

Methanol umgelöst, einen Schmelzpunkt von 176° zeigt. Robertson<sup>3)</sup> gibt an: Schmp. 172—173°.

9.320 mg Sbst.: 13.70 mg AgJ.

$C_{28}H_{32}O_6$  (464.24). Ber.  $OCH_3$  20.05. Gef.  $OCH_3$  19.42.

$[\alpha]_D^{25} = +0.09^\circ \times 1.9945/0.0298 \times 0.5 \times 1.482 = +8.1^\circ$  (in Chloroform).

#### Monomethyl-trityl- $\alpha$ -methylmannosid.

Im Gegensatz zur Dimethylverbindung wurde die Methylierung nur 1-mal durchgeführt. Nach Schütteln mit Äther wurde die Verbindung (0.25 g) in 5 ccm Methanol (unter Zusatz von Tierkohle) gelöst. Nach längerem Stehen in der Kälte wurden die Krystalle abgesaugt und nochmals aus wenig Methanol umgelöst. Schmp. 182—183°.

6.710 mg Sbst.: 6.810 mg AgJ.

$C_{27}H_{30}O_6$  (450.23). Ber.  $OCH_3$  13.78. Gef.  $OCH_3$  13.41.

### 155. Venancio Deulofeu und German Mendivelzua: Über Amino-säuren, VIII. Mittel.: Kondensation von Kreatinin mit aromatischen Aldehyden und über Synthesen von *N*-Methyl-amino-säuren<sup>1)</sup>.

[Aus d. Instituto de Fisiologia, Facultad de Medicina, Buenos Aires, Argentinien.]  
(Eingegangen am 6. Februar 1935.)

Die Kondensation von Kreatinin mit aromatischen Aldehyden wurde zuerst von Erlenmeyer<sup>2)</sup> untersucht, der bei der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf ein Gemisch von Kreatinin und Benzaldehyd ein Benzal-acetyl-kreatinin erhielt. Der Aldehyd kondensiert sich offenbar unter Wasser-Abspaltung mit der Methylengruppe des Kreatinins, und Ing<sup>3)</sup> zeigte viel später, daß die Acetylgruppe an der Iminogruppe des Kohlenstoffatoms 2 haftet.

Spätere Autoren untersuchten ebenfalls denselben Kondensations-Typus. Nicolet und Campbell<sup>4)</sup> erhielten bei der Reduktion von Benzal-acetyl-kreatinin in saurem Medium 5-Benzyl-kreatinin, welches durch alkalische Hydrolyse *N*-Methyl-phenyl-alanin lieferte; sie wiesen darauf hin, daß die Methode auch zur Darstellung anderer *N*-Methyl-amino-säuren angewandt werden könne.

Da uns zurzeit anläßlich unserer Arbeit über die Synthese von *N*-Methyl-amino-säuren Kreatin in großer Menge zur Verfügung steht, entschlossen wir uns zu einer eingehenderen Untersuchung der Kondensation von aromatischen Aldehyden mit Kreatinin und der Eigenschaften jener Kondensations-Produkte.

Kreatinin ließ sich mittels Essigsäure-anhydrids und Natrium-acetats glatt mit einer Reihe von aromatischen Aldehyden kondensieren, allerdings mit wechselnden Ausbeuten. In jedem Fall wurde eine acetylierte Substanz erhalten. Diese acetylierten Produkte, die in Alkalien löslich sind, liefern bei der Reduktion mit Natrium-amalgam die entsprechenden Dihydro-

<sup>1)</sup> VII. Mittel.: B. **67**, 1542 [1934].

<sup>2)</sup> A. **284**, 49 [1895].

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. London **1932**, 2047.

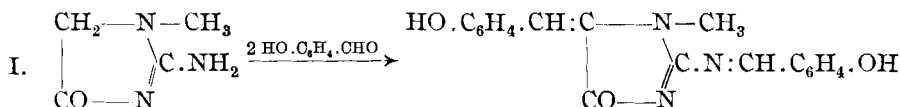
<sup>4)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 1155 [1928].

