

Konzentrat. d. Aldehyde	I: 20 000	I: 100 000	I: 1 000 000
Reagenzien			
		Methyl-furfurol	
B.	Gelb	Gelb	Hellgelb
Dmb.	Gelber Niederschl.	Gelb	Hellgelb
An.-Ac.	Hellgelb	Farblos	Farblos
B. + An.	Tiefrotviolett	Rotviolett	Hellrotviolett
B. + An.-Ac.	Tiefrot	Orangerot	Hellorangerot
Oxymethyl-furfurol			
B.	Gelb	Hellgelb	Farblos
Dmb.	Gelb	Hellgelb	Farblos
An.-Ac.	Hellgelb	Farblos	Farblos
B. + An.	Tiefviolett	Violett	Hellviolett
B. + An.-Ac.	Tiefrot	Rot	Hellrot

29. Shiro Akabori: Oxydativer Abbau von α -Amino-säuren durch Zucker¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Kaiserl. Universität Sendai, Japan.]
(Eingegangen am 3. Dezember 1932.)

Maillard²⁾ erkannte, daß ein brauner Farbstoff (Melanoidin) unter Kohlendioxyd-Entwicklung entsteht, wenn man Gemische von Glucose mit einer Amino-säure in wäßriger Lösung erhitzt; Lintner³⁾ beobachtete hierbei das Auftreten eines gewissen angenehmen Geruches, der seiner Meinung nach auf die Bildung von geröstetem Malz bei dieser Reaktion zurückzuführen ist. Kurono und Fukai⁴⁾ behaupteten, daß ein aromatischer Stoff entsteht, wenn man ein Gemisch von Glucose und Amino-säure bis gegen 130° erhitzt. Die wohlriechende Substanz wurde von ihnen als Dimedon-Derivat isoliert und unter der Annahme, daß es sich um γ -Aceto-butyrinaldehyd, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$, handelte, als Soyanal bezeichnet. Da ich bei einer Arbeit über die Bestandteile der Soya zu einem anderen Ergebnis gekommen bin, habe ich diese Reaktion genauer untersucht.

Nach Kurono und Fukai wurde zuerst ein Gemisch von Glutaminsäure und Glucose mit Glycerin bis gegen 130° erhitzt, wobei sich die Reaktionsflüssigkeit unter lebhafter Kohlendioxyd-Entwicklung dunkelbraun färbte. Wurde dann nach dem Erkalten ausgeäthert und der Äther abdestilliert, so blieb in kleiner Menge eine wohlriechende Substanz zurück, in der ich keinen γ -Aceto-butyrinaldehyd, wohl aber (als Dimethyl-barbitursäure-Derivat⁵⁾) 5-Oxymethyl-furfurol nachweisen konnte.

Wenn man an Stelle der Glucose Arabinose bzw. Rhamnose verwendet, so erhält man Furfurol bzw. 5-Methyl-furfurol, aber niemals γ -Aceto-butyrinaldehyd. Ich konnte außer dem Furfuraldehyd noch eine reduktionsfähige Substanz feststellen, die sich aber nicht in ein krystallinisches Derivat überführen ließ. Danach versuchte ich, die Reaktion zwischen

¹⁾ Die vorläufige Mitteilung dieser Reaktion habe ich in den Proceed. Imp. Acad. Japan **3**, 362 [1927], publiziert.

²⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **154**, 66 [1912]; Ann. Chim. Phys. [9] **5**, 1258 [1916].

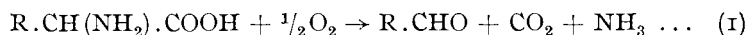
³⁾ C. **1913**, I 969.

⁴⁾ Journ. Agr. chem. Soc. Japan. **1**, 1016 [1925], **4**, 361 [1929].

⁵⁾ vergl. die voranstehende Mittel.: Dimethyl-barbitursäure als Aldehyd-Reagens.

Leucin und Glucose unter denselben Bedingungen durchzuführen; bei dieser war ein starker Geruch nach Isovaleraldehyd wahrnehmbar, welcher letzteren ich dann auch als *p*-Nitrophenyl-hydrason (Schmp. 111–112°) isolieren und identifizieren konnte. Auf dieselbe Weise bildete sich Phenyl-acetaldehyd aus Phenyl-alanin, Acetaldehyd aus Alanin und Isobutyraldehyd aus Valin. Bei dieser Reaktion steigt die Menge der entwickelten Kohlensäure nicht über die der benutzten Aminosäure entsprechende hinaus, selbst wenn man die Menge des Zuckers im Verhältnis zur Aminosäure sukzessiv vermehrt.

