

## Bräunungsreaktionen von Pentosen mit Aminen

### Untersuchung zur Maillard-Reaktion, XIII [1]

Franz Ledl und Theodor Severin

Institut für Pharmazie, Pharmazeutische Arzneimittellehre und Lebensmittelchemie  
 der Universität München, Sophienstr. 10, D-8000 München 2, Bundesrepublik Deutschland

#### Browning Reactions of Pentoses with Amines.

##### Investigation of the Maillard Reaction XIII

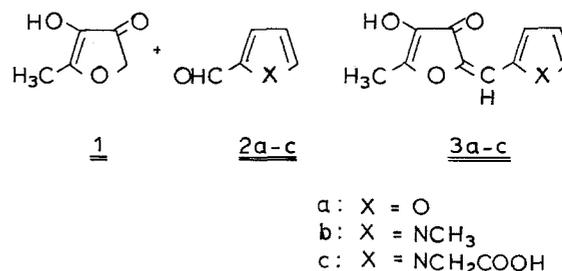
**Summary.** When pentoses are heated in water with amino acids, or primary or secondary amines (neutral conditions) a complex reaction-mixture is obtained. From the low molecular weight compounds 4-hydroxy-5-methyl-2,3-dihydrofuran-3-one can be isolated. This methylene-active compound reacts further with aldehydes and ketones to give coloured substances e.g. those of structures 3,6 and 9.

**Zusammenfassung:** Erhitzt man Pentosen in annähernd neutraler wäßriger Lösung mit Aminosäuren, primären oder sekundären Aminen, so bildet sich in beträchtlicher Menge 4-Hydroxy-5-methyl-2,3-dihydrofuran-3-on. Diese methylenaktive Verbindung kondensiert mit Aldehyden und Ketonen (Zuckerumwandlungsprodukte) zu farbigen Substanzen der Strukturen 3,6 oder 9.

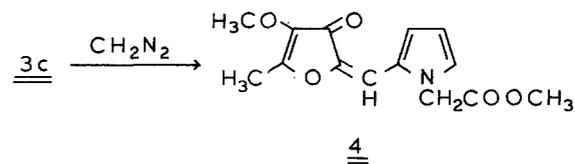
Pentosen können durch Abspaltung von Wasser – je nach den Reaktionsbedingungen – in verschiedene Produkte umgewandelt werden. Bei Einwirkung starker Säuren erhält man in großer Menge Furfurol. Erhitzt man dagegen Pentosen mit primären Aminen in neutraler, wäßriger Lösung, so isoliert man als Hauptkomponente der mit organischen Lösungsmitteln extrahierbaren und im Vakuum flüchtigen Verbindungen 4-Hydroxy-5-methyl-2,3-dihydro-furan-3-on [1]. Dies Dihydrofuranon ist eine sehr reaktionsfähige methylenaktive Verbindung.

Wie wir schon früher gezeigt haben, sind aus Bräunungsgemischen von Pentosen mit Methylammoniumacetat die farbigen Produkte 3a und 3b isolierbar [2]. Sie entstehen durch Kondensation von 1 mit Furfurol [2a] bzw. 2-Formyl-N-methylpyrrol [2b].

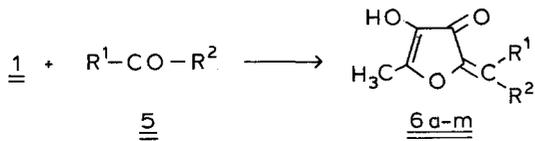
Weitere Versuche zeigten, daß die Aminosäure Glycin gleichartig reagiert. Kocht man Xylose mit Glycin in Wasser, so ist durch chromatographisches Verfahren 1-Carboxymethyl-2-formyl-pyrrol [2c] sowie die orange-farbene Verbindung 3c isolierbar.

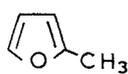
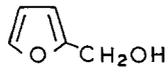


Abtrennung und Reinigung gelingen am besten über das mit Diazomethan gebildete Methylierungsprodukt 4.