Derivate. Das an der Iminogruppe haftende Acetyl ist sehr widerstandsfähig gegen alkalische Hydrolyse und wird während der Reduktion nicht abgespalten. Mit Säuren dagegen wird die Acetylgruppe sehr leicht unter Bildung des entsprechenden substituierten Kreatinins abgespalten.

Die acetylierten Reduktions-Produkte können mit einer konzentrierten Lösung von Bariumhydroxyd hydrolysiert werden und liefern dann die entsprechenden *N*-methylierten Amino-säuren. Nach dieser Methode wurden *N*-Methyl-phenyl-alanin, sowie *o*-, *m*- und *p*-Oxy-*N*-methyl-phenyl-alanin (*o*-, *m*- und *p*-Surinamin) gewonnen.

Diese Methode der Synthese von *N*-Methyl-amino-säuren ist sehr zufriedenstellend, aber wir finden sie nicht besser als die schon von dem einen von uns<sup>1)</sup> vorgeschlagene, die auf der direkten Kondensation der Aldehyde mit Benzoyl-sarkosin beruht.

Wir versuchten auch, die Aldehyde durch einfaches Schmelzen mit Kreatinin nach Richardson, Welch und Calvert<sup>5)</sup> zu kondensieren. Bei der Anwendung von *p*-Oxy-benzaldehyd wurde jedoch ein Produkt erhalten, dessen Analyse auf die Vereinigung von 2 Molekülen Aldehyd mit einem Kreatinin deutete. Es scheint, daß letzteres in der tautomeren Form (I) reagiert und sich über die Methylengruppe mit einem Molekül Aldehyd vereinigt, worauf das andere Molekül sich mit der neu gebildeten Aminogruppe verknüpft. Beweise für die Möglichkeit dieser Struktur sind von verschiedenen Autoren erbracht worden<sup>6)</sup>.



Im Hinblick auf die sich daraus ergebenden Schwierigkeiten entschlossen wir uns, die Untersuchung der Reduktion der durch Schmelzen erhaltenen Substanzen für eine spätere Arbeit zurückzustellen.

Als diese Arbeit zur Veröffentlichung fertiggestellt war, erschien eine Mitteilung von Cornthwaite und Jordan<sup>7)</sup>, die beim Zusammenschmelzen von Aldehyden mit Kreatinin außer den gewöhnlichen, durch Kondensation von 1 Mol. Aldehyd mit 1 Mol. Kreatinin entstandenen Produkten noch eine andere Substanz erhielten, die durch Kondensation von 2 Mol. Aldehyd mit einem Mol. Kreatinin gebildet war, über deren Konstitution sie aber nichts aussagen.

### Beschreibung der Versuche.

Das angewandte Kreatinin war zum größten Teil aus Kreatin nach der Methode von Edgar und Hinegardner<sup>8)</sup> hergestellt worden. Wir sprechen der Valentine Fleisch-Extrakt Co. (U. S. A.) unsern Dank aus für die Überlassung einer beträchtlichen Menge Kreatin.

<sup>5)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 3075 [1929].

<sup>6)</sup> Wilson, Journ. biol. Chem. **56**, 183 [1923]; Plimmer, Journ. chem. Soc. London **127**, 2651 [1925]; Cordier, Monatsh. Chem. **47**, 327 [1926]; Richardson, Journ. chem. Soc. London **1932**, 2050. <sup>7)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 2733 [1934].

<sup>8)</sup> Organic Syntheses, Collective Vol. I, S. 166.

5-Benzal-2-acetyl-kreatinin: 5 g Kreatinin, 7.5 g Benzaldehyd, 10 g geschmolzenes Natriumacetat und 30 ccm Essigsäure-anhydrid wurden im Ölbad 30 Min. lang auf 120—130° erhitzt. Nach beendetem Erhitzen wurde der Inhalt des Kolbens unter starkem Rühren in sehr viel kaltes Wasser gegossen. Das Kondensations-Produkt scheidet sich leicht ab und erstarrt schnell. Es wurde filtriert, mit warmem Wasser ausgewaschen und aus Essigsäure umgelöst. Ausbeute 7.9 g (73%) Krystalle, die bei 208° schmelzen und die in der Literatur angegebenen Eigenschaften haben.

