

Kurt Heyns, Karl-Werner Pflughaupt und Hans Paulsen

## Ketosylamin-Umlagerung bei der Umsetzung von *D-threo*-Pentulose (*D*-Xylulose) mit Aminen und Aminosäuren zu 2-Alkylamino-2-desoxy-pentosen<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg

(Eingegangen am 6. März 1968)

*D-threo*-Pentulose (**1**) reagiert mit Cyclohexylamin zu *N*-Cyclohexyl-2-cyclohexylamino-2-desoxy- $\alpha$ -D-lyxopyranosylamin (**5**), welches sauer zu 2-Cyclohexylamino-2-desoxy-D-lyxose spaltbar ist. Mit  $\beta$ -Alanin oder  $\epsilon$ -Aminocaprinsäure reagiert *D-threo*-Pentulose (**1**) zum Gemisch der Xylose- und Lyxose-Aminosäuren, aus dem sich 2-[2-Carboxy-äthylamino]-2-desoxy-D-xylose („*D*-Xylose- $\beta$ -Alanin“) (**6a**) bzw. 2-[5-Carboxy-pentylamino]-2-desoxy-D-xylose („*D*-Xylose- $\epsilon$ -Aminocaprinsäure“) (**6b**) gewinnen lassen.

Ketosen reagieren mit Ammoniak<sup>2)</sup>, Aminen<sup>3)</sup> und Aminosäuren<sup>4)</sup> zu entsprechenden Ketosylaminen, die leicht, in vielen Fällen sogar spontan, zu 2-Amino- bzw. 2-Alkylamino-aldosen umlagern. Diese Umlagerung der *D*-Fructose hat zur Darstellung des *D*-Glucosamins und seiner *N*-Alkylderivate sowie zur Gewinnung einer Reihe von *D*-Glucose- und *D*-Mannose-Aminosäuren geführt<sup>1-4)</sup>. Auch andere Ketosen wie *D*-Psicose, *D*-Tagatose und *L*-Sorbose<sup>2)</sup> sind der Umlagerungsreaktion zugänglich. Der Anwendung dieser Umlagerung stehen die oft erheblichen präparativen Schwierigkeiten zur Gewinnung anderer Ketosen entgegen. Über die Umlagerungsreaktionen der *D-threo*-Pentulose (*D*-Xylulose) berichtet die vorliegende Untersuchung.

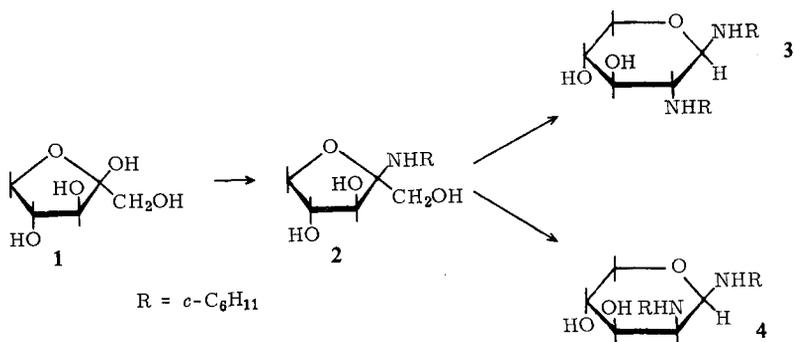
### Ketosylamin-Umlagerung bei der Umsetzung von *D*-Xylulose mit aliphatischen Aminen

Die *D*-Xylulose wurde durch Spaltung der nach *Levene* und *Tipson*<sup>5)</sup> sorgfältig durch fraktionierte Destillation gereinigten 2,3-*O*-Isopropyliden-*D*-xylulose dargestellt.