Aus den obigen Tatsachen ergibt sich der Schluß, daß α -Aminosäuren durch Zucker in folgender Weise abgebaut werden:



Bei dieser Reaktion, die langsam schon bei Zimmer-Temperatur stattfindet, wurde keine Entwicklung von Ammoniak beobachtet, beim Destillieren der stark alkalisch gemachten Reaktionsflüssigkeit enthielt das Destillat aber eine kleine Menge Ammoniak, das durch Neßlersches Reagens nachgewiesen wurde. Der Hauptteil des Stickstoffs ist vermutlich an der Bildung von Melanoidin beteiligt.

Neuberg und Kobel⁶⁾ haben gezeigt, daß, wenn man ein Gemisch von Methyl-glyoxal, Dioxy-aceton oder Diacetyl mit α -Aminosäuren erhitzt, letztere nach der obigen Gleichung (1) zersetzt werden. Methyl-glyoxal und Dioxy-aceton sind beides Triosen; man kann daher annehmen, daß die Beobachtung von Neuberg und Kobel zu meiner Reaktion in enger Beziehung steht. In der Literatur findet man außerdem noch einige Beispiele für die oxydative Wirkung organischer Verbindungen auf α -Aminosäuren. Die älteste von diesen ist die Streckersche Reaktion⁷⁾ mit Alloxan, bei welcher α -Aminosäuren ebenfalls nach der Gleichung (1) abgebaut werden. Traube⁸⁾ fand dann dieselben Eigenschaften beim Chinon und Isatin, Hapold und Raper⁹⁾ beim *o*-Chinon. Langenbeck¹⁰⁾ veröffentlichte später einige Versuche über die katalytische Oxydation der α -Aminosäuren, wobei er Isatin und dessen Derivate als Katalysatoren verwendete. Aus allen diesem kann man schließen, daß solche Verbindungen, welche die α -Dicarbonyl- ($-\text{CO} \cdot \text{CO}-$) oder die ungesättigte α, γ -Dioxogruppe ($-\text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}-$) enthalten, oxydationsfähig für α -Aminosäuren sind. Auch meine Reaktion zwischen Zuckern und α -Aminosäuren kann man gemäß den folgenden Versuchen in diese Kategorie einreihen.

In der Reaktionsflüssigkeit von α -Aminosäuren und Zuckern fand ich jedesmal eine kleine Menge Furfuraldehyd. Ich dachte deshalb, daß die Bildung dieser Verbindung irgendeine Beziehung zur oxydativen Wirkung der Zucker haben mußte. Als ich nun Leucin mit Furfurol bzw. Oxy-methyl-furfurol erhitzte, beobachtete ich die Bildung von Isovaleraldehyd und einem braunen Farbstoff, wobei sich Kohlendioxyd entwickelte. Bei der Oxydation von Alanin, Valin, Phenyl-alanin und α -Amino-isobuttersäure durch Furfuraldehyde bildeten sich, wie zu erwarten stand, Acetaldehyd, Isobutyraldehyd, Phenyl-acetaldehyd und Aceton.

⁶⁾ Biochem. Ztschr. **185**, 477 [1927], **188**, 197 [1927].

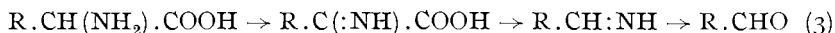
⁷⁾ A. **123**, 363 [1862].

⁸⁾ B. **44**, 3145 [1911].

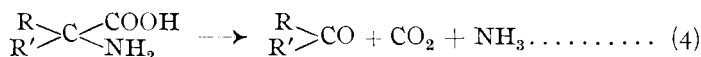
⁹⁾ Biochem. Journ. **19**, 92 [1925].

