

KLAUS DOSE

EINE NEUE DARSTELLUNGSWEISE VON AMINEN AUS  
 $\alpha$ -AMINOCARBONSÄUREN

Eine Methode zur Darstellung von Aminen aus  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren durch Decarboxylierung bei Gegenwart aromatischer Aldehyde wird beschrieben und der Mechanismus dieser Reaktion elektronentheoretisch gedeutet. Die Reaktionsgemische werden durch Hochspannungsspherographie im mikropräparativen und analytischen Maßstab aufgetrennt und u. a. mit Hilfe kolorimetrischer Methoden bestimmt.

Die bekannten natürlichen  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren lassen sich teilweise, wenn auch unter erheblichen Verlusten, durch einfaches Erhitzen über 200° unter Decarboxylierung in ihre Amine überführen (Tyramin, Isoamylamin nach E. WASER<sup>1)</sup>, G. ZEMPLÉN<sup>2)</sup>). Eine Modifikation dieser Methode besteht darin, daß man die Aminosäuren nicht direkt, sondern als Suspension in einem inerten Lösungsmittel erhitzt. Verschiedene Kohlenwasserstoffe<sup>1)</sup>, Polyalkohole<sup>3)</sup>, Safrole und Hydroxysäuren<sup>4)</sup> können als Wärmeüberträger verwendet werden. Der Reaktionsverlauf ist bei diesen hohen Temperaturen im allgemeinen wenig glatt und übersichtlich.

Die Natur dagegen erreicht bekanntlich durch eine starke Herabsetzung der Aktivierungsenergien bei enzymatischen Reaktionen einen weitgehend glatten Verlauf der Aminbildung aus verschiedenen  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren. Für diese Reaktion wird heute allgemein die Bildung eines intermediären Additionsproduktes (Schiffsche Base) zwischen dem als prosthetische Gruppe vieler Aminosäure-Decarboxylasen auftretenden Pyridoxalphosphat<sup>5)</sup> einerseits und der  $\alpha$ -Aminosäure andererseits angenommen. Die wesentlich leichtere Abspaltung des Kohlendioxyds aus einer derartigen Zwischenverbindung kann in einfacher Weise elektronentheoretisch gedeutet werden.

Die Frage, ob überhaupt durch Erhitzen der  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren bei Gegenwart aromatischer Aldehyde eine glatte Abspaltung des Kohlendioxyds bei relativ niedrigen Temperaturen und in weiteren Reaktionsschritten eine einfache Darstellung der korrespondierenden Amine zu erreichen ist, wurde in dieser Arbeit noch einmal aufgegriffen. Schon 1886 hatten TH. CURTIUS und G. LEDERER<sup>6)</sup> und später E. ERLÉNMEYER jr.<sup>7)</sup> diese Reaktion für den Fall des Glycins und des Benzaldehyds untersucht und statt des erwarteten Methylamins Benzylamin als hauptsächliches Endprodukt dieser Reaktion gefunden. Deshalb erschien es vorteilhaft, durch Ein-

<sup>1)</sup> Helv. chim. Acta 8, 758 [1925].

<sup>2)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. Nr. 389881 Kl. 12q (9.2.24); C. 1924 II, 888.

<sup>3)</sup> H. DE WAELE, Ann. Physiol. Physicochim. biol. 7, 293 [1931].

<sup>4)</sup> S. J. KANAO, J. pharmac. Soc. Japan 67, 243 [1947].

<sup>5)</sup> E. WERLE, Angew. Chem. 63, 550 [1951]. <sup>6)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 19, 2462 [1886].

<sup>7)</sup> Liebigs Ann. Chem. 307, 70 [1899].

führung geeigneter Substituenten in *para*- oder *ortho*-Stellung zur Aldehydgruppe der Transaminierungstendenz entgegenzuwirken.

So wurde das Ziel dieser Arbeit ein doppeltes: erstens sollte eine einfache Methode zur Darstellung von Aminen aus  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren aufgefunden und zweitens durch systematische Versuche ein Beitrag zur elektronentheoretischen Deutung dieser Reaktion geliefert werden. Durch einige orientierende Versuche wurden zunächst die Temperaturen bestimmt, bei denen einige charakteristische natürliche Aminocarbonsäuren, suspendiert in der fünffachen Menge Aldehyd, Kohlendioxyd abspalten. Diese Ergebnisse zeigt Tab. 1.