- 1) Vorhergehende Mittel.: K. Heyns, G. Müller und H. Paulsen, Liebigs Ann. Chem. **703**, 202 (1967).
- 2) K. Heyns, H. Paulsen, R. Eichstedt und M. Rolle, Chem. Ber. **90**, 2039 (1957).
- 3) K. Heyns, R. Eichstedt und K. H. Meinecke, Chem. Ber. **88**, 1551 (1955); J. F. Carson, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1881, 5957 (1955); **78**, 3728 (1956).
- 4) K. Heyns, H. Breuer und H. Paulsen, Chem. Ber. **90**, 1374 (1957); K. Heyns und H. Breuer, ebenda **91**, 2750 (1958).
- 5) P. A. Levene und R. S. Tipson, J. biol. Chemistry **120**, 607 (1937); vgl. R. L. Whistler und M. L. Wolfson, Methods in Carbohydrate Chemistry, Bd. 1, S. 95, Academic Press, New York und London 1962.

Eingehende, mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie überprüfte Vorversuche zeigten, daß Cyclohexylamin, Benzylamin und das deutlich langsamer und unter stärkerer Bräunung reagierende Pyrrolidin mit *D*-Xylulose (1) zu säurestabilen Aminozuckern umlagern. Ein kristallisiertes Zwischenprodukt ließ sich bei der Umsetzung mit Cyclohexylamin isolieren, wenn frisch dargestellte, extrem reine *D*-Xylulose eingesetzt wurde. Jede Verunreinigung katalysiert die unter starker Bräunung ablaufenden Zersetzungsreaktionen. Nach der Elementaranalyse hatte 1 Mol *D*-Xylulose mit 2 Mol Cyclohexylamin unter Austritt von 2 Mol Wasser reagiert. Ein Aminrest ist offenbar *N*-glykosidisch gebunden, denn er läßt sich durch Behandlung mit verdünnter Essigsäure abspalten. Der zweite Aminrest ist dagegen säurestabil am Zuckermolekül gebunden. Drastische Hydrolysenbedingungen überführen den Aminozucker in Bräunungsprodukte.

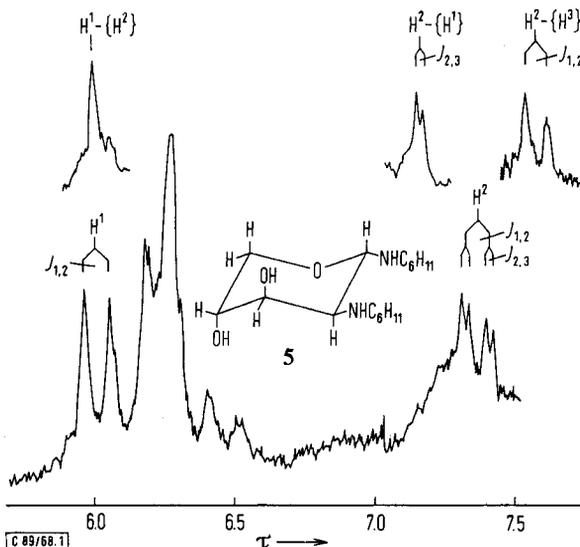
Die Bildung des Bis-cyclohexylamino-Adduktes sollte sicherlich auf folgendem Wege geschehen: *D*-Xylulose (1) setzt sich primär mit Cyclohexylamin zum Ketosylamin 2 um, welches zu einem Gemisch von 2-Cyclohexylamino-2-desoxy-*D*-xylose und 2-Cyclohexylamino-2-desoxy-*D*-lyxose umlagern kann, die beide mit überschüssigem Amin zu den leicht verseifbaren *N*-Glykosiden 3 und 4 weiterreagieren.



