy-1-aminophenyl-D-fructose-Derivate in hoher Ausbeute (isoliert in krist. Form). Es wurden auf diese Art umgesetzt: die *N*-D-Glucoside des

|                                     |                                       |
|-------------------------------------|---------------------------------------|
| <i>o</i> - und <i>p</i> -Toluidins, | <i>o</i> - und <i>p</i> -Anisidins,   |
| <i>p</i> -Äthyl-anilins,            | <i>o</i> - und <i>p</i> -Phenetidins. |

Befinden sich die gleichen Substituenten jedoch in 3-Stellung zum N-Atom, so werden die unveränderten *N*-Glykoside in hoher Ausbeute (70–75 %) kristallin zurückgewonnen. Die Amadori-Umlagerung erfolgt also in diesem Falle, wenn überhaupt (es tritt Reduktionsvermögen gegenüber Methylenblau usw. auf), nur schwer.

Wenn andererseits in 2- oder 4-Stellung zum N-Atom *m*-dirigierende Substituenten stehen (Carboxy-, Carbäthoxy- oder Nitrogruppe), so werden ebenfalls die *N*-Glykoside in hoher Ausbeute (70–75 %) kristallin zurückgewonnen, wobei nur auf Grund des Reduktionsvermögens auf die Bildung von wenig Amadori-Produkt geschlossen werden kann. Stehen jedoch die gleichen *m*-dirigierenden Substituenten in 3-Stellung zum N-Atom, so können unter den Bedingungen der Amadori-Umlagerung die *N*-Glykoside nur zu 20–25 % (kristallin) zurückgewonnen werden. Das starke Reduktionsvermögen des restlichen amorphen Teiles zeigt eine Amadori-Umlagerung an.

Bemerkenswert ist die Wirkung von Halogen-Substitution. Sowohl in 4- wie in 3-Stellung erschwert ein Chloratom die Umlagerung (Zurückgewinnen des kristallinen *N*-Glucosides in einer Ausbeute von 60–70 %). Die Tafel 1 zeigt die bisherigen Ergebnisse:

<sup>3)</sup> z. B. S. Bayne u. W. H. Holms, J. chem. Soc. [London] 1952, 3247.

<sup>4)</sup> F. Weygand, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 1259 [1940].

<sup>5)</sup> Chem. Ber. 89, 1242 [1956].

Tafel 1. Verhalten von *N*-Glucosiden, deren Aryl-Aglucon verschieden substituiert ist, unter den Bedingungen der Amadori-Umlagerung

| Aglucon                | Schmp.                | Amadori-Produkt |                     | <i>N</i> -Glucosid nach versuchter Umlagerung zurückgewonnen (% d. Th.) |
|------------------------|-----------------------|-----------------|---------------------|---|
|                        |                       | Schmp.          | Ausbeute (% d. Th.) |   |
| 2-Methyl-phenylamin .. | 99°                   | 127°            | 62                  | —   |
| 3-Methyl-phenylamin .. | 106°                  | —               | —                   | 71  |
| 4-Methyl-phenylamin .. | 113°                  | 154°            | 79                  | —   |
| 4-Äthyl-phenylamin ... | unmittelb. umgelagert | 154°            | 72                  | —   |
| 2-Methoxy-phenylamin   | 129°                  | 150°            | 70                  | —   |
| 3-Methoxy-phenylamin   | amorph                | —               | —                   | 70 (isoliert als krist. Acetat)   |
| 4-Methoxy-phenylamin   | 86°                   | 140°            | 74                  | —   |
| 2-Äthoxy-phenylamin .  | 106°                  | 155°            | 57                  | —   |
| 4-Äthoxy-phenylamin .  | 114°                  | 154°            | 77                  | —   |
| 3-Chlor-phenylamin ... | 126°                  | —               | —                   | 52*)  |
| 4-Chlor-phenylamin ... | 143°                  | —               | —                   | 69; 56*)  |
| 3-Nitro-phenylamin ... | 175°                  | —               | —                   | 24  |
| 4-Nitro-phenylamin ... | 179°                  | —               | —                   | 67  |
| 2-Carboxy-phenylamin   | 135°                  | —               | —                   | 72  |
| 3-Carboxy-phenylamin   | 112°                  | —               | —                   | 22  |
| 4-Carboxy-phenylamin   | 135°                  | —               | —                   | 68  |

\*) Ausbeute bei verschärften Bedingungen (siehe Versuchsteil).