Tab. 1. Die Temperaturen ( $^{\circ}\text{C}$ ) der  $\text{CO}_2$ -Abspaltung einiger  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren bei Gegenwart verschiedener aromatischer Aldehyde

| Aminosäure     | Carbonylkomponente |                |             |                                     |
|----------------|--------------------|----------------|-------------|-------------------------------------|
|                | Benzaldehyd        | Salicylaldehyd | Anisaldehyd | <i>p</i> -Dimethylamino-benzaldehyd |
| Glycin         | 120                | 130            | 130         | 135                                 |
| Alanin         | 110                | 135            | 135         | 145                                 |
| Prolin         | 80                 | 95–100         | 85          | 85–90                               |
| Histidin       | 125                | 155            | 175         | 190–195                             |
| Lysin          | 120                | 150            | 165         | 190–195                             |
| Arginin        | 120                | 150            | 160         | 185–190                             |
| Asparaginsäure | 125                | 140            | 145         | 155–160                             |

Eine hochspannungsspherographische Analyse dieser Reaktionsansätze zeigte, daß unter diesen Reaktionsbedingungen eine Reihe von Nebenreaktionen abläuft, die sehr leicht unterdrückt werden, wenn man den an der Reaktion beteiligten Aldehyd in einem inerten Lösungsmittel – am besten Nitrobenzol – auflöst. Abbild. 1. gibt z. B. die Auftrennung der Reaktionsprodukte aus den folgenden 3 Ansätzen wieder:

B = 0.1 mMol Valin + 0.2 mMol Benzaldehyd in 2 ccm Nitrobenzol

A = 0.1 mMol Valin + 0.2 mMol Anisaldehyd in 2 ccm Nitrobenzol

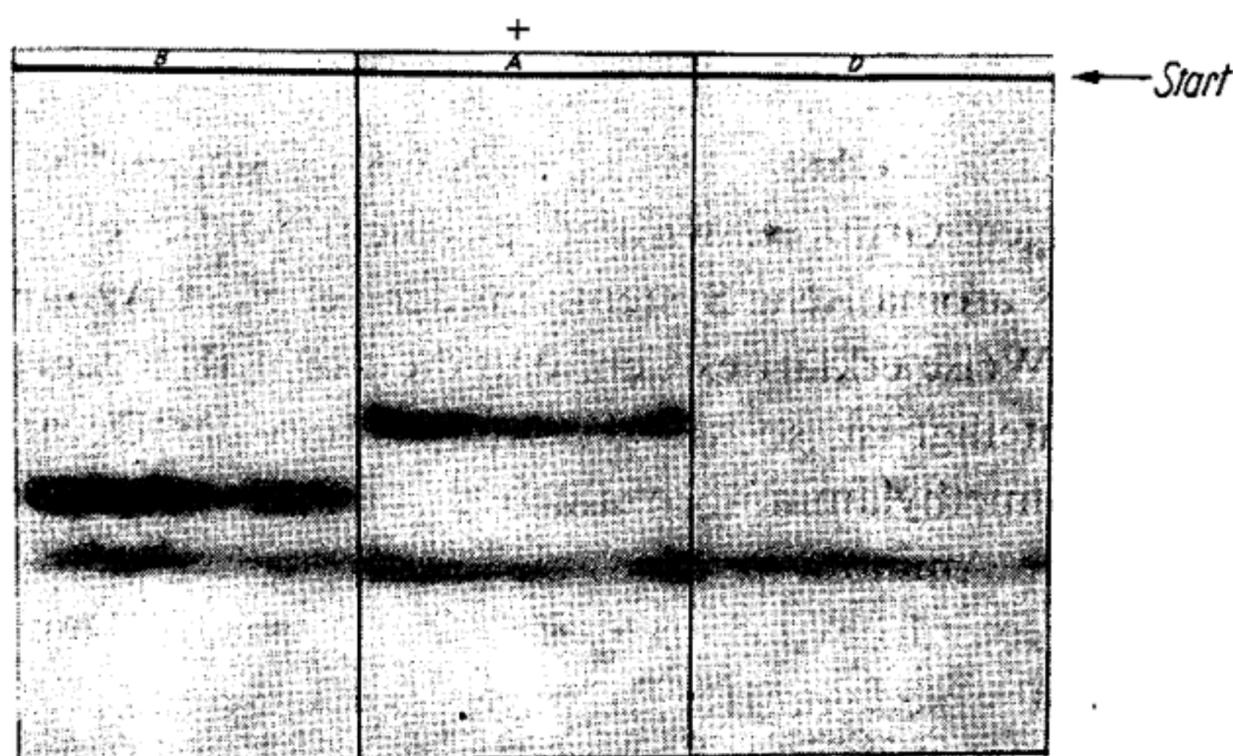
D = 0.1 mMol Valin + 0.2 mMol *p*-Dimethylamino-benzaldehyd in 2 ccm Nitrobenzol