5-Benzyl-2-acetyl-kreatinin: 1 g des festen Produktes wurde in 10 ccm Wasser suspendiert und durch Zusatz von 10 g 3-proz. Natriumamalgam reduziert. Das Natriumamalgam wurde in 3 Portionen, im Abstand von je 15 Min., zugesetzt. Die Verbindung gibt zuerst eine gelbe Lösung, die farblos wird, wenn die Reduktion beendet ist. Nach dem Filtrieren wird genau mit Salzsäure neutralisiert, wobei das 5-Benzyl-2-acetyl-kreatinin auskrystallisiert. Nach dem Umlösen aus Wasser werden hexagonale Platten vom Schmp. 135° erhalten. Löslich in heißem Wasser, Essigsäure und Alkohol. Ausbeute 0.6 g (60%).

2.928 mg Subst.: 0.442 ccm N (23°, 768 mm).

$C_{13}H_{15}O_2N_3$  (245). Ber. N 17.14. Gef. N 17.10.

Nach Zufügen von Ammoniak zu den Mutterlaugen der Reduktion wurden einige Krystalle vom Schmp. 281° isoliert und durch den Mischschmelzpunkt als 5-Benzyl-kreatinin identifiziert.

5-Benzyl-kreatinin: 5-Benzyl-2-acetyl-kreatinin vom Schmp. 136° wird mit einem Überschuß von 5-n. Salzsäure behandelt und 15 Min. auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird Ammoniak zugesetzt, wobei sich 5-Benzyl-kreatinin, das nach dem Umlösen aus Wasser bei 282° schmilzt, quantitativ abscheidet. Die Eigenschaften sind die in der Literatur angegebenen.

N-Methyl-phenyl-alanin: 1 g 5-Benzyl-2-acetyl-kreatinin wurde mit 10 g krystallinem Bariumhydroxyd vermischt, 15 ccm Wasser hinzugefügt und 12 Stdn. zum Sieden erhitzt. Hierauf wurde mit Wasser verdünnt und das Barium sorgfältig durch Zusatz der berechneten Menge Schwefelsäure niedergeschlagen. Das Bariumsulfat wurde abfiltriert und das Filtrat bis zum Beginn der Krystallisation eingengt. Die Lösung wurde dann an einem kühlen Ort aufbewahrt, die Krystalle am nächsten Tage filtriert und aus Wasser umkrystallisiert. Tafeln, die bei 253—255° sublimieren. Sie wurden durch Vergleich mit einer authentischen Probe aus einer anderen Darstellung identifiziert. Ausbeute 0.4 g (58%).

5-[p-Acetoxy-benzal]-2-acetyl-kreatinin: 2 g Kreatinin, 3 g p-Oxy-benzaldehyd, 4 g geschmolzenes Natriumacetat und 12 ccm Essigsäure-anhydrid wurden 30 Min. lang im Ölbad auf 125—130° erhitzt. Die erhaltene Lösung, die beim Abkühlen erstarrte, wurde über Nacht aufbewahrt; am nächsten Tage wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit viel warmem Wasser und dann mit Alkohol ausgewaschen. Ausbeute 3.9 g (75%). Das Produkt schmilzt bei 220° und kann direkt zur Reduktion weiter verwandt werden. Nach dem Umlösen aus Essigsäure wird es in Form von derben, gelben Nadeln erhalten, die bei 225—226° schmelzen, in Wasser unlöslich und schwer löslich in Alkohol und Chloroform sind.

3.010 mg Subst.: 0.372 ccm N (21°, 757 mm).

$C_{15}H_{15}O_4N_3$  (301). Ber. N 13.95. Gef. N 13.94.