Für das erhaltene kristallisierte Umlagerungsprodukt stehen somit vier Strukturen zur Wahl: Das  $\alpha$ - oder  $\beta$ -*N*-Glykosid der *xylo*-Verbindung 3 bzw. das  $\alpha$ - oder  $\beta$ -*N*-Glykosid der *lyxo*-Verbindung 4. Ferner können alle vier Verbindungen in der C1- und 1C-Konformation vorkommen, so daß bei der Analyse des NMR-Spektrums acht Formeln zu diskutieren sind. Tauscht man die beweglichen Protonen gegen Deuterium aus, dann kann man die Signale von  $\text{H}^1$  und  $\text{H}^2$  lokalisieren (Abbild. 1). Für  $\text{H}^1$  findet man bei  $\tau$  5.98 ein Dublett mit der großen Kopplungskonstanten  $J_{1,2} = 8.8$  Hz. Das Proton  $\text{H}^2$  zeigt bei  $\tau$  7.32 ein Quartett mit  $J_{1,2} = 8.8$  Hz und  $J_{2,3} = 2.5$  Hz. Diese Zuordnungen werden durch Doppelresonanzversuche bestätigt: Strahlt man die Resonanzfrequenz von  $\text{H}^1$  ein, dann geht das Quartett für  $\text{H}^2$  in ein Dublett mit  $J_{2,3} = 2.5$  Hz über. In ähnlicher Weise wird das Dublett von  $\text{H}^1$  in ein Singulett umgewandelt, wenn man auf  $\text{H}^2$  einstrahlt. Strahlt man in das Multipllett bei  $\tau$  6.16 ein ( $\text{H}^3$ ), dann resultiert für  $\text{H}^2$  ein Dublett mit  $J_{1,2} = 8.8$  Hz.

Auf Grund der Kopplung ( $J_{1,2} = 8.8$  Hz) müssen  $\text{H}^1$  und  $\text{H}^2$  offenbar axial stehen und  $\text{H}^3$  muß äquatorial angeordnet sein ( $J_{2,3} = 2.5$  Hz). Diesen Bedingungen genügt

von den acht möglichen Formen nur die Strukturformel **5** (Abbild. 1), so daß das Umlagerungsprodukt als *N*-Cyclohexyl-2-cyclohexylamino-2-desoxy- $\alpha$ -D-lyxopyranosylamin in der 1C-Konformation anzusprechen ist.



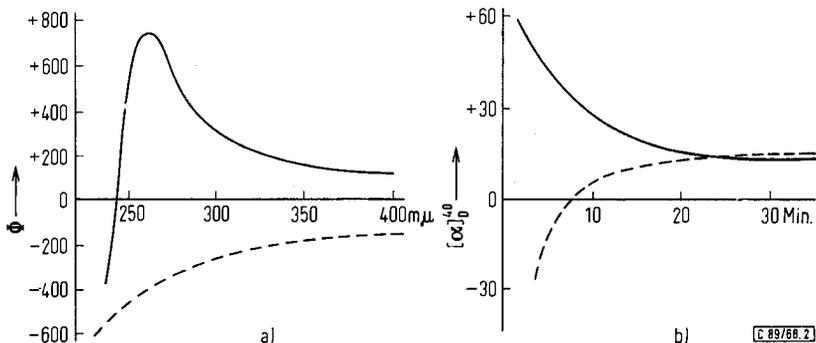
Abbild. 1. NMR-Spektrum (100 MHz) des *N*-Cyclohexyl-2-cyclohexylamino-2-desoxy- $\alpha$ -D-lyxopyranosylamins (**5**) ( $\text{CDCl}_3$ , TMS als innerer Standard, Raumtemperatur)

Zur weiteren Absicherung der Struktur **5** wurde die optische Rotationsdispersion (ORD) aufgenommen. Man erhält eine positive plain-Kurve mit dem gerade noch sichtbaren längerwelligen Teil eines positiven Cotton-Effektes (Abbild. 2a). Da erfahrungsgemäß  $\alpha$ -*O*-Glykoside positive und  $\beta$ -*O*-Glykoside negative plain-Kurven zeigen und die bisher vermessenen *N*-Glykoside<sup>6)</sup> sich in der Regel ebenso verhalten, spricht auch das ORD-Spektrum für die  $\alpha$ -*N*-glykosidische Struktur des Lyxosids **5**. Damit diese Relation erkennbar ist, wurde in Abbild. 2a die ORD-Kurve von *N*-Cyclohexyl- $\beta$ -D-dylopyranosylamin<sup>7)</sup> mit negativer plain-Kurve eingetragen, dessen  $\beta$ -Konfiguration sich aus dem NMR-Spektrum ergibt.