¹⁰⁾ B. **60**, 930 [1927], **61**, 942 [1928].

intermediäres Produkt nachweisen; sie dachten sich deshalb den Verlauf des Abbaus von α -Amino-säuren folgendermaßen:

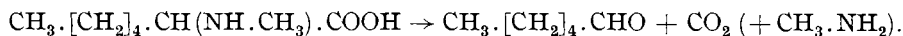


Kurono¹⁵⁾ hat bei der Vergärung der α -Amino-methyl-äthyl-essigsäure und α -Amino-methyl-propyl-essigsäure optisch aktives Methyl-äthyl-carbinol und Methyl-propyl-carbinol erhalten. Die obengenannten beiden tertiären α -Amino-säuren können deshalb nicht über die α -Keto-säure-Stufe abgebaut werden; wahrscheinlich zersetzen sie sich unmittelbar auf folgende Weise:



Bei solchen Amino-säuren ist die Wielandsche Theorie mithin nicht mehr gültig. Aus dem Reaktionsprodukt von Alanin und Glucose versuchte ich, Brenztraubensäure zu isolieren, was mir aber nicht gelang.

Tertiäre α -Amino-säuren, z. B. α -Amino-isobuttersäure und Isovalin, werden leicht durch Galaktose oder Glucose oxydiert und auch von Furfurol oxydativ abgebaut. Die obigen Tatsachen schließen den Reaktionsverlauf (2) bzw. (3) aus. Langenbeck¹⁶⁾ hat als intermediäres Produkt des oxydativen Abbaus der α -Amino-isobuttersäure das 1-wertige Radikal $(CH_3)_2C(COOH) \cdot N$ angenommen; eine analoge Annahme ist aber bei *N*-alkylierten α -Amino-säuren nicht anwendbar. Die α -Methylamino-heptylsäure wurde durch Glucose oxydativ unter Bildung von Capronaldehyd abgebaut:



Aus meinen Versuchen kann man demnach nicht auf eine intermediäre Stufe beim oxydativen Abbau von α -Amino-säuren schließen, sondern muß annehmen, daß sie direkt nach der Gleichung (4) in Aldehyd (oder Keton), Kohlendioxyd und Ammoniak zersetzt werden. Über die Frage, in welche Substanzen sich der Zucker bei diesen Reaktionen verwandelt, werde ich weitere Versuche anstellen.

Beschreibung der Versuche.

d-Glutaminsäure und Glucose: Ein Gemisch von 3 g Glucose und 1.6 g *d*-Glutaminsäure wurde mit 15 g Glycerin auf 125–130° erhitzt, wobei sich lebhaft Kohlendioxyd entwickelte. Nach dem Erkalten wurde das Ganze mit 20 ccm Wasser verdünnt, filtriert und mit Äther 3-mal ausgezogen. Wird der Äther aus der ätherischen Lösung abdestilliert, so bleibt in kleiner Menge eine braune, ölige Substanz zurück, die Fehlingsche Lösung stark reduziert. Wird diese ölige Substanz in wenig Wasser gelöst, von einem unlöslichen Stoff abfiltriert und nach Zusatz von 0.1 g 1.3-Dimethyl-barbitursäure einige Minuten gekocht, so scheiden sich 0.05 g eines gelben Niederschlages aus, der, aus Alkohol umkrystallisiert, gelbe Blättchen vom Schmp. 180–181° liefert, die beim Vermischen mit 5-[Oxymethyl-furfuryliden]-dimethyl-barbitursäure keine Depression des Schmelzpunktes zeigen. Auf dieselbe Weise wurden aus 1 g Glutaminsäure und 2 g

¹⁵⁾ Journ. chem. Soc. Japan. **45**, 244 [1924] (japanisch).

¹⁶⁾ B. **61**, 942 [1928].

Rhamnose 0.03 g 5-[Methyl-furfuryliden]-dimethyl-barbitursäure (Schmp. 171–172.5⁰) und aus 1.5 g Glutaminsäure und 3.0 g *l*-Arabinose 0.06 g Furfuryliden-dimethyl-barbitursäure (Schmp. 192–194⁰) gewonnen.

l-Leucin und Glucose: 2.62 g Leucin und 7.2 g Glucose wurden mit 60 g Glycerin auf 120–130⁰ erhitzt; die entstehende flüchtige Substanz wurde durch Einleiten von Wasserstoff verjagt und in einer Lösung von 1 g *p*-Nitrophenyl-hydrazin in einer Mischung von 12 ccm Eisessig und 1 ccm Wasser absorbiert. Wurden nach 3-stdg. Reaktion zur Essigsäure-Lösung 20 ccm Wasser hinzugefügt, so schieden sich 0.4 g orangegelbe Krystalle aus, die nach dem Umlösen aus Alkohol bei 111–112⁰ schmolzen.