5-*[p*-Oxy-benzyl]-2-acetyl-kreatinin: 1 g des vorigen Produktes wurde in 5 ccm Wasser suspendiert und, wie schon beim 5-Benzal-2-acetyl-kreatinin beschrieben, mit 10 g 3-proz. Natrium-amalgam reduziert. Sobald die Lösung farblos ist, wird filtriert und unter Abkühlen auf 0° genau mit verd. Salzsäure neutralisiert. Es fällt ein krystalliner Niederschlag aus, der, nachdem die Lösung über Nacht an einem kühlen Ort aufbewahrt wurde, abfiltriert wird. Ausbeute 0.4 g (43%). Nach dem Umlösen aus Wasser wird die Verbindung in Tafeln erhalten, die bei 162° schmelzen, schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Essigsäure und Alkohol sind.

3.230 mg Sbst.: 0.461 ccm N (24.5°, 752 mm).

$C_{13}H_{13}O_3N_3$  (261). Ber. N 16.09. Gef. N 16.39.

*N*-Methyl-tyrosin (*p*-Surinamin): Hydrolyse des vorigen Produktes mit Bariumhydroxyd lieferte *N*-Methyl-tyrosin in 45% Ausbeute; es erwies sich aber als unnötig, die Verbindung in krystallinem Zustand zu isolieren, da die direkte Hydrolyse der bei der Reduktion erhaltenen Lösung gut gelang: 1 g 5-*[p*-Acetoxy-benzal]-2-acetyl-kreatinin wurde reduziert, die farblose Lösung filtriert und neutralisiert, auf 15 ccm verdünnt, 12 g krystallines Bariumhydroxyd zugesetzt und 12 Std. zum Sieden erhitzt. Dann wurde mit Wasser zu 150 ccm aufgefüllt, das Barium mit einem geringen Überschuß von Schwefelsäure niedergeschlagen, der Niederschlag filtriert und das Filtrat im Vakuum auf 8 ccm eingeengt. Bei hierauf folgendem Zusatz von Natriumacetat fiel das *N*-Methyl-tyrosin sofort in krystallinem Zustand aus. Ausbeute 0.45 g (66%). Nach dem üblichen Umkrystallisieren durch Lösen in Alkali und Ausfällen durch Essigsäure erwies sich die Verbindung als identisch mit *N*-Methyl-tyrosin aus anderer Quelle. Es schmolz bei langsamem Erhitzen bei 265° und bei schnellem Erhitzen bei 318°.

5-*[p*-Oxy-benzyl]-kreatinin: 0.5 g des acetylierten [*p*-Oxy-benzyl]-kreatinins wurden in 5-*n*. Salzsäure gelöst und auf dem siedenden Wasserbade 15 Min. lang erhitzt. Die Lösung wurde abgekühlt und mit Ammoniak neutralisiert. Nach einiger Zeit begannen sich Krystalle abzusetzen, die nach dem Umlösen aus Wasser als lange Prismen, Schmp. 230°, erhalten wurden. Löslich in warmem Wasser, Essigsäure und Alkohol.

0.0985 g Sbst. (nach Kjeldahl): 27.4 ccm  $n_{20}^D$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

$C_{11}H_{13}O_2N_3$  (219). Ber. N 19.18. Gef. N 19.47.

Kondensation von Kreatinin mit *p*-Oxy-benzaldehyd durch Schmelzen.

Di-*[p*-oxy-benzal]-kreatinin: 1 g Kreatinin, 2 g *p*-Oxy-benzaldehyd wurden vermischt und 30 Min. im Ölbade auf 150—155° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die feste Masse mit siedendem Wasser und dann mit heißem Alkohol digeriert. Die zurückbleibende Substanz wurde aus Essigsäure umkrystallisiert und als gelbe, achteckige Platten vom Schmp. 265° erhalten. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol.

3.144 mg Sbst.: 0.377 ccm N (24°, 753 mm).

$C_{18}H_{15}O_3N_3$  (321). Ber. N 13.08. Gef. N 13.25.