Die  $\alpha$ -*N*-glykosidische Struktur von **5** ergibt sich auch aus dem Verlauf der polarimetrisch verfolgten Hydrolyse (Abbild. 2b). Man findet eine starke Abnahme der spezifischen Drehung bis zu dem Endwert  $[\alpha]_D: +13^\circ$ . Das *N*-Cyclohexyl- $\beta$ -D-dylopyranosylamin<sup>7)</sup> weist, wie Abbild. 2b zeigt, einen umgekehrten Verlauf der Drehungsänderung bei der Hydrolyse auf. Durch Hydrolyse von **5** mit Essigsäure ließ sich freie kristallisierte 2-Cyclohexylamino-2-desoxy-D-lyxose gewinnen.

<sup>6)</sup> H. Paulsen und F. Leupold, unveröffentlicht.

<sup>7)</sup> T. Ishikawa, J. chem. Soc. Japan [Nippon Kagaku Zasshi] **85** (10), 709 (1964); C. A. **63**, 666 (1965).



Abbild. 2a. ORD-Spektrum des *N*-Cyclohexyl-2-cyclohexylamino-2-desoxy- $\alpha$ -*D*-lyxopyranosylamins (5) (—) und des *N*-Cyclohexyl- $\beta$ -*D*-xylopyranosylamins (---)

Abbild. 2b. Hydrolyse des *N*-Cyclohexyl-2-cyclohexylamino-2-desoxy- $\alpha$ -*D*-lyxopyranosylamins (5) (—) und des *N*-Cyclohexyl- $\beta$ -*D*-xylopyranosylamins (---)

Bemerkenswert ist die  $1C$ -Konformation von 5. Für Tetraacetyl- $\alpha$ -*D*-lyxopyranose fanden *Bhacca* und *Horton*<sup>8)</sup> eine fixierte  $C1$ -Konformation, deren erhöhte Stabilität sie auf die Wirkung des anomeren Effektes<sup>9)</sup> zwischen dem glykosidischen und dem Ringsauerstoffatom in der umgekehrten Konformation ( $1C$ ) zurückführen. Die Bevorzugung der  $1C$ -Konformation von 5 zeigt, daß bei *N*-Glykosiden ein anomerer Effekt in entsprechender Weise kaum wirksam ist. Auch die starke Bevorzugung der  $\beta$ -Form bei aliphatischen *N*-Glykosiden in der *gluco*-Reihe zeigt deutlich, daß Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, wie sie zwischen einem äquatorialen Sauerstoffatom und dem Ringsauerstoff beobachtet werden, zwischen einem äquatorialen Stickstoffatom und dem Ringsauerstoff nicht in gleicher Weise auftreten<sup>6)</sup>.

### Ketosylamin-Umlagerung bei der Umsetzung von *D*-Xylulose mit Aminosäuren

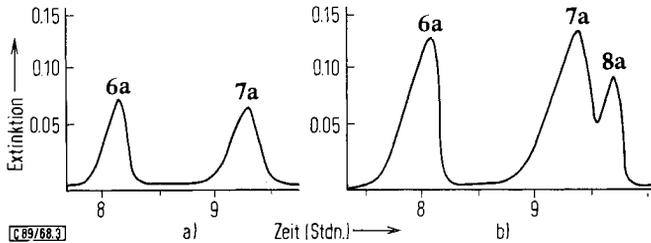
*D*-Xylulose (1) wurde in Methanol bei Raumtemperatur mit verschiedenen Aminosäuren umgesetzt. Die Zusammensetzung der erhaltenen Reaktionsmischungen ließ sich mit der Aminosäure-Analysentechnik nach *Moore* und *Stein* verfolgen<sup>1)</sup>.