Dieser bemerkenswerte Einfluß der Substituenten auf die Leichtigkeit der Umlagerung bildet eine Stütze für den von F. Weygand<sup>6)</sup> vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus, der auf Grund der Tatsache, daß die Umlagerung nach Zugabe von H-Ionen, jedoch im basischen Milieu, vor sich geht, das positive N-Ion einer Schiffschen Base als Zwischenprodukt ansieht. Auch Stoffe mit aktiven Methylengruppen können als Protonen-Donatoren wirken<sup>7)</sup>.

Aus unseren Ergebnissen folgt nun:

Wirken die Substituenten auf die Elektronenverteilung des aromatischen Ringes im Sinne der Erhöhung der Elektronendichte am das N-Atom tragenden C-Atome, so tritt Amadori-Umlagerung leicht ein; wirken sie im entgegengesetzten Sinne, so erhält man das *N*-Glykosid in hoher Ausbeute zurück (die Amadori-Umlagerung ist stark erschwert oder bleibt evtl. aus).

Eine Zwischenstellung nimmt das Halogen ein: es bedingt durch seinen induktiven Effekt eine Verarmung an Elektronen im Ringe, so daß in *m*- wie in *p*-Stellung die Amadori-Umlagerung erschwert wird. Die Erhöhung der Elektronendichte am C-Atome, das das N-Atom trägt, bewirkt bei letzterem eine größere Befähigung zur Bildung eines N<sup>+</sup>-Ions und damit eine Begünstigung der Amadori-Umlagerung. Eine Verringerung der Elektronendichte an diesem C-Atom wirkt demgemäß in umgekehrtem Sinne.

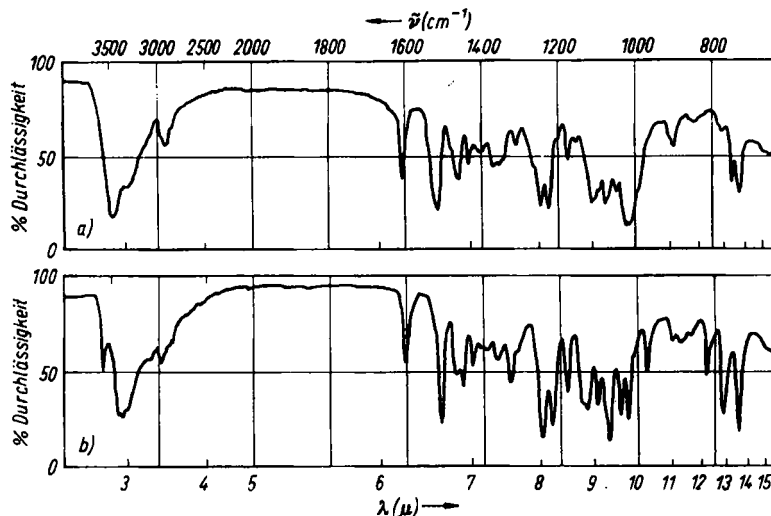
<sup>6)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 1259, 1278 [1940].

<sup>7)</sup> J. E. Hodge u. C. E. Rist, J. Amer. chem. Soc. **74**, 1494 [1952]; **75**, 316 [1953].

Die Untersuchung der IR-Absorption zeigte folgendes: Die Amadori-Produkte weisen zum Unterschied von den *N*-Glykosiden eine Reihe von Banden auf, von denen eine mittelstarke bei  $3570\text{ cm}^{-1}$  besonders charakteristisch ist. Die Abbild. 1 zeigt das charakteristische Spektrum eines *N*-Glykosids ([2-Methoxy-phenylamino]-*N*-D-glucosid) (a) und dasjenige seines Amadori-Produktes (1-Desoxy-1-[2-methoxy-phenylamino]-D-fructose) (b). Dieses Amadori-Produkt wurde früher<sup>1)</sup> als *N*-Glykosid angesprochen. Es ist jedoch ein Amadori-Produkt, und das zugehörige *N*-Glykosid wurde von uns hergestellt. Analog liegen die Verhältnisse bei den entsprechenden Äthoxyderivaten. Man kann also mit Hilfe dieser Bande aromatische Amadori-Produkte mit Sicherheit von *N*-Glykosiden unterscheiden.