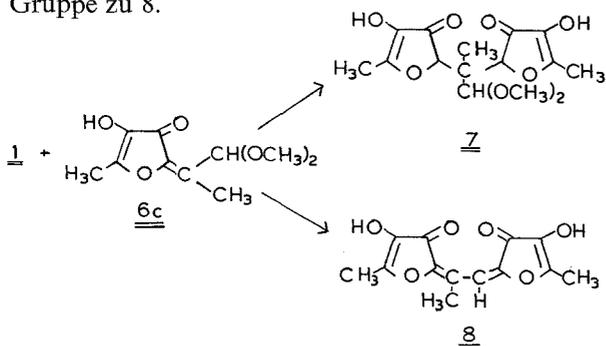


Auf Grund dieser Ergebnisse kann man annehmen, daß bei der Maillard-Reaktion von Pentosen das zunächst gebildete Dihydrofuranon 1 auch mit anderen carbonylgruppenhaltigen Zuckerumwandlungsprodukten zu farbigen Verbindungen kondensiert. Wir haben in Modell-Reaktionen 1 mit verschiedenen aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Aldehyden und Ketonen [5] umgesetzt. Als Katalysator wurde meist Piperidiniumacetat verwendet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle enthalten. Bemerkenswert ist, daß auch das „zuckerähnliche“ Hydroxybutanon noch eine genügende Carbonylaktivität aufweist.

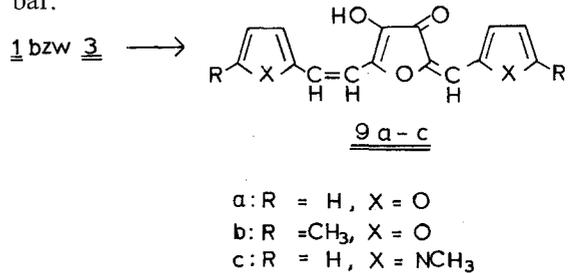


6	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
a	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
b	CH <sub>3</sub>	CH(OH)CH <sub>3</sub>
c	CH <sub>3</sub>	CH(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
d	H	CH=N-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
e	H	CH <sub>3</sub> C=N-NH- 
f	H	
g	H	
h	H	
i	H	
k	H	
l	H	
m	H	

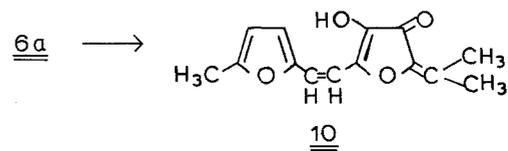
Da reduzierende Zucker unter den Bedingungen der Maillard-Reaktion durch Abspaltung von einem Molekül Wasser zunächst in 3-Desoxyosone übergehen können, wurde auch Methylglyoxal in die Untersuchungen mit einbezogen. Umsetzungen mit 1 ergaben jedoch schwer auftrennbare Mischungen. Aus dem Dihydrofuranon 1 und Methylglyoxaldimethylacetal ist dagegen das Kondensationsprodukt 6c gut zugänglich. Diese Verbindung kann mit einem weiteren Molekül 1 reagieren, und zwar nach einer Michael-Addition zu 7 oder nach Säurehydrolyse der Acetal-Gruppe zu 8.



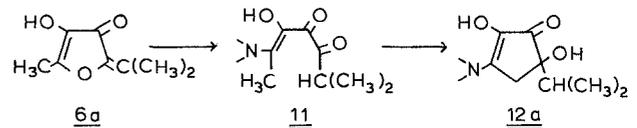
Überraschend war zunächst der Befund, daß Kondensationsprodukte des Typs 3 bzw. 6 auch mit einer weiteren Carbonylkomponente reagieren können. Offenbar wird die Methylgruppe am Furanring über die Doppelbindung hinweg durch die Carbonylgruppe genügend aktiviert. So erhält man aus 3a mit Furfurol bzw. aus 1 mit überschüssigem Furfurol das tieforange-farbige Kondensationsprodukt 9a. Analog sind die Verbindungen 9b und 9c aus 6i und 3b mit 2-Formyl-5-methyl-furan bzw. 2-Formyl-N-methyl-pyrrol darstellbar.



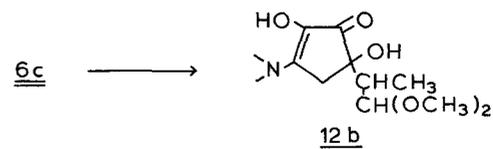
Auch verschiedene Carbonylkomponenten können nacheinander umgesetzt werden, wie die Bildung von 10 aus 6a und Methylfurfurol zeigt.



