

RÉSUMÉ.

La carvone régénérée de sa semicarbazone est la p-menthadiène-1(6);8(9)-one-(2). La structure p-menthadiène-1(7);8(9)-one-(2) est exclue.

Laboratoires scientifiques de *L. Givaudan & Cie. S.A.*,
Vernier-Genève.

Laboratoires de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie de l'Université, Genève.

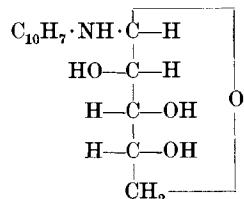
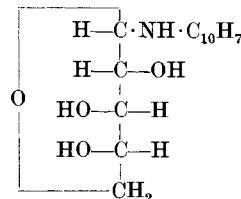
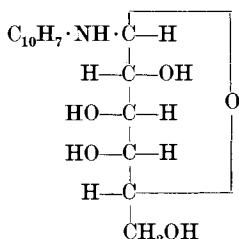
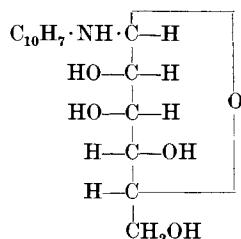
12. Über N-Glykoside des β -Naphtylamins

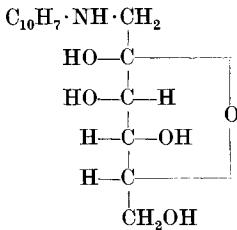
von H. Lehr und H. Erlenmeyer.

(14. XII. 45.)

In einer früheren, gemeinsam mit *H. Bloch* durchgeföhrten Untersuchung¹⁾ wurde über die hemmende Wirkung von einer Reihe von N-Glykosiden auf das Wachstum von Tuberkelbazillen berichtet. Im folgenden soll über die Darstellung der aus β -Naphtylamin erhaltenen Präparate berichtet werden, die im Zusammenhang mit dieser Untersuchung neu synthetisiert wurden. Die bei der Kondensation des Amins mit den Aldosen sich bildenden Produkte müssen als N-Glykoside formuliert werden, so dass die aus β -Naphtylamin mit den Zuckern *d*-Arabinose, *l*-Arabinose, *d*-Galaktose und *d*-Mannose erhaltenen Verbindungen die N-Glykoside (I—IV) darstellen.

Weiterhin wurde von den aus solchen Glykosiden durch eine *Amadori-Umlagerung* zu erhaltenden Isomeren neu dargestellt das N- β -Naphtyl-d-isoglucozamin (V).

I β -Naphtylamin-*d*-arabinosidII β -Naphtylamin-*l*-arabinosidIII β -Naphtylamin-*d*-galactosidIV β -Naphtylamin-*d*-mannosid¹⁾ H. Lehr, Hubert Bloch und H. Erlenmeyer, Helv. **28**, 1415 (1945).

V N- β -Naphthyl-d-isoglucosamin β -Naphthylamin und d-Arabinose.

2 g β -Naphthylamin und 2 g d-Arabinose werden in 40 cm³ absolutem Alkohol bis zur vollständigen Lösung auf dem Wasserbad erhitzt, was etwa 20 Minuten in Anspruch nimmt. Nach dem Erkalten beginnt nach einigen Stunden Krystallisation und nach 24 Stunden werden die zu Drusen vereinigten, farblosen Nadeln abgesaugt. β -Naphthylamin-d-arabinosid krystallisiert aus Alkohol in kleinen derben Nadeln, die bei 168—170° unter Zersetzung schmelzen.

4,251 mg Subst. geben 10,15 mg CO₂ und 2,30 mg H₂O
 5,306 mg Subst. geben 0,256 cm³ N₂ (26°, 741 mm)

C₁₅H₁₇O₄N Ber. C 65,42 H 6,22 N 5,09%
 Gef. „, 65,15 „, 6,05 „, 5,37%

[α]_D²⁰ = +108,7° (c = 3,715 in Pyridin)

 β -Naphthylamin und l-Arabinose.

β -Naphthylamin-l-arabinosid wurde in analoger Weise dargestellt. Man erhält die Verbindung aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Smp. 164—166° (Zers.).

4,375 mg Subst. geben 10,44 mg CO₂ und 2,41 mg H₂O
 5,776 mg Subst. geben 0,273 cm³ N₂ (25°, 741 mm)

C₁₅H₁₇O₄N Ber. C 65,42 H 6,22 N 5,09%
 Gef. „, 65,12 „, 6,16 „, 5,27%

[α]_D²⁰ = -109,1° (c = 3,64 in Pyridin)

 β -Naphthylamin und d-Galaktose.

4 g β -Naphthylamin und 4,5 g d-Galaktose werden in 75 cm³ 90-proz. Alkohol auf dem Wasserbad bis zur vollständigen Lösung erhitzt. Dann wird noch 1 Stunde weiter erwärmt und schliesslich die Hälfte des Alkohols im Vakuum abdestilliert. Die verbleibende Lösung wird mit überschüssigem Äther versetzt. Nach 24 Stunden hat sich das β -Naphthylamin-d-galaktosid abgeschieden, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol einen Smp. von 138—140° zeigt.