Weitere für die Amadori-Produkte charakteristische Banden zeigt Tafel 2. Die Bande bei  $3570\text{ cm}^{-1}$  könnte als eine besonders charakteristische Bande der glykosidischen Hydroxylgruppe am  $\text{C}^2$  des Fructoserestes angesprochen werden, da sie bei der katalytischen Hydrierung mit Raney-Nickel, die zu den beiden epimeren Hexitderivaten (1-Desoxy-1-[2-methoxy-phenylamino]-D-sorbit bzw. -D-mannit) führt, verschwindet (ebenso verschwinden dabei die übrigen, für die Amadori-Produkte charakteristischen Banden). Diese Bande kann keine NH-Schwingung sein, da letztere beim Tetra-*O*-benzoat der 1-Desoxy-1-[4-methyl-phenylamino]-D-fructose bei  $3350\text{ cm}^{-1}$  liegt.

Die IR-Spektren der *N*-Glykoside der *p*-Amino-benzoesäure und ihres Äthylesters und des *p*-Nitrilins zeigen gegenüber denen der übrigen untersuchten *N*-Glykoside noch eine Besonderheit. Bei ihnen tritt eine kleine



Abbild. 1. IR-Spektren von [2-Methoxy-phenylamino]-*N*-D-glucosid (a) und 1-Desoxy-1-[2-methoxy-phenylamino]-D-fructose (b)

scharfe Bande bei  $3540\text{ cm}^{-1}$  auf. Diese ist jedoch deutlich verschieden von der für Amadori-Produkte charakteristischen bei  $3570\text{ cm}^{-1}$ . *N*-Acetyl-*p*-amino-benzoesäureester gibt die Bande von  $3540\text{ cm}^{-1}$  nicht. Auch diese

Tafel 2. Charakteristische Banden der IR-Spektren verschiedener Amadori-Produkte (in KBr)

- 1-Desoxy-1-[4-methyl-phenylamino]-D-fructose (A)  
 1-Desoxy-1-[4-äthyl-phenylamino]-D-fructose (B)  
 1-Desoxy-1-[2-methoxy-phenylamino]-D-fructose (C)  
 1-Desoxy-1-[4-methoxy-phenylamino]-D-fructose (D)  
 1-Desoxy-1-[4-äthoxy-phenylamino]-D-fructose (E)

| Subst. | Wellenzahl in $\text{cm}^{-1}$ |          |          |         |          |          |
|--------|--------------------------------|----------|----------|---------|----------|----------|
| (A)    | 3570 (m)                       | 1243 (m) | 1025 (m) | 983 (m) | 822 (st) | 775 (st) |
| (B)    | 3570 (m)                       | 1243 (m) | 1025 (m) | 983 (m) | 822 (st) | 775 (st) |
| (C)    | 3570 (m)                       | 1247 (m) | 1025 (m) | 978 (m) | 825 (st) | 780 (st) |
| (D)    | 3570 (m)                       | 1240 (m) | 1025 (m) | 988 (m) | 822 (st) | 775 (st) |
| (E)    | 3570 (m)                       | 1244 (m) | 1025 (m) | 980 (m) | 818 (st) | 775 (st) |

m = mittelstark; st = stark.

Bande verschwindet, wenn man z. B. das [4-Carbäthoxy-phenylamino]-N-D-glucosid zum Hexitderivat hydriert.

Für die IR-Messungen stand ein Instrument Perkin-Elmer, Modell 21, zur Verfügung. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für dessen Überlassung.

### Beschreibung der Versuche

Die bereits bekannten N-D-Glucoside wurden nach den Vorschriften der Literatur dargestellt.