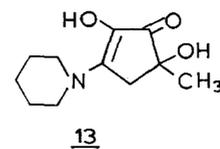
Verbindungen des Typs 6 sind unter den Bedingungen der Maillard-Reaktion nicht als stabile Endprodukte anzusehen. Erhitzt man das aus 1 und Aceton gebildete Kondensationsprodukt 6a mit Piperidinium-acetat oder Dimethylammoniumacetat, so entsteht in guter Ausbeute das Aminoreduktion 12a, als Zwischenstufe tritt vermutlich das offenkettige Diketon 11 auf.



Analog reagiert 6c zu 12b.

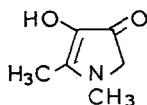


Hodge u. Rist [3] haben schon früher aus Glucose und Piperidin/Essigsäure durch Erhitzen in wäßriger Lösung in relativ großer Menge das cyclische Aminoreduktion 13 erhalten.



Ein Vergleich der Spektren erleichterte die Strukturauflösung bei den von uns isolierten Verbindungen. Es ist jedoch fraglich, ob derartige Aminoreduktone auch mit primären Aminen gebildet werden [4].

Erhitzt man das aus 1 und Furfurol gebildete Kondensationsprodukt 3a mit Methylammoniumacetat, so bildet sich neben anderen, nicht identifizierten Produkten auch 9a. Danach wird 3a unter diesen Bedingungen teilweise nach Art einer Retroaldolreaktion in die Ausgangskomponenten zurückgespalten, wobei das Furfurol mit unverändertem 3c kondensiert. Aus 6c und Methylammoniumacetat wurde in geringer Menge eine Substanz erhalten, die den Spektren nach als 1.5-Dimethyl-4-hydroxy-pyrrolin-3-on (14) anzusehen ist.



14

Die Strukturen der neu dargestellten Verbindungen ergaben sich aus den Elementaranalysen und den Spektren, wie im einzelnen im experimentellen Teil dargelegt ist.

## Experimenteller Teil

### Kondensation von 4-Hydroxy-5-methyl-2,3-dihydro-furan-3-on mit Aldehyden oder Ketonen zu Verbindungen der Strukturen 3 bzw. 6

0,005 Mol 1 und 0,005 Mol der Carbonylverbindung in 5 ml Äthanol lösen, je 0,1 ml Piperidin und 0,1 ml Eisessig zutropfen, unter Rühren erwärmen (ca. 50 °C). Nach 1 Std Äthanol weitgehend abziehen, den verbleibenden Rückstand mit Hilfe präp. Kieselgelplatten (Kieselgel F 254, MERCK, Schichtdicke 2 mm) mit dem Fließmittelgemisch Essigsäureäthylester/Toluol (1 + 1) auftrennen und die farbige Zone ( $R_f$ -Wert um 0,5) abkratzen, mit Methanol eluieren, filtrieren und das Lösungsmittel entfernen. Weitere Reinigung des verbleibenden Rückstandes durch Hochvakuumdestillation bei 0,1 Torr.

In einigen Fällen kristallisiert das gewünschte Kondensationsprodukt bereits während des einstündigen Rührens aus.

6a: hellgelbe Kristalle Schmp.: 153 °C. – MS: 154 (92,  $M^+$ ), 83 (100). – IR: 1670, 1585  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2,03$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 2,30 (s,  $\text{CH}_3$ ) und 2,31 (s,  $\text{CH}_3$ ).  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$  Ber. C 62,34 H 6,49/Gef. C 62,37 H 6,27.

6b: hellgelbes Öl, Sp.: 140–145 °C bei 0,1 Torr. – MS: 184 (34,  $M^+$ ), 142 (38), 141 (43), 43 (100). – IR: 1665, 1600  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1,38$  (d,  $\text{CH}_3$ ), 2,05 (s,  $\text{CH}_3$ ), 2,30 (s,  $\text{CH}_3$ ) und 5,17 (m, CH).

6c: hellgelbe Kristalle Schmp.: 38 °C. – MS: 214 (4,  $M^+$ ), 199 (23), 183 (27), 182 (38), 167 (46), 99 (77), 75 (46), 43 (100). – IR: 1680, 1605, 1060  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1,97$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 2,30 (s,  $\text{CH}_3$ ), 3,45 (s, 2  $\text{OCH}_3$ ) und 6,15 (s, CH).