2.61 g Sbst.: 0.421 ccm N (15.2⁰, 759 mm).

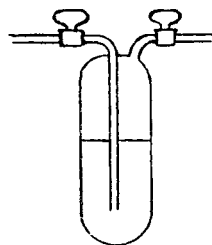
$C_{11}H_{15}O_2N_3$. Ber. N 19.00. Gef. N 19.08.

Beim Vermischen mit Isovaleraldehyd-*p*-Nitrophenyl-hydrazon (Schmp. 112–113⁰), das aus Kahlbaumschem Isovaleraldehyd dargestellt war, zeigte sich keine Depression des Schmelzpunktes. Ausbeute an Isovaleraldehyd = 15% d. Th. Wird die rotbraune Reaktionsflüssigkeit in Wasser gelöst, mehrmals mit Äther ausgezogen und der Äther abdestilliert, so bleibt in kleiner Menge eine nach Soya riechende, ölige Substanz zurück. Wurde diese in wenig Wasser gelöst, von einer unlöslichen Substanz abfiltriert und unter Zusatz von 0.2 g Dimethyl-barbitursäure gekocht, so fiel ein gelber Niederschlag aus, der, aus Alkohol umkrystallisiert, goldgelbe Blättchen vom Schmp. 179–181⁰ bildete und sich im Gemisch mit 5-[Oxymethyl-furfuryliden]-dimethyl-barbitursäure (Schmp. 181–182⁰) bei 180–181⁰ verflüssigte.

Bei der Bestimmung des Kohlendioxyds, das bei der Reaktion von Leucin mit Glucose entstand, erhielt ich folgende Resultate:

Leucin	Glucose	Glycerin	CO ₂	CO ₂ /Amino-säure
0.655 g	1.8 g	50 g	0.133 g	64 %
0.655 g	3.6 g	50 g	0.157 g	70 %
0.655 g	5.4 g	50 g	0.154 g	69 %

Leucin und Glucose scheinen auch bei Zimmer-Temperatur langsam zu reagieren. Eine Lösung von 1.31 g Leucin und 3.6 g Glucose in 500 ccm Wasser wurde in ein Gefäß, wie es das nebenstehende Bild zeigt, eingegossen, durch Einleiten von kohlen-säure-freier Luft unter gelindem Erwärmen die vorher darin enthaltene Kohlensäure vollständig entfernt, dann der Hahn geschlossen und 2 Sommermonate hindurch stehen gelassen, wobei sich die Lösung gelbbraun färbte. Das entstandene Kohlendioxyd (0.022 g) wurde in der gewöhnlichen Weise bestimmt.



d, l-Alanin und Glucose: Die Versuche wurden in derselben Weise wie beim Leucin ausgeführt. Die Bestimmung von Kohlendioxyd und Acetaldehyd ergab:

Alanin	Glucose	Glycerin	CO ₂	Acetaldehyd
0.50 g	1.05 g	30 g	0.119 g	—
0.50 g	2.10 g	30 g	0.141 g	—
0.50 g	4.20 g	30 g	0.148 g	—
4.50 g	18.00 g	50 g	—	0.015 g
2.00 g	8.40 g	40 g	—	0.014 g
				10*

Der Acetaldehyd wurde als *p*-Nitrophenyl-hydrason (Krystalle aus Toluol, Schmp. 129—130°) gewogen.

l-Leucin und Fructose: Zu einem Gemisch von 2.62 g Leucin und 7.2 g Fructose wurden 60 g Glycerin hinzugefügt; dann wurde auf 120—130° erhitzt, durch Einleiten von Wasserstoff die flüchtige Substanz vertrieben und in 10 ccm eis-gekühltem Alkohol abgefangen. Die Reaktionsdauer betrug 1 Stde. Wurde zu der alkohol. Lösung 1 g *p*-Nitrophenyl-hydrasin in 10 ccm 50-proz. Essigsäure hinzugefügt und mit Wasser verdünnt, so schieden sich orangefelbe Krystalle aus, die, aus Alkohol umgelöst, den Schmp. 110—112° zeigten und durch Mischprobe als Isovaleraldehyd-*p*-Nitrophenyl-hydrason identifiziert wurden.