[1-Amino-2-methoxy-phenyl]-N-D-glucosid: 5 g frisch destilliertes o-Anisidin werden mit 7.5 g D-Glucose unter Zugabe von 2 ccm Wasser auf dem Dampfbade erhitzt. Nach ungefähr  $\frac{1}{3}$  Stde. bildet sich aus den zwei Schichten eine homogene Phase. Zur Vervollständigung der Reaktion wird weitere 10 Min. erhitzt. Nach Zugabe von 20 ccm Äthanol und 5 ccm Äther kristallisiert im Eisschrank das N-Glucosid in Nadeln aus; es wird aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 60% d. Th.; Schmp. 129°.  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-79^\circ$  ( $c = 1$ , Pyridin); IR-Spektrum s. Abbild. 1a).

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}$  (285.3) Ber. C 54.73 H 6.71 N 4.91 Gef. C 55.02 H 6.64 N 4.93

Analog wurde das [1-Amino-2-äthoxy-phenyl]-N-D-glucosid hergestellt. Schmp. 106°.  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-63^\circ$  ( $c = 1$ , Pyridin).

2.3.4.6-Tetraacetyl-1-[1-amino-2-methoxy-phenyl]-N-D-glucosid: Eine auf 0° gekühlte und mit 8 ccm Acetanhydrid versetzte Lösung von 1 g [2-Methoxy-phenylamino]-N-D-glucosid in 8 ccm absol. Pyridin wird über Nacht im Eisschrank stehen gelassen und dann in Eiswasser gegossen. Das ausgefallene Kristallinat wird aus Äthanol umkristallisiert. Lange Nadeln vom Schmp. 151°. Ausb. 75% d. Th.;  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-72^\circ$  ( $c = 1$ , Pyridin).

$\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_{10}\text{N}$  (453.4) Ber. C 55.62 H 6.00 N 3.09 Gef. C 55.90 H 6.24 N 3.10

1-Desoxy-1-[2-methoxy-phenylamino]-D-fructose: 5 g frisch destilliertes o-Anisidin und 7.5 g D-Glucose werden mit 2 ccm Wasser und 0.5 ccm 2*n* Essigsäure auf dem Dampfbade erhitzt. Nach ca. 10 Min. bildet sich eine goldgelb gefärbte homogene Lösung. Diese wird weitere 5 Min. auf dem Dampfbad erhitzt und nach dem Erkalten mit 20 ccm Äthanol und 5 ccm Äther versetzt. In der Kälte kristallisiert das Amadori-Produkt in Schuppen aus. Umkristallisiert aus Äthanol, Schmp. 150°; Ausb. 65% d. Th.;  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-43^\circ$  ( $c = 1$ , Pyridin). IR-Spektrum s. Abbild. 1b).

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}$  (285.3) Ber. C 54.73 H 6.71 N 4.91 Gef. C 54.65 H 6.52 N 5.19

1-Desoxy-1-[4-äthyl-phenylamino]-D-fructose: 1 g 4-Äthyl-anilin vom Sdp. 210–214° wird mit 1 g D-Glucose, 0.5 ccm Wasser und 0.2 ccm 2*n* Essigsäure auf dem Dampfbad erhitzt. Nach 10 Min. entsteht eine homogene Phase. Man erhitzt weitere 5 Min. und setzt nach dem Abkühlen 10 ccm Äthanol hinzu. Aus der dunkel-

braunen Lösung kristallisiert im Eisschrank das Amadori-Produkt in Schuppen aus. Umkristallisiert aus Äthanol, Schmp. 154° (Ausb. 63% d. Th.).  $[\alpha]_D^{21}$ : -45° ( $c = 1$ , Pyridin).

$C_{14}H_{21}O_6N$  (283.3) Ber. C 59.32 H 7.47 N 4.94 Gef. C 59.19 H 7.45 N 5.02

Hydrierung von 1-Desoxy-1-[2-methoxy-phenylamino]-D-fructose: a) 1-Desoxy-1-[2-methoxy-phenylamino]-D-mannit\*): 1 g 1-Desoxy-1-[2-methoxy-phenylamino]-D-fructose wird in 100 ccm 70-proz. Äthanol mit ca. 3 g frisch bereitetem Raney-Nickel<sup>8)</sup> versetzt. Es wird solange auf dem Dampfbad erhitzt, bis in einer entnommenen Probe Methylenblau nicht mehr reduziert wird (ca. 40 Min.). Es wird vom Katalysator abfiltriert, mit heißem Äthanol nachgewaschen und das Filtrat i. Vak. auf 20 ccm eingengt. Im Eisschrank fällt das Hydrierungsprodukt in langen verfilzten Nadeln aus. Diese werden aus 15 ccm Äthanol umkristallisiert. Die Mutterlauge wird, wie unten beschrieben, aufgearbeitet. Ausb. 790 mg (78% d. Th.); Schmp. 165°.  $[\alpha]_D^{21}$ : +21° ( $c = 1$ , Pyridin).