6d: (acetyliert): gelbe Kristalle Schmp.: 155 °C. – MS: 238 (15,  $M^+$ ), 152 (81), 45 (82), 43 (100). – IR: 1760, 1670, 1620, 1520  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2,33$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 2,37 (s,  $\text{CH}_3$ ), 3,23 (s, 2  $\text{NCH}_3$ ), 6,73 (d, CH; J = 10 Hz) und 7,07 (d, CH; J = 10 Hz).

6e: rote Kristalle Schmp. 175 °C. – MS: 258 (100,  $M^+$ ), 215 (78), 159 (80), 158 (86), 77 (91), 43 (94). – IR: 1660, 1610, 1600  $\text{cm}^{-1}$ . –

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2,21$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 2,30 (s,  $\text{CH}_3$ ), 6,98 (s, CH) und 10,41 (s, NH).

6f: hellgelbe Kristalle Schmp.: 158 °C. – MS: 202 (100,  $M^+$ ), 131 (81), 43 (54). – IR: 1690, 1680, 1610  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2,40$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 6,71 (s, CH), 7,46 (m, 3 CH) und 7,83 (m, 2 CH).

6g: hellgelbe Kristalle Schmp.: 167 °C. – MS: 237 (32,  $M^+$ ), 235 (96,  $M^+$ ), 201 (14), 167 (57), 165 (100), 43 (93). – IR: 1670, 1600  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2,21$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 6,69 (s, CH), 7,46 (d, 2 CH; J = 8 Hz) und 7,90 (d, 2 CH; J = 8 Hz).

6h: hellgelbe Kristalle Schmp.: 172 °C. – MS: 192 (84,  $M^+$ ), 121 (100), 65 (19), 43 (42). – IR: 1695, 1605  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2,44$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 6,59 (m, CH), 6,80 (s, CH), 7,05 (d, CH; J = 4 Hz) und 7,61 (d, CH; J = 2 Hz).

6i: hellgelbe Kristalle Schmp. 132 °C. – MS: 206 (94,  $M^+$ ), 135 (100), 43 (37). – IR: 1670, 1660, 1590, 1505  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2,37$  (s, 2  $\text{CH}_3$ ), 6, 20 (d, CH; J = 4 Hz), 6,73 (s, CH) und 7,00 (d, CH; J = 4 Hz). –  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4$  Ber. C 64,08 H 4,85/Gef. C 63,97 H 4,77.

6k: hellgelbe Kristalle Schmp.: 149 °C. – MS: 222 (75,  $M^+$ ), 204 (15), 191 (13), 133 (71), 105 (37), 84 (38), 43 (100). – IR: 1675, 1610  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2,37$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 4,63 (s,  $\text{CH}_2$ ), 6,55 (d, CH; J = 4 Hz), 6,67 (s, CH) und 7,06 (d, CH; J = 4 Hz). –  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_5$  Ber. C 59,46 H 4,50/Gef. C 59,55 H 4,54.

6l: gelbe Kristalle Schmp. 205–209 °C Zers. – MS: 205 (85,  $M^+$ ), 188 (54), 134 (100), 43 (59). – IR: 1690, 1610  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2,42$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 3,77 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 6,38 (m, CH), 6,83 (s, CH), 6,86 (m, CH) und 7,16 (m, CH).

6m: gelbe Kristalle, Schmp.: 185 °C. – MS: 249 (100,  $M^+M$ ), 249 (100,  $M^+$ ), 204 (10), 160 (21), 104 (35), 43 (30). – IR: 1745, 1660, 1600, 1580, 1160  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2,38$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 5,00 (s,  $\text{CH}_2$ ), 6,38 (m, CH), 6,72 (s, CH) und 7,10 (m, 2 CH).

### Bildung von 7 und 8

Wird bei der Herstellung von 6c statt äquimolarer Mengen an 1 ein Überschuß dieser Substanz eingesetzt, so zeigt sich nach der chromatographischen Trennung auf der Kieselgelplatte eine weitere fluoreszenzlöschende Zone mit einem  $R_f$ -Wert um 0,3. Die Elution dieser Zone ergibt Substanz 7.