l-Leucin und Lactose: 0.65 g *l*-Leucin und 1.8 g Lactose wurden in Wasser suspendiert und im Rohr 2 Stdn. auf 120—130° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich hoher innerer Druck. Die Reaktionsflüssigkeit roch stark nach Isovaleraldehyd.

l-Leucin und *l*-Rhamnose: 1.3 g *l*-Leucin und 3.6 g *l*-Rhamnose ($C_6H_{12}O_5 + H_2O$) wurden mit 20 g Glycerin unter Einleiten von Wasserstoff 2 Stdn. auf 120—130° erhitzt, die entstandene flüchtige Substanz in 20 ccm eiskaltem Methylalkohol abgefangen und die Lösung destilliert. Als das Destillat 15 ccm betrug, wurde eine Lösung von 0.5 g *p*-Nitrophenyl-hydrasin in 6 ccm 50-proz. Essigsäure hinzugefügt und mit Wasser verdünnt. Hierbei schieden sich orangefelbe Nadeln (0.5 g) ab, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 110—112° schmolzen und sich durch Mischprobe als Isovaleraldehyd-*p*-Nitrophenyl-hydrason erwiesen.

Wurde der Destillations-Rückstand der methylalkohol. Lösung mit 0.2 g Dimethyl-barbitursäure vermischt und gekocht, so färbte sich die Lösung gelb, und beim Abkühlen schieden sich gelbe Nadeln (0.4 g) aus, die, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 172—172.5° aufwiesen und beim Vermischen mit 5-[Methyl-furfuryliden]-dimethyl-barbitursäure keine Depression des Schmelzpunktes erkennen ließen.

l-Leucin und *l*-Arabinose: 1.3 g *l*-Leucin und 3 g *l*-Arabinose wurden mit 25 g Glycerin auf 120—130° erhitzt. Aus dem Produkt erhielt man 0.7 g Isovaleraldehyd-*p*-Nitrophenyl-hydrason (Schmp. 112—113°) und 0.1 g Furfuryliden-dimethyl-barbitursäure (Schmp. 193—195°).

l-Phenyl-alanin und Glucose: Ein Gemisch von 1 g *l*-Phenyl-alanin und 2 g Glucose wurde mit 30 g Glycerin unter Einleiten von Wasserstoff auf 120—130° erhitzt und die flüchtige Substanz in 5 ccm eiskaltem Alkohol abgefangen. Nach 1-stdg. Erhitzen wurde die alkohol. Lösung mit 1 g Semicarbazid-Hydrochlorid und 1 g Natriumacetat in 5 ccm Wasser versetzt, kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt und stehen gelassen, worauf sich weiße Nadeln (0.1 g) ausschieden. Nach 2-maligem Umlösen aus Alkohol schmolzen sie bei 154—155° und wurden durch Mischprobe als Phenyl-acetaldehyd-Semicarbazon identifiziert.

$C_9H_{11}ON_3$. Ber. N 23.73. Gef. N 23.55.

d,l-Valin und Glucose: 1.2 g *d,l*-Valin und 6 g Glucose wurden mit 30 g Glycerin unter Einleiten von Wasserstoff erhitzt und der entstehende Aldehyd in einer wäßrigen Lösung von Natriumbisulfit abgefangen. Die Menge des entwickelten Kohlendioxyds betrug 0.39 g = 90 % der berechneten. Als die Natriumbisulfit-Lösung, mit Wasser verdünnt, unter Zusatz von

überschüssigem Natriumbicarbonat destilliert und dem Destillat eine Lösung von 0.6 g *p*-Nitrophenyl-hydrazin in 6 ccm 50-proz. Essigsäure hinzugefügt wurde, schied sich ein gelber Niederschlag (0.5 g) aus. Der in Toluol lösliche Teil desselben bildete, aus Alkohol umgelöst, orangegelbe Nadeln vom Schmp. 130—131.5°. Beim Vermischen mit Isobutyraldehyd-*p*-Nitrophenyl-hydrazon zeigte sich keine Depression des Schmelzpunktes.