5-*[p*-Methoxy-benzal]-2-acetyl-kreatinin: 1 g Kreatinin und 1.5 g Anisaldehyd wurden wie üblich unter Verwendung von Natriumacetat-Essigsäure-anhydrid kondensiert und 30 Min. auf 125—130° erhitzt. Nach dem Erhitzen wurde das Produkt in kaltes Wasser gegossen, der aus-

gefallene Niederschlag filtriert, mit warmem Wasser und dann mit Alkohol ausgewaschen. Ausbeute 0.65 g (28%). Nach dem Umlösen aus Essigsäure wird er als gelbe, prismatische Krystalle erhalten. Schmp. 201°. Löslich in Essigsäure und Chloroform, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

0.1052 g Sbst. (nach Kjeldahl): 22.8 ccm  $n_{20}^{\circ}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (273). Ber. N 15.38. Gef. N 15.17.

5-[*p*-Methoxy-benzyl]-2-acetyl-kreatinin: 1 g des vorigen Produktes wurde mit 3-proz. Natrium-amalgam (10 g) in der üblichen Weise reduziert. Ausbeute an Reduktions-Produkt 0.7 g (70%). Prismatische Krystalle aus Wasser, Schmp. 137°. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Essigsäure.

3.260 mg Sbst.: 0.437 ccm N (24°, 753 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (275). Ber. N 15.27. Gef. N 15.09.

5-[*p*-Methoxy-benzyl]-kreatinin: Als die acetylierte Substanz mit 5-*n*. Salzsäure behandelt und 15 Min. auf dem siedenden Wasserbade erhitzt wurde, entstand beim Erkalten ein reichlicher, krystalliner Niederschlag, zweifellos das Hydrochlorid des entacetylierten Produktes. Es wurde filtriert, in Wasser suspendiert und mit Ammoniak behandelt. Nach dem Filtrieren und Umlösen aus Wasser wurde das freie [*p*-Methoxy-benzyl]-kreatinin als rhombische Platten, Schmp. 270°, erhalten; sehr schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Essigsäure und Alkohol.

3.070 mg Sbst.: 0.482 ccm N (19°, 756 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (233). Ber. N 18.26. Gef. N 18.52.

5-[*m*-Acetoxy-benzal]-2-acetyl-kreatinin: 1 g Kreatinin und 1.5 g *m*-Oxy-benzaldehyd wurden wie üblich kondensiert. Das Kondensations-Produkt wog 1.2 g (45%). Nach dem Umlösen aus Essigsäure wurden gelbe, rhombische Platten erhalten, die bei 182° schmolzen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

3.389 mg Sbst.: 0.417 ccm N (21°, 754 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> (301). Ber. N 13.95. Gef. N 14.08.

5-[*m*-Oxy-benzyl]-2-acetyl-kreatinin: 1 g der Benzal-Verbindung wurde mit Natrium-amalgam reduziert. Bei langsamem Neutralisieren der nach der Reduktion erhaltenen Lösung in der Kälte fielen 0.5 g (57%) Krystalle aus, die nach dem Umlösen aus Wasser als lange Prismen, Schmp. 164°, erhalten wurden. Löslich in warmem Wasser, Essigsäure und Alkohol.

0.0883 g Sbst. (nach Kjeldahl): 20.5 ccm  $n_{20}^{\circ}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (261). Ber. N 16.09. Gef. N 16.35.

5-[*m*-Oxy-benzyl]-kreatinin wurde als rhombische Prismen, Schmp. 229°, durch Entacetylierung der vorigen Verbindung mit 5-*n*. Salzsäure erhalten.

0.0837 g Sbst. (nach Kjeldahl): 22.9 ccm  $n_{20}^{\circ}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (219). Ber. N 19.18. Gef. N 19.15.

*N*-Methyl-[*m*-oxy-phenyl]-alanin (*m*-Surinamin): 1 g 5-[*m*-Acetoxy-benzal]-2-acetyl-kreatinin wurde in der üblichen Weise reduziert, die entstandene Lösung mit Salzsäure neutralisiert, auf 15 ccm aufgefüllt, 12 g Bariumhydroxyd zugesetzt und 20 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach ähnlicher Behandlung wie beim *p*-Surinamin konnten 0.3 g (46%) Krystalle isoliert werden. Sie sind löslicher in Wasser als die des *p*-Surinamins und konnten daraus umkrystallisiert werden, wobei sie als lange, zu

Rosetten vereinigte Nadeln erhalten wurden, die bei sehr langsamem Erhitzen bei 268°, bei schnellem Erhitzen bei 292° schmolzen. Unlöslich in Alkohol. Löslich in alkalischen und mineralsauren Lösungen.