7: farblose Kristalle Schmp. 181 °C. – MS: 328 (3,  $M^+$ ), 296 (15), 265 (9), 183 (100), 43 (90). – IR: 1690, 1630, 1440, 1180  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1,12$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 2,10 (s, 2  $\text{CH}_3$ ), 3,60 (s, 2  $\text{OCH}_3$ ) und 5,12 (s, CH). – Läßt man 6c und 1 mit Essigsäure über Nacht stehen, fällt Verbindung 8 aus.

8: (acetyliert): gelbe Kristalle Schmp. 182 °C. – MS: 348 (62,  $M^+$ ), 306 (89), 263 (94), 221 (100), 165 (86), 43 (97). – IR: 1740, 1690, 1650, 1610, 1400, 1190, 1125  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2,32$  (s, 2  $\text{CH}_3$ ), 2,34 (s, 2  $\text{CH}_3$ ), 2,37 (s,  $\text{CH}_3$ ) und 8,10 (s, CH).

### Synthese von 2c

In einem 50-ml-Rundkolben mit aufgesetztem Calciumchloridrohr 0,01 Mol 2-Formyl-pyrrol in 5 ml Acetonitril lösen. 0,015 Mol Thallium-I-äthylat zusetzen und innerhalb einer  $1/2$  Std unter Rühren und Kühlen 0,01 Mol Jodessigsäureäthylester zutropfen. Bei Raumtemperatur über Nacht rühren, dann über eine kurze Kieselgelsäule abfiltrieren und dem Filtrat das Lösungsmittel weitgehend entziehen. Den Rückstand mit 50% methanolischer 3n-Natronlauge 15 min am Rückfluß erhitzen, das Methanol entfernen, die alkalische wäßrige Lösung mit Methylchlorid ausschütteln, um nicht umgesetztes 2-Formyl-pyrrol zu entfernen. Nach Ansäuern der alkalisch wäßrigen Phase mit HCl, diese mit Methylchlorid ausschütteln, das organische Lösungsmittel abziehen und den festen Rückstand aus Essigester umkristallisieren.

2c: farblose Kristalle Schmp.: 120 °C. – MS: 153 (90,  $M^+$ ), 109 (45), 108 (100), 94 (27), 80 (48), 53 (54). – IR: 1750, 1610  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 5,10$  (s,  $\text{CH}_2$ ), 6,28 (m, CH), 7,10 (m, 2 CH) und 9,47 (s, CHO).

*Methylierung von 2c und 3c mit Diazomethan*

(Die Methode wird anschließend beim Nachweis von 2c und 3c in einem Xylose-Methylammoniumacetat-Reaktionsgemisch beschrieben).

2c (methyliert): farbloses Öl Sp.: 90–94 °C bei 0,1 Torr. – MS: 167 (100, M<sup>+</sup>), 139 (61), 108 (88), 94 (66), 80 (93), 53 (67). – IR: 1760, 1660 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 3,83 (s, OCH<sub>3</sub>), 5,12 (s, CH<sub>2</sub>), 6,32 (m, CH), 7,00 (m, 2 CH) und 9,53 (s, CHO).

4: gelbe Kristalle, Schmp.: 70 °C. – MS: 277 (100, M<sup>+</sup>), 260 (20), 218 (28), 202 (22), 189 (30), 132 (25), 104 (29), 43 (27). – IR: 1755, 1680, 1660, 1605 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 2,39 (s, CH<sub>3</sub>), 3,85 (s, OCH<sub>3</sub>), 3,98 (s, OCH<sub>3</sub>), 4,85 (s, CH<sub>2</sub>), 6,41 (m, CH), 6,59 (s, CH), 6,90 (m, CH) und 7,13 (m, CH).