C₁₆H₁₃O₂N₃. Ber. N 20.29. Gef. N 20.65.

l-Leucin und Furfurol: 1.3 g Leucin und 2 g Furfurol wurden mit 20 g Glycerin 1 Stde. auf 125—135° erhitzt. Schon bei ca. 100° begann das Reaktionsgemisch sich zu färben. Der entstandene Aldehyd wurde durch Einleiten von Wasserstoff in 15 ccm eiskaltem Alkohol übergetrieben. Schließlich wurde die Reaktionsflüssigkeit 10 Min. auf 130—140° erhitzt. Nach einem weiteren Zusatz von 50 ccm Alkohol wurde die alkoholische Lösung abdestilliert, bis das Destillat 15 ccm erreicht hatte. Es wurde dann mit einer Lösung von 0.5 g *p*-Nitrophenyl-hydrazin in 3 ccm Eisessig versetzt und nach kurzer Zeit mit Wasser verdünnt, wobei sich 0.3 g orangegelbe Nadeln ausschieden; aus Benzol umkrystallisiert, schmolzen sie bei 109—111°, nach Vermischen mit Isovaleraldehyd-*p*-Nitrophenyl-hydrazon (Schmp. 112—113°) bei 110—111.5°.

l-Leucin und 5-[Oxy-methyl]-furfurol: Wenn man eine wäßrige Lösung von [Oxy-methyl]-furfurol mit Leucin kocht, riecht sie nach Soya und färbt sich rotbraun. 1.3 g Leucin und 3 g [Oxy-methyl]-furfurol wurden mit 10 g Glycerin auf 110—120° erhitzt; die flüchtige Substanz wurde mittels Wasserstoffs in 5 ccm kaltem Alkohol übergetrieben. Die Temperatur der Reaktionsflüssigkeit ließ man allmählich bis auf 140° steigen. Die Reaktionsdauer betrug 2 Stdn. Wurde die alkohol. Lösung mit 1 g *p*-Nitrophenyl-hydrazin in 12 ccm 50-proz. Essigsäure versetzt und mit Wasser verdünnt, so schieden sich orangegelbe Krystalle (0.6 g) aus, die, erst aus Benzol und dann aus verd. Alkohol umgelöst, bei 111—112° schmolzen. Durch Mischung wurden sie als Isovaleraldehyd-*p*-Nitrophenyl-hydrazon identifiziert.

l-Phenyl-alanin und 5-[Oxy-methyl]-furfurol: Wenn man eine wäßrige Lösung dieser Stoffe kocht, so riecht sie nach Phenyl-acetaldehyd. 2 g Phenyl-alanin und 3 g [Oxy-methyl]-furfurol wurden mit 20 g Glycerin erhitzt, wie beim vorhergehenden Versuch weiter behandelt und die entstehende flüchtige Substanz in 5 ccm Alkohol absorbiert. Diese Lösung ergab mit Semicarbazid in kleiner Menge (0.05 g) Nadeln, die im Gemisch mit Phenyl-acetaldehyd-Semicarbazon (Schmp. 155—156°) bei 153 bis 155° schmolzen.

d,l-Alanin und Furfurol: Wird eine Lösung von 1.8 g Alanin und 3.9 g Furfurol in 25 ccm Glycerin erhitzt, so beginnt sie bei ungefähr 110° sich langsam zu bräunen, und unter Kohlendioxyd-Entwicklung tritt der Geruch nach Acetaldehyd auf, der allerdings als *p*-Nitrophenyl-hydrazon nicht rein abzutrennen war.

d,l-Valin und Furfurol: 1.2 g *d,l*-Valin und 2 g Furfurol wurden mit 15 g Glycerin unter langsamem Einleiten von Luft erhitzt; die entstehende flüchtige Substanz wurde in 15 ccm durch Kältemischung abgekühltem Methylalkohol aufgefangen. Das Gemisch wurde zuerst $\frac{1}{2}$ Stde. auf 120—130°, dann $\frac{1}{4}$ Stde. auf 130—140° erhitzt und die methylalkohol. Lösung abdestilliert, bis das Destillat 5 ccm erreicht hatte. Aus ihm ließen sich mit 0.5 g *p*-Nitro-

phenyl-hydrazin in 5 ccm 50-proz. Essigsäure 0.4 g orangegelber Krystalle abscheiden, die, erst aus Toluol und dann aus Alkohol umkrystallisiert, bei 132—133° schmolzen und aus Isobutyraldehyd-*p*-Nitrophenyl-hydrazon bestanden.