3.350 mg Sbst.: 0.213 ccm N (22°, 754 mm).

$C_{10}H_{13}O_3N$  (195). Ber. N 7.17. Gef. N 7.10.

5-[*m*-Methoxy-benzal]-2-acetyl-kreatinin: Wurde wie üblich durch Kondensation von 1 g Kreatinin und 1.5 g *m*-Methoxy-benzaldehyd erhalten. Ausbeute 1.2 g (50%), Schmp. 178°. Nach dem Umlösen aus Essigsäure wird es als gelbe Platten vom Schmp. 181° erhalten. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

0.0971 g Sbst. (nach Kjeldahl): 21.2 ccm  $n_{20}^D$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

$C_{14}H_{18}O_3N_3$  (273). Ber. N 15.38. Gef. N 15.28.

5-[*o*-Acetoxy-benzal]-2-acetyl-kreatinin: Nach derselben Methode wurden 1 g Kreatinin mit 1.5 g Salicylaldehyd kondensiert. Ausbeute 1 g (37%). Gelbe Krystalle, die, aus Alkohol umgelöst, bei 209° schmelzen. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Essigsäure.

3.430 mg Sbst.: 0.412 ccm N (25°, 765 mm).

$C_{15}H_{15}O_4N_3$  (301). Ber. N 13.95. Gef. N 13.68.

5-[*o*-Oxy-benzyl]-2-acetyl-kreatinin: Wurde in 36-proz. Ausbeute bei der Reduktion von 1 g der vorigen Verbindung mit Natrium-amalgam gewonnen. Das reduzierte Produkt fällt beim Neutralisieren als Öl aus, das beim Aufbewahren an einem kühlen Ort erstarrt und aus Wasser umkristallisiert werden kann, wobei es als rhombische Platten vom Schmp. 153° erhalten wird. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Essigsäure.

0.1027 g Sbst. (nach Kjeldahl): 23.9 ccm  $n_{20}^D$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

$C_{13}H_{15}O_3N_3$  (261). Ber. N 16.09. Gef. N 16.29.

*N*-Methyl-[*o*-oxy-phenyl]-alanin (*o*-Surinamin): 1 g 5-[*o*-Acetoxy-benzal]-2-acetyl-kreatinin wurde reduziert und das Filtrat nach der Abscheidung des Quecksilbers mit Salzsäure neutralisiert, auf 15 ccm verdünnt, 12 g Bariumhydroxyd zugesetzt und nach 16-stdg. Kochen wie bei der Isolierung der anderen Surinamine behandelt. Nach dieser Methode wurden 0.25 g (40%) *o*-Surinamin gewonnen. Nach dem Umlösen aus Wasser wird es in Nadeln erhalten, die bei 207° (bei langsamem Erhitzen) und bei schnellem Erhitzen bei 226° schmelzen. Es ist leichter löslich in Wasser als die anderen Isomeren. Unlöslich in Alkohol, löslich in Alkali und mineralsauren Lösungen.

0.0832 g Sbst. (nach Kjeldahl): 8.6 ccm  $n_{20}^D$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

$C_{10}H_{13}O_3N$  (195). Ber. N 7.17. Gef. N 7.23.

Reaktionen der isomeren Surinamine: Wenn die Millonsche Reaktion, wie von Folin und Ciocalteu<sup>9)</sup> angegeben, ausgeführt wird, geben die drei Surinamine eine ähnliche Färbung wie Tyrosin. *m*-Surinamin gab gegenüber den anderen eine mehr orange Färbung. Mit dem Reagens von Folin und Ciocalteu für Phenole wird eine gleiche blaue Färbung erhalten. Die Paulysche Reaktion ist positiv, aber *o*- und *m*-Surinamin gaben eine schwächere Färbung als *p*-Surinamin oder Tyrosin.