*Nachweis von 2c und 3c in einem Xylose-Methylammoniumacetat-Reaktionsgemisch*

0,5 Mol Xylose und 0,5 Mol Methylamin mit 0,25 Mol Eisessig in 500 ml Wasser 2 Std unter Rückfluß zum Sieden erhitzen. Nach dem Erkalten 4 Std mit Methylenchlorid extrahieren, den Extrakt mit Natriumsulfat trocknen, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer weitgehend abziehen, den verbleibenden Kolbeninhalt auf eine Kieselgelsäule aufgeben und mit Methanol solange eluieren, bis das Lösungsmittel farblos aus der Säule tropft. Dem Eluat am Rotationsverdampfer das Methanol bis auf einen kleinen Rest entziehen, diesen Rückstand auf präp. Kieselgelplatten auftragen und mit dem Fließmittelgemisch Essigsäureäthylester/Methanol (1+1) entwickeln. Die breite gelbe Zone (R<sub>f</sub> Wert 0,2–0,6) abkratzen, mit heißem Methanol eluieren und filtrieren. In diese methanolische Lösung unter Rühren innerhalb 1 Std bei Raumtemperatur eine ätherische Diazomethanlösung tropfen. Nach 2 Std das Lösungsmittel abziehen, den Rückstand wiederum auf eine präp. Kieselgelplatte auftragen und mit dem Fließmittelgemisch Essigsäureäthylester/Toluol (1+1) chromatographieren. Die schwachgelbe Zone mit R<sub>f</sub>-Wert 0,5 sowie die fluoreszenzlöschende Zone mit R<sub>f</sub>-Wert um 0,6 abkratzen, mit Methanol eluieren und filtrieren. Nach Entfernung des Lösungsmittels mit Hilfe der MS-Spektren die Substanz aus der schwach gelb gefärbten Zone als 4 und die Verbindung aus der Zone mit R<sub>f</sub>-Wert 0,6 als Methylester von 2c identifizieren.

*Darstellung der Verbindungen 9a–c und 10*

0,01 Mol des Kondensationsproduktes mit 0,02 Mol der jeweiligen Carbonylverbindung in 30 ml Äthanol lösen und nach Zugabe von je 10 Tropfen Piperidin und Eisessig 2 Std. am Rückfluß kochen. Nach Entfernung des Lösungsmittels den Rückstand auf einer präp. Kieselgelplatte mit dem Fließmittelgemisch Essigsäureäthylester/Toluol (2+1) trennen. Die farbige Zone abkratzen, mit Methanol eluieren und den festen Rückstand nach Entfernung des Lösungsmittels aus Äthanol umkristallisieren.

Da sich bei der Auswertung der NMR-Spektren Schwierigkeiten ergaben, wurden die Substanzen 9a–c mit Acetanhydrid-Natriumacetat in Chloroform acetyliert.

9a (acetyliert): orange Kristalle Schmp.: 151 °C. – MS: 312 (20, M<sup>+</sup>), 270 (100), 121 (86). – IR: 1760, 1680, 1660, 1625, 1610 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 2,43 (s, CH<sub>3</sub>), 6,67 (m, 2 CH), 6,73 (d, CH; J=3 Hz), 6,82 (d, CH; J=15 Hz), 6,84 (s, CH), 7,10 (d, CH; J=3 Hz), 7,30 (d, CH; J=15 Hz) und 7,67 (m, 2 CH). – C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> Ber. C 65,38 H 3,85/Gef. C 65,24 H 4,07.

9b (acetyliert): orange Kristalle Schmp.: 175 °C. – MS: 340 (30, M<sup>+</sup>), 298 (100), 135 (80). – IR: 1760, 1670, 1650, 1600, 1505 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 2,40 (s, CH<sub>3</sub>), 2,41 (s, 2 CH<sub>3</sub>), 6,23 (m, 2 CH), 6,66 (d, CH; J=15 Hz), 6,67 (d, CH; J=3 Hz), 6,72 (s, CH), 7,00 (d, CH; J=3 Hz) und 7,23 (d, CH; J=15 Hz). – C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> Ber. C 67,06 H 4,71/Gef. C 66,95 H 4,75.

9c: (acetyliert): orange Kristalle Schmp. 188 °C. – MS: 338 (3, M<sup>+</sup>), 296 (42), 134 (100), 94 (56). – IR: 1750, 1665, 1640, 1600 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 2,40 (s, CH<sub>3</sub>), 3,83 (s, 2 NCH<sub>3</sub>), 6,30 (m, 2 CH) und 6,6–7,5 (m, 7 CH).

10: gelbe Kristalle Schmp.: 155 °C. – MS: 246 (91, M<sup>+</sup>), 203 (38), 135 (100), 43 (86). – IR: 1720, 1680, 1650, 1580 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 2,10 (s, CH<sub>3</sub>), 2,41 (s, 2 CH<sub>3</sub>), 6,11 (d, CH; J=3 Hz), 6,54 (d, CH; J=3 Hz), 6,90 (d, CH; J=15 Hz) und 7,12 (d, CH; J=15 Hz).