4,175 mg Subst. geben 9,56 mg CO₂ und 2,49 mg H₂O
 6,414 mg Subst. geben 0,264 cm³ N₂ (25°, 739 mm)

C₁₆H₁₉O₅N Ber. C 62,92 H 6,27 N 4,59%
 Gef. „, 62,36 „, 6,66 „, 4,58%

[α]_D²⁰ = -130,7° (c = 4,82 in Pyridin)

β -Naphthylamin-d-galaktosid kann auch auf andere Weise dargestellt werden¹⁾. Erhitzt man 5 g d-Galaktose und 4 g β -Naphthylamin unter Zusatz von 1,5 cm³ Wasser vorsichtig auf freier Flamme, so tritt unter Aufschäumen lebhafte Reaktion ein. Man erhitzt noch einige Minuten bis die Lösung homogen ist, fügt 10 cm³ Alkohol hinzu und lässt krystallisieren. Das auf diese Weise gewonnene β -Naphthylamin-d-galaktosid zeigt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol einen Smp. von 139—140° und ist mit der obigen Verbindung identisch.

¹⁾ Vgl. F. Weygand, B. 72, 1663 (1939).

β-Naphtylamin und d-Mannose.

1 g *β*-Naphtylamin und 1 g *d*-Mannose werden in 20 cm³ absolutem Alkohol unter Zusatz einer Spur Ammoniumchlorid auf dem Wasserbad erwärmt. Während des Erwärmens beginnt die Abscheidung von *β*-Naphtylamin-*d*-mannosid. Nach 20 Minuten lässt man erkalten und saugt das Rohprodukt ab. Die Verbindung krystallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln vom Smp. 195—198°.

4,315 mg Subst. geben 10,05 mg CO₂ und 2,49 mg H₂O

6,285 mg Subst. geben 0,257 cm³ N₂ (17,5°, 738 mm)

C₁₆H₁₈O₅N Ber. C 62,92 H 6,27 N 4,59%

Gef. „, 63,02 „, 6,40 „, 4,66%

[α]_D¹⁹ = -224° (c = 1,585 in Pyridin)

β-Naphtylamin und d-Glucose.

8 g *β*-Naphtylamin und 10 g Glucose werden unter Zusatz von 3 cm³ Wasser auf freier Flamme vorsichtig erhitzt. Nach wenigen Minuten erhält man eine homogene Lösung, die beim Abkühlen sehr viskos wird. Man nimmt in 20 cm³ Alkohol auf und versetzt mit überschüssigem Äther. Nach 1—2 Tagen ist das Glucosid auskrystallisiert und kann aus Alkohol umkrystallisiert werden. Die farblosen Nadeln zeigen einen Smp. von 117°. Die Verbindung ist identisch mit dem in der Literatur bereits beschriebenen *β*-Naphtylamin-*d*-glucosid, das auf andere Weise dargestellt worden ist¹⁾.

Werden 2,5 g Glucose, 2 g *β*-Naphtylamin und 1 cm³ Wasser unter Zusatz von 0,125 cm³ 2-n. Essigsäure auf freier Flamme erhitzt, so erhält man unter Aufschäumen nach 1—2 Minuten eine homogene Lösung. Man erhitzt noch 15—20 Minuten im siedenden Wasserbad, fügt nach dem Erkalten 10 cm³ Alkohol hinzu und lässt krystallisieren. Nach mehreren Tagen werden die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so das N-*β*-Naphtyl-*d*-isoglucosem in weissen, verfilzten Nadeln vom Smp. 148—150°.

5,053 mg Subst. geben 11,68 mg CO₂ und 2,90 mg H₂O

5,580 mg Subst. geben 0,231 cm³ N₂ (22°, 735 mm)

C₁₆H₁₈O₅N Ber. C 62,93 H 6,27 N 4,59%

Gef. „, 63,08 „, 6,42 „, 4,63%

[α]_D²⁰ = -21° (c = 3,33 in Pyridin)

N-*β*-Naphtyl-*d*-isoglucosem ist in kaltem Wasser schwer löslich. Versetzt man jedoch die wässrige Aufschlämung der Substanz mit einem Tropfen verdünnter Salzsäure, so erhält man sofort eine klare Lösung, da Salzbildung eintritt. Die Verbindung ist bedeutend beständiger als *β*-Naphtylamin-*d*-glucosid und wird durch verdünnte Säuren nur sehr langsam hydrolysiert.

Die optischen Messungen verdanken wir Herrn F. Christen.

Die Analysen wurden z. T. in unserm Laboratorium durch Fr. E. Beck ausgeführt, z. T. verdanken wir sie dem analytischen Laboratorium der Ciba A.G. (Dr. H. Gysel).

Anstalt für Anorganische Chemie, Universität Basel.

¹⁾ J. C. Irvine und R. Gilmour, Soc. 95, 1545 (1909).