Aminosäuren mit endständiger Aminogruppe wie  $\beta$ -Alanin und  $\epsilon$ -Aminocapronsäure lassen sich in besserer Ausbeute und auch einheitlicher als  $\alpha$ -Aminosäuren wie Glycin und  $\alpha$ -Alanin mit 1 umsetzen.

Durch die Ketosylamin-Umlagerung von 1 entstehen die an  $C-2$  epimeren Aminoaldosen 6 und 7 zu etwa gleichen Teilen, wie aus der Analyse Abbild. 3a hervorgeht. Bei der Reaktion von *D*-Fructose mit Aminosäuren wurde in vielen Fällen eine sekundäre Amadori-Umlagerung der gebildeten Aldose-Aminosäuren mit überschüssiger Aminosäure zu Ketose-Aminosäuren gefunden<sup>1)</sup>. Eine derartige nachgeordnete Amadori-Umlagerung von 6 oder 7 sollte zur 1-Amino-2-keto-Verbindung 8 führen.

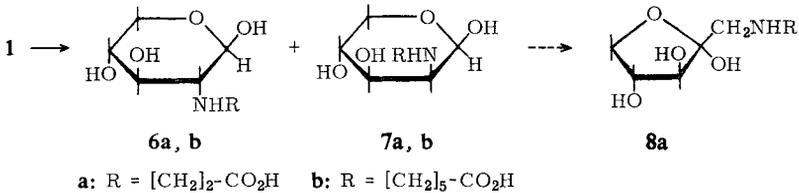
8) *N. S. Bhacca* und *D. Horton*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 5993 (1967).

9) *R. U. Lemieux* in *Molecular Rearrangements*, S. 709, Ed. P. de Mayo, New York 1964.



Abbild. 3a. Moore/Stein-Analyse von 2-[2-Carboxy-äthylamino]-2-desoxy-D-xylose (**6a**) und 2-[2-Carboxy-äthylamino]-2-desoxy-D-lyxose (**7a**)

Abbild. 3b. Moore/Stein-Analyse von **6a** und **7a** im Gemisch mit 1-[2-Carboxy-äthylamino]-1-desoxy-D-threo-pentulose (**8a**)



Mit der Moore/Stein-Analyse findet man für die Reaktion von **1** mit  $\beta$ -Alanin oder  $\epsilon$ -Aminocapronsäure statt der drei möglichen Produkte stets nur zwei Aminozucker (Abbild. 3a). Mischt man eine durch Amadori-Umlagerung aus D-Xylose und  $\beta$ -Alanin erhaltene Probe von 1-[2-Carboxy-äthylamino]-1-desoxy-D-threo-pentulose (**8a**) der Analyse zu (Abbild. 3b), dann ist zu erkennen, daß es sich bei den durch Umlagerung gebildeten Substanzen sicher um die Aldose-Aminosäuren **6a** und **7a** handelt. Damit übereinstimmend reagiert die Reaktionslösung in der Kälte nicht mit alkalischer *o*-Dinitrobenzollösung, während das Amadori-Produkt **8a** rasch die violette Farb-reaktion gibt.

Bei der Säulenchromatographie der Zucker-Aminosäuren konnte jeweils eine Amino-aldose rein abgetrennt werden. Der Vergleich der spezifischen Drehungen dieser Substanzen mit den von Kuhn<sup>10)</sup> und Wolfrom<sup>11)</sup> angegebenen spezifischen Drehwerten für D-Xylosamin·HCl und D-Lyxosamin·HCl zeigte, daß es sich dabei um 2-[2-Carboxy-äthylamino]-2-desoxy-D-xylose (**6a**) und 2-[5-Carboxy-pentylamino]-2-desoxy-D-xylose (**6b**) handelte.