$C_{13}H_{21}O_6N$  (287.3) Ber. C 54.34 H 7.37 N 4.88 Gef. C 54.10 H 6.91 N 4.77

b) 1-Desoxy-1-[2-methoxy-phenylamino]-D-sorbit\*): Die Mutterlauge der I. Kristallisation wird i. Vak. zum Sirup eingedampft. Der Rückstand wird aus 5 ccm Äthanol umkristallisiert und die Umkristallisation wiederholt. Ausb. 50 mg (4.9% d. Th.); Schmp. 155°.  $[\alpha]_D^{21}$ : -5° ( $c = 1$ , Pyridin). Die IR-Spektren der beiden Hydrierungsprodukte sind voneinander verschieden.

$C_{13}H_{21}O_6N$  (287.3) Ber. C 54.34 H 7.37 N 4.88 Gef. C 54.24 H 7.51 N 4.82

Hydrierung des [4-Carbäthoxy-phenylamino]-N-D-glucosids (1-Desoxy-1-[4-carbäthoxy-phenylamino]-D-sorbit\*): Die Lösung von 1 g 4-Aminobenzoessäure-äthylester-N-D-glucosid in 100 ccm 70-proz. Äthanol wird mit ca. 3 g Raney-Nickel 30 Min. auf dem Dampfbad erhitzt, vom Katalysator abfiltriert, das Filtrat i. Vak. zur Trockene eingedampft und der Rückstand in 10 ccm Äthanol gelöst. Das in der Kälte sich ausscheidende Produkt wird aus 10 ccm Äthanol umkristallisiert. Ausb. 840 mg (83% d. Th.); Schmp. 116°.  $[\alpha]_D^{21}$ : -36° ( $c = 1$ , Pyridin).

$C_{15}H_{23}O_7N$  (329.3) Ber. C 54.74 H 7.04 N 4.25 Gef. C 54.83 H 6.93 N 4.19

Die Amadori-Umlagerungen wurden bei den nicht im Versuchsteil gesondert beschriebenen Stoffen nach folgender Methode durchgeführt: Die Lösungen von 1 g des Aryl-N-D-glucosids in 20 ccm Äthanol werden mit 0.2 ccm  $nHCl$  versetzt und ca. 30 Min. auf dem Dampfbade erhitzt. Der Grad der Dunkelfärbung ist verschieden, von Goldgelb bis Dunkelbraun. Die Lösungen werden i. Vak. auf 10 ccm eingengt und in der Kälte der Kristallisation überlassen. Dabei entsteht entweder ein Amadori-Produkt oder in wechselnder Ausbeute (siehe Tafel 1) das Ausgangs-N-Glucosid, oder es wird ein dunkelbrauner nicht kristallisierender Sirup erhalten, der, in Äthanol gelöst, durch Zugabe von Äther als amorphes Produkt gewonnen werden kann.

N-Glucoside der 2-, 3- bzw. 4-Amino-benzoessäure: 2.5 g der betreffenden Aminobenzoessäure werden mit 3.5 g getrockneter D-Glucose und 20 ccm absol. Methanol unter Zugabe einer Spatelspitze Zinkchlorid solange auf dem Dampfbade erhitzt, bis alles in Lösung gegangen ist. Nach weiterem 10 Min. langem Erhitzen wird i. Vak. zur Trockene gedampft. Der Rückstand wird in 15 ccm Äthanol gelöst. Beim Stehenlassen im Eisschrank kristallisiert das N-Glucosid aus. Es wird aus Äthanol umkristallisiert.