α -Amino-isobuttersäure und Glucose: 2.1 g α -Amino-isobuttersäure und 8 g Glucose wurden mit 30 g Glycerin $\frac{3}{4}$ Std. bei 125—130° und dann $\frac{1}{4}$ Stde. bei 130—140° gehalten. Es entwickelten sich 0.71 g CO₂. Die entstandene flüchtige Substanz wurde durch Einleiten von Wasserstoff in eine Lösung von Natriumbisulfid übergetrieben. Die Natriumbisulfid-Lösung wurde mit Wasser verdünnt und unter Zusatz von überschüssigem Natriumbicarbonat destilliert. Das Destillat ergab mit 1.5 g Semicarbazid-Hydrochlorid + 1.5 g Kaliumacetat 0.5 g weißer Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 187—188° schmolzen und mit Aceton-Semicarbazon keine Schmp.-Depression ergaben.

d,l- α -Amino-methyl-äthyl-essigsäure und Galaktose: 1.2 g der Säure und 3.6 g Galaktose wurden mit 20 g Glycerin wie beim vorhergehenden Versuch behandelt. Erhalten 0.35 g CO₂ und 0.2 g Methyl-äthyl-keton-Semicarbazon vom Schmp. 141—142°.

C₅H₁₁N₃O. Ber. N 32.55. Gef. N 32.86.

α -Methylamino-*n*-heptylsäure und Glucose: 1.5 g der in der auf S. 159 folgenden II. Mitteilung über „Synthesen von Imidazol-Derivaten aus α -Amino-säuren“ beschriebenen Säure und 3.6 g Glucose wurden mit 25 g Glycerin unter Einleiten von Wasserstoff 1 Stde. auf 130—140° und dann $\frac{1}{2}$ Stde. auf 140—145° erhitzt. Die Lösung der flüchtigen Substanz in 5 ccm eiskaltem Alkohol ergab mit 0.5 g Semicarbazid-Hydrochlorid + 0.5 g Kaliumacetat weiße Krystalle, die, in heißem Benzol gelöst und von ein wenig unlöslicher Substanz abfiltriert, sich in schöne, seiden-artig glänzende Täfelchen verwandelten, die bei 111—113°, nach dem Umlösen aus Alkohol bei 112—113° und mit *n*-Capronaldehyd-Semicarbazon (Schmp. 113.5 bis 114°¹⁷) vermischt, bei 113—114° schmolzen.

C₇H₁₅ON₃. Ber. N 26.74. Gef. N 26.79.

α -Amino-isobuttersäure und Furfurol: 1 g Amino-säure wurde mit 2 g Furfurol und 20 g Glycerin unter Einleiten von Wasserstoff allmählich erhitzt und die entstehende flüchtige Substanz in 10 ccm eiskaltem Alkohol absorbiert. Die Reaktionsflüssigkeit begann schon bei ungefähr 90° sich zu bräunen und bei 100° lebhaft aufzuschäumen; sie wurde $\frac{1}{2}$ Stde. bei 100—120° und dann $\frac{1}{4}$ Stde. bei 120—130° gehalten. Wurde die alkohol. Lösung des Produktes auf ihr halbes Volumen abdestilliert und das Destillat mit einer Lösung von 0.5 g *p*-Nitrophenyl-hydrazin in 5 ccm 50-proz. Essigsäure versetzt, so schieden sich orangefarbene Krystalle aus, die nach dem Umlösen aus Benzol orangefarbene Nadeln darstellten und mit Aceton-*p*-Nitrophenyl-hydrazon keine Depression des Schmp. zeigten.

C₉H₁₁O₂N₃. Ber. N 21.76. Gef. N 21.71.

Zum Schluß möchte ich Hrn. Prof. R. Majima für seine freundliche Anleitung herzlich danken.

¹⁷⁾ Nomura u. Iwamoto, Sc. Rep. Tohoku Imp. Univ. **17**, 980 [1928]. — Das zum Vergleich benutzte *n*-Capronaldehyd-Semicarbazon habe ich von Prof. H. Nomura erhalten, dem ich auch an dieser Stelle dafür meinen besten Dank aussprechen möchte.