Bei der Alanin-Verbindung **6a** ließ sich diese Zuordnung durch Analyse des NMR-Spektrums ergänzen. In wäßriger Lösung liegen von **6a** die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form im Gleichgewicht vor. Das äquatoriale H<sup>1</sup> der  $\alpha$ -Form liegt bei  $\tau$  5.49 mit  $J_{1,2}$  3.8 Hz. Das Dublett von H<sup>1</sup> der  $\beta$ -Form liegt bei  $\tau$  4.88 und zeigt die für die *xylo*-Konfiguration

<sup>10)</sup> R. Kuhn und G. Baschang, Liebigs Ann. Chem. **628**, 193 (1959).

<sup>11)</sup> M. L. Wolfrom und K. Arno, J. Amer. chem. Soc. **75**, 1038 (1953); M. L. Wolfrom und M. W. Winkley, J. org. Chemistry **31**, 1169 (1966); M. L. Wolfrom, F. Shafizadeh, R. K. Armstrong und R. M. Shen Han, J. Amer. chem. Soc. **81**, 3716 (1959).

charakteristische Diaxialkopplung  $J_{1,2}$  8.5 Hz. Die entsprechenden *D*-Lyxose-Aminosäuren **7a** und **7b** ließen sich nicht völlig frei von den *D*-Xylose-Aminosäuren **6a** und **6b** abtrennen.

## Beschreibung der Versuche

Die NMR-Spektren wurden mit dem Varian-Gerät HA 100 und A 60 aufgenommen. Die Spinnetkopplungsversuche wurden nach der „frequency-sweep“-Methode vorgenommen. ORD-Spektren: Spektropolarimeter Cary 60, Applied Physics Corp., Monrovia, Calif., 2–3 mg/ccm Methanol.

*D*-Xylulose (**1**): Die Isomerisierung der *D*-Xylose mit Pyridin und anschließende Acetalisierung des Zuckergemisches mit Aceton<sup>5)</sup> liefert ein Substanzgemisch, das durch äußerst sorgfältige fraktionierte Destillation aufgetrennt werden muß. Die dabei erhaltene kristalline 2,3-*O*-Isopropyliden-*D*-xylulose wurde chromatographisch auf Einheitlichkeit geprüft und weiter aus absol. Äther umkristallisiert, bis die Isopropyliden-*D*-xylulose absolut rein war. Für jeden Umlagerungsversuch wurde durch Verseifung frische *D*-Xylulose dargestellt. Um Zersetzungen der empfindlichen Ketose zu vermeiden, wurden die *D*-Xylulose-Lösungen beim Einengen i. Vak. nicht über 30° erwärmt. Letzte Wasserreste wurden durch Gefriertrocknung i. Hochvak. entfernt.

*N*-Cyclohexyl-2-cyclohexylamino-2-desoxy- $\alpha$ -*D*-lyxopyranosylamin (**5**): 700 mg chromatographisch reine *D*-Xylulose (**1**) werden in 10 ccm frisch dest. Cyclohexylamin bei 0° gelöst. Nach einem Tag läßt man die hellgelbe Lösung noch 2 Tage bei 22° weiterreagieren, engt dann zum Sirup ein und verreibt mit ca. 5 ccm absol. Äther bis zur Trübung. Die nach einigen Tagen bei –30° auskristallisierte Substanz wird abgetrennt und verworfen, die Mutterlauge läßt man bis zur erneuten Kristallisation bei –30° stehen. Die Kristalle werden von der braunen Mutterlauge abfiltriert und mit absol. Äther sowie wenig kaltem Methanol gewaschen. Ausb. 134 mg (14%, bez. auf **1**). Schmp. 98–99.5°, Mol-Gew. 280 (in CHCl<sub>3</sub>; Dampfdruckosmometer Mechrolab 301 A, Mountain View, Calif.). **5** ist unlöslich in Wasser, Äther, Petroläther; dagegen gut löslich in Methanol, CHCl<sub>3</sub>, Pyridin und verd. Säuren.  $[\alpha]_D^{25}$ : +75.2°  $\rightarrow$  +13.2° (Hydrolyse in 2*n* HCl; *c* = 0.5).