<sup>9)</sup> Journ. biol. Chem. **73**, 637 [1927].

5-[*o*-Methoxy-benzal]-2-acetyl-kreatinin: Aus 1 g Kreatinin und 1.5 g *o*-Methoxy-benzaldehyd. Ausbeute 1.15 g (47%). Aus Essigsäure wird es als lange, gelbe Nadeln, Schmp. 195°, erhalten. Unlöslich in Wasser, löslich in Essigsäure. Sehr schwer löslich in Alkohol.

0.1144 g Sbst. (nach Kjeldahl): 24.7 ccm  $n_{/20}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (273). Ber. N 15.38. Gef. N 15.11.

1 g wurde mit Natrium-amalgam reduziert und 5-[*o*-Methoxy-benzyl]-2-acetyl-kreatinin in 55% Ausbeute erhalten. Aus Wasser umgelöst, bildet es rhombische Platten, Schmp. 159°. Löslich in Essigsäure und Alkohol.

0.0975 g Sbst. (nach Kjeldahl): 20.1 ccm  $n_{/20}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (275). Ber. N 15.27. Gef. N 15.07.

5-[3-Acetoxy-4-methoxy-benzal]-2-acetyl-kreatinin: Aus 1 g Kreatinin und 1.6 g Isovanillin. Ausbeute 1.2 g (41%). Aus Essigsäure lange, gelbe Prismen, die bei 223° schmelzen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

0.1032 g Sbst. (nach Kjeldahl): 18.6 ccm  $n_{/20}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub> (331). Ber. N 12.68. Gef. N 12.61.

5-[3-Oxy-4-methoxy-benzyl]-2-acetyl-kreatinin: Durch Reduktion der vorigen Verbindung. Ausbeute 50%. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wird es als kurze Nadeln erhalten, Schmp. 185°. Schwer löslich in Wasser. Löslich in Alkohol und Essigsäure.

0.0992 g Sbst. (nach Kjeldahl): 20.7 ccm  $n_{/20}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> (291). Ber. N 14.43. Gef. N 14.60.

5-Veratral-2-acetyl-kreatinin: Durch Kondensation von 1 g Kreatinin und 1.7 g Veratrumaldehyd. Ausbeute 0.82 g (30%). Aus Essigsäure umkrystallisiert, wurde es in langen, gelben Prismen vom Schmp. 215° erhalten. Unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol.

0.0903 g Sbst. (nach Kjeldahl): 17.7 ccm  $n_{/20}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> (303). Ber. N 13.86. Gef. N 13.72.

5-Veratryl-2-acetyl-kreatinin: Wurde aus der vorigen Substanz durch Reduktion mit Natrium-amalgam in 50% Ausbeute erhalten. Aus Alkohol Platten, Schmp. 127°. Schwer löslich in Wasser. Löslich in Essigsäure.

0.0903 g Sbst. (nach Kjeldahl): 17.3 ccm  $n_{/20}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> (305). Ber. N 13.77. Gef. N 13.41

5-Piperonal-2-acetyl-kreatinin: Aus 1 g Kreatinin und 1.6 g Piperonal. Ausbeute 0.55 g (23%). Aus Essigsäure wird es als lange, gelbe Nadeln, Schmp. 240° (Sintern von 235°), erhalten. Unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol.

0.0966 g Sbst. (nach Kjeldahl): 19.9 ccm  $n_{/20}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> (287). Ber. N 14.62. Gef. N 14.42.

5-Piperonyl-2-acetyl-kreatinin: Durch Reduktion mit Natrium-amalgam in 40% Ausbeute. Aus Alkohol lange Prismen, Schmp. 164°. Schwer löslich in Wasser. Löslich in Alkohol und Essigsäure.

0.0842 g Sbst. (nach Kjeldahl): 17.5 ccm  $n_{/20}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> (289). Ber. N 14.53. Gef. N 14.54.