Die schnellere kathodisch wandernde Komponente wurde in allen 3 Fällen als Isobutylamin (1-Amino-2-methyl-propan) identifiziert, die langsamere Komponente erwies sich im Fall B als Benzylamin, im Fall A als Anisylamin. Für den Fall D konnte hier kein *p*-Dimethylamino-benzylamin nachgewiesen werden, jedoch konnte dieses aromatische Amin aus vielen Ansätzen mit anderer Aminosäure-Komponente isoliert werden. Eine quantitative Analyse der erwähnten Ansätze (zur Beschreibung der Analysen-Methode weiter unten) ergab folgende Verhältnisse:

Ansatz B: Isobutylamin : Benzylamin = 2:1; Ansatz A: Isobutylamin : Anisylamin = 1:1.

Aus Tab. 1 ist ersichtlich, daß die Reaktionstemperaturen der Decarboxylierung durch den Charakter der zur Aldehydgruppe *p*-ständigen Substituenten beeinflußt werden, und zwar muß die Reaktionstemperatur gleichsinnig mit der Zunahme des negativierenden Charakters dieser Substituenten erhöht werden. Hiermit verbunden ist eine sich umgekehrt verhaltende Transaminierungstendenz, die jedoch nicht nur in übersichtlicher Weise durch den mehr oder weniger negativierenden Charakter

der Substituenten des Benzaldehyds, sondern auch durch die Konstitution der decarboxylierten  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren und das Medium der Reaktion (Lösungsmittel) bestimmt wird. Die Beeinflussung der Neigung zur Decarboxylierung und



Abbild. 1. Hochspannungselektrophoretische Auftrennung der bei der Decarboxylierung von Valin in Gegenwart verschiedener aromatischer Aldehyde erhaltenen Amine ( $p_H$  6; 40 V/cm; 40 Min.), Anfärbung mit Ninhydrin

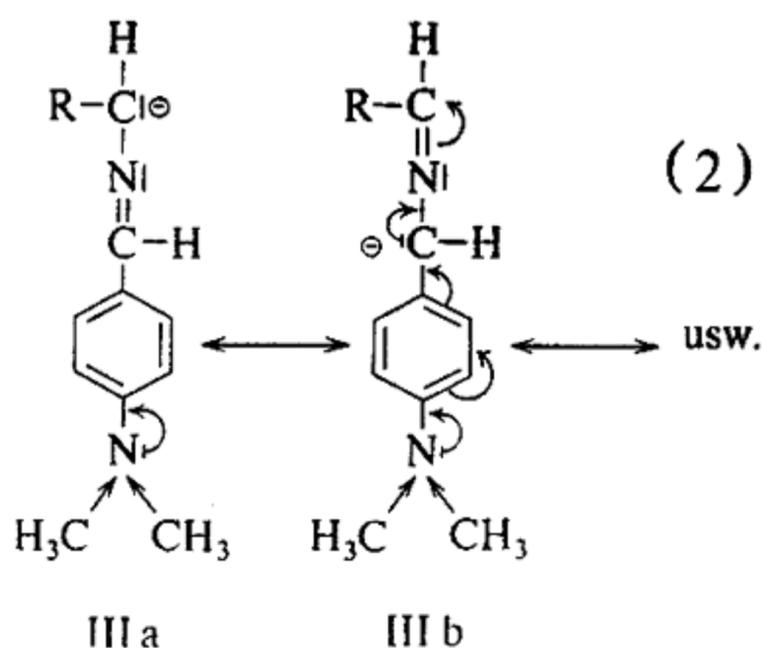