C<sub>17</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (312.5) Ber. C 65.35 H 10.32 N 8.97 Gef. C 65.81 H 10.20 N 8.71

Verseifung von **5** zur 2-Cyclohexylamino-2-desoxy-*D*-lyxose: 37 mg **5** in 5 ccm Methanol werden mit 0.5 ccm 10proz. Essigsäure 2 Stdn. bei 50–60° verseift. Die leicht gebräunte Lösung wird mehrmals mit Äthanol eingeengt und der Sirup in wenig Äthanol aufgenommen. Im Kühlschrank scheiden sich farblose Kristalle aus. Ausb. 10 mg. Schmp. 105–107°.  $[\alpha]_D^{25}$ : +15.2° (*c* = 0.13; 0.1 *n* HCl).

C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub> (249.3) Ber. C 57.12 H 9.15 N 6.06 Gef. C 57.85 H 9.43 N 6.67

2-[2-Carboxy-äthylamino]-2-desoxy-*D*-xylose („*D*-Xylose- $\beta$ -Alanin“) (**6a**): 2.0 g *D*-Xylulose (**1**) und 2.4 g  $\beta$ -Alanin werden bei 22° in 40 ccm absol. Methanol suspendiert. Nach 70 Stdn. wird die dunkelbraune, trübe Lösung eingeengt, in ca. 30 ccm Wasser aufgenommen und bei ca. 30° mit Aktivkohle geklärt. Das in wenigen ccm Wasser gelöste Gemisch wird an Kieselgelsäulen (Kieselgel Merck, unter 0.08 mm; 38 : 480 mm) mit Methanol/Wasser (7 : 3) aufgetrennt. Die Substanzen werden in der Reihenfolge **1**, **6a**, **6a** im Gemisch mit **7a** und zuletzt  $\beta$ -Alanin eluiert. Fraktionen, die nur **6a** enthalten, werden vereinigt. Man fällt **6a** 2 mal aus Methanol mit Aceton aus. Schmp. 106–113° (Zers.). Ausb. Summe von **6a** und **7a**: 0.95 g (32%, bez. auf **1**). Reines **6a**: 0.15 g.  $[\alpha]_D^{25}$ : +23.9° (*c* = 0.3; Wasser).

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>6</sub> (221.2) Ber. C 43.44 H 6.84 N 6.33 Gef. C 43.45 H 6.87 N 5.85

1-[2-Carboxy-äthylamino]-1-desoxy-D-threo-pentulose (**8a**): Man läßt 10 g *D*-Xylose und 1.0 g  $\beta$ -Alanin 3 Tage unter Rühren in 200 ccm absol. Methanol bei 22° reagieren. Dann filtriert man die überschüssige Xylose ab, engt die dunkelbraune Lösung zum Sirup ein, löst in Wasser und entfärbt mit Aktivkohle. Die hellbraune Lösung gibt man auf eine Kationenaustauschersäule Amberlite CG 120 II und wäscht die *D*-Xylose mit Wasser aus. Es wird mit ca. 0.35 *m* Trichloressigsäure eluiert. Die Fraktionen mit dem Amadori-Produkt werden zur Entfernung der Trichloressigsäure erschöpfend mit Äther perforiert und zum Sirup eingengt. Nach Trocknen i. Vak. erhält man 0.2 g einer spröden, glasartigen Masse. Die Substanz zersetzt sich bei 68–70°.  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-6.5^\circ$  ( $c = 0.3$ ; Wasser).