Die Verbindungen 9a und 9b lassen sich auch in beträchtlicher Menge isolieren, wenn 0,01 Mol 1 mit 0,05 Mol Furfurol bzw. 0,05 Mol 5-Methyl-furfurol und 0,05 Mol Methylammoniumacetat und Äthanol 2 Std am Rückfluß erhitzt wird.

*Bildung der Aminoreduktone 12a und 12b*

0,05 Mol 6a bzw. 6c mit 0,05 Mol Piperidiniumacetat oder Dimethylammoniumacetat in 50 ml Äthanol <sup>1</sup>/<sub>2</sub> Std zum Sieden erhitzen. Beim Entfernen des Lösungsmittels fällt das jeweilige Aminoreduktion aus.

12a: farblose Kristalle Schmp.: 158 °C. – MS: 199 (47, M<sup>+</sup>), 156 (100), 142 (33). – IR: 1665, 1520, 1380 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0,78 (d, CH<sub>3</sub>; J=7 Hz), 1,02 (d, CH<sub>3</sub>; J=7 Hz), 2,05 (m, CH), 2,30 (d, CH; J=16 Hz), 2,61 (d, CH; J=16 Hz) und 3,24 (s, 2 NCH<sub>3</sub>). – C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub> Ber. C 60,30 H 8,54 N 7,04/Gef. C 60,29 H 8,35 N 6,91. – UV: λ<sub>max</sub> (log. ε) = 316 (4,42).

12b: farblose Kristalle Schmp. 188 °C. – MS: 259 (10, M<sup>+</sup>), 227 (8), 176 (50), 155 (51), 102 (60), 43 (100). – IR: 3420, 1670, 1550, 1385 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0,87 (d, CH<sub>3</sub>; J=7 Hz), 2,26 (m, CH), 2,38 (d, CH; J=16 Hz), 2,97 (d, CH; J=16 Hz), 3,30 (s, 2 NCH<sub>3</sub>), 3,50 (s, OCH<sub>3</sub>), 3,51 (s, OCH<sub>3</sub>) und 4,71 (d, CH; J=4 Hz).

*Bildung von Verbindung 14*

0,01 Mol der Substanz 6c mit 0,02 Mol Methylammoniumacetat in 30 ml Äthanol 1 Std unter Rückfluß kochen. Nach Entfernung des Lösungsmittels den Rückstand mit Wasser aufnehmen und mit Methylenchlorid ausschütteln. Die organische Phase mit Natriumsulfat trocknen, das Lösungsmittel entfernen und den Rückstand am Hochvakuum bei 0,1 Torr und bis zu 130 °C steigender Temperatur destillieren. Das Destillat auf einer präp. Kieselgelplatte mit dem Fließmittelgemisch Essigsäureäthylester/Toluol (5+1) chromatographieren. Die fluoreszenzlöschende Zone mit R<sub>f</sub>-Wert 0,3 abkratzen, mit Methanol eluieren, filtrieren und vom Lösungsmittel befreien. Den festen farblosen Rückstand am Hochvakuum bei 0,1 Torr und bis 110 °C steigender Temperatur destillieren. Das in der Brücke kondensierte Öl kristallisiert nach kurzer Zeit in Form von farblosen Nadeln.

14: farblose Kristalle Schmp. 148 °C. – MS: 127 (100, M<sup>+</sup>), 112 (70), 98 (57), 84 (73), 82 (69), 69 (72), 58 (71), 42 (90), 41 (85). – IR: 3200, 1660 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1,97 (s, CH<sub>3</sub>), 3,08 (s, NCH<sub>3</sub>) und 3,70 (s, CH<sub>2</sub>).

Frau Pelka danken wir für die Hilfe bei der experimentellen Durchführung der Versuche.

**Literatur**

- Loidl, A., Severin, Th.: Z. Lebensm. Unters. Forsch. **161**, 119 (1976)
- Krönig, U., Severin, Th.: Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm. **1**, 153 (1972)
- Hodge, J.E., Rist, C.E.: J. Am. Chem. Soc. **75**, 316 (1953)
- Pehr, H., Severin, Th.: Carbohydr. Res. (im Druck)

Eingegangen am 10. August 1978