2-Amino-benzoessäure-N-D-glucosid, Schmp. 135°

3-Amino-benzoessäure-N-D-glucosid, Schmp. 112°

4-Amino-benzoessäure-N-D-glucosid, Schmp. 135°

Hydrolyse des 4-Amino-benzoessäure-N-D-glucosids: Da das IR-Spektrum des 4-Amino-benzoessäure-N-D-glucosides in der Nähe der oben erwähnten Amadori-Bande

\*) Die Zuordnung als Mannit- bzw. Sorbit-Derivat erfolgte lediglich auf Grund des Drehwertes (vergl. F. Weygand, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 1282 [1940]).

8) Nach der Methode von R. Mozingo, Org. Syntheses 21, 15; J. V. Karabinos u. A. T. Ballun, J. Amer. chem. Soc. 75, 4501 [1953].

eine ähnliche Bande zeigt, wurde zur eindeutigen Festlegung, ob ein Amadori-Produkt oder ein *N*-Glucosid vorliegt, eine Hydrolyse durchgeführt. Die Lösung von 800 mg 4-Amino-benzoesäure-*N*-*D*-glucosid in 10 ccm Wasser wird mit 2 ccm 5*n* HCl 30 Min. bei 23° stehen gelassen, mit Natriumcarbonat neutralisiert und zweimal mit Äther extrahiert. Ausb. aus der Ätherphase 260 mg 4-Amino-benzoesäure (theoretisch 365 mg); die wäßr. Phase enthält die *D*-Glucose.

Versuche zur Umlagerung von [4-Chlor- bzw. 3-Chlor-phenylamino]-*N*-*D*-glucosid: 0.6 g des *N*-Glucosids werden mit 0.2 g des Hydrochlorides des betreffenden Amins und 0.2 ccm *n* HCl bis zu 40 Min. auf dem Dampfbade erhitzt. Es werden 52–56% der Ausgangsglucoside neben braunem Sirup zurückgewonnen. Auch wenn die Temperatur durch Verwendung von Octylalkohol als Lösungsmittel bis auf 180° gesteigert wurde, konnten noch 50–65% der Ausgangsglucoside zurückgewonnen werden; daneben entstand ein schwarzbrauner Sirup.

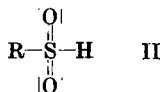
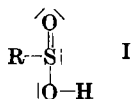
#### 244. Adolf Wagner, Hermann J. Becher<sup>\*)</sup> und Karl-Georg Kottenhahn: Über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Sulfoxyden und Thiophenol bzw. Phenol

[Aus dem Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart]

(Eingegangen am 17. März 1956)

Mit Hilfe von IR-Spektren wurde nachgewiesen, daß Sulfoxyde und Thiophenol bzw. Phenol über Wasserstoffbrücken assoziieren. Die Lage der S–H-Valenzschwingung wurde bei einigen substituierten Thiophenolen für die reinen Substanzen und für die Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff und ebenso für Mischungen von Thiophenol mit verschiedenen Sulfiden, Sulfoxyden und Sulfonen bestimmt.

In einer früheren Arbeit aus dem hiesigen Institut<sup>1)</sup> wurde den Sulfin-säuren auf Grund von UV-Spektren die Struktur I zugeordnet. Dieses Ergebnis stand im Gegensatz zu den Befunden von J. N. Gurjanowa und J. K. Ssyarkin<sup>2)</sup>, die aus Raman- und IR-Spektren für die Sulfin-säuren die Struktur II ableiteten.



Zur Aufklärung dieser Diskrepanz dehnten wir die Untersuchungen auf das IR-Gebiet aus. Währenddessen erschien von S. Detoni und D. Hadzi<sup>3)</sup> gleichfalls eine Arbeit über die Struktur der Sulfin-säuren. Die darin aus den UV- und IR-Spektren gezogenen Schlüsse decken sich mit unseren Ergebnissen<sup>4)</sup>.

<sup>\*)</sup> Institut für anorganische Chemie der Techn. Hochschule Stuttgart.

<sup>1)</sup> H. Bredereck, G. Brod u. G. Höschele, Chem. Ber. 88, 438 [1955].

<sup>2)</sup> C. 1950 I, 690; C. A. 1949, 5245.

<sup>3)</sup> J. chem. Soc. [London] 1955, 3163.

<sup>4)</sup> K.-G. Kottenhahn, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Stuttgart 1956.