$C_8H_{15}NO_6$  (221.2) Ber. C 43.44 H 6.84 N 6.33 Gef. C 43.70 H 6.94 N 6.40

Da im IR-Spektrum keine Carbonylbande gefunden wird, muß für **8a** eine cyclische Furanosestruktur angenommen werden. Die von *Anet*<sup>12)</sup> mit Glycin dargestellte 1-Carboxymethylamino-1-desoxy-D-threo-pentulose besitzt eine starke Carbonylabsorption und wurde daher in der acyclischen Form formuliert.

2-[5-Carboxy-pentylamino]-2-desoxy-D-xylose („*D*-Xylose- $\epsilon$ -Aminocaprinsäure“) (**6b**): 1.6 g **1** in 40 ccm absol. Methanol werden mit 2.8 g  $\epsilon$ -Amino-caprinsäure 44 Std. bei 22° gerührt und dann der stark braune Reaktionsansatz wie bei **6a** eingengt, in Wasser aufgenommen und mit Aktivkohle behandelt. Man trennt in gleicher Weise an Kieselgelsäulen mit Aceton/Methanol/Wasser (2:1:1). Zuerst wird **1** eluiert, dann **6b**, darauf ein Gemisch von **6b** und **7b**, zuletzt die  $\epsilon$ -Aminocaprinsäure. **6b** wird mehrmals aus Methanol mit Aceton gefällt, Schmp. 74–77° (Zers.). Ausb. Summe von **6b** und **7b**: 1.0 g (28%, bez. auf **1**), reines **6b**: 0.15 g.  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+23.3^\circ$  ( $c = 0.1$ ; Wasser).

$C_{11}H_{21}NO_6$  (263.3) Ber. C 50.18 H 8.04 N 5.32 Gef. C 49.42 H 8.03 N 4.91

Moore/Stein-Analyse der Pentose-Aminosäuren: Gerät: Amino Acid Analyser 120 B der Fa. Beckman, Palo Alto/Calif. **6a** und **7a**: 0.2 *n* Natriumcitratpuffer, pH 4.25, Säulentemperatur 40°, Beckmanpumpe 30 ccm/Stde., Ninhydrinpumpe 17 ccm/Stde., und 0.05 *n* Natriumcitratpuffer, pH 4.37, Säulentemperatur 55°, Beckmanpumpe 30 ccm/Stde., Ninhydrinpumpe 17 ccm/Stde.

**6b** und **7b**: 0.5 *n* Natriumcitratpuffer, pH 5.31, Säulentemperatur 40°, Beckmanpumpe 30 ccm/Stde., Ninhydrinpumpe 17 ccm/Stde.

#### Dünnschichtchromatographie (DC) auf Kieselgel G

DC von **5**: *n*-Butanol/Triäthylamin/Wasser/Äthanol (7:1:2:2).  $R_F$  0.80. 2-Cyclohexylamino-2-desoxy-D-lyxose  $R_F$  0.69. DC von **6a**, **7a**, **8a**: Methanol/Wasser (7:3). Die beiden Aldose-Aminosäuren (**6a**  $R_F$  0.62; **7a**  $R_F$  0.54) werden gut vom  $\beta$ -Alanin  $R_F$  0.43 und von **1**  $R_F$  0.73 getrennt. Für das Amadori-Produkt **8a** wurde  $R_F$  0.62 gefunden. DC **6b**, **7b**: Nach 3 maligem Entwickeln mit Aceton/Wasser/Methanol (2:1:1) erhält man einen Doppelfleck ( $R_F$  0.25), der gut von der  $\epsilon$ -Aminocaprinsäure ( $R_F$  0.1) und dem nahe der Front befindlichen **1** getrennt war.

Für die chromatographische Überprüfung von **1** eignet sich die horizontale DC (BN-Kammer der Fa. Desaga, Heidelberg) auf borat-impregnierten Platten (25 g Kieselgel G, 925 mg Natriumtetraborat, 145 mg Borsäure, 50 ccm Wasser) 16 Std. im Durchfluß.

<sup>12)</sup> E. F. L. *Anet*, Austral. J. Chem. **10**, 193 (1957); **12**, 280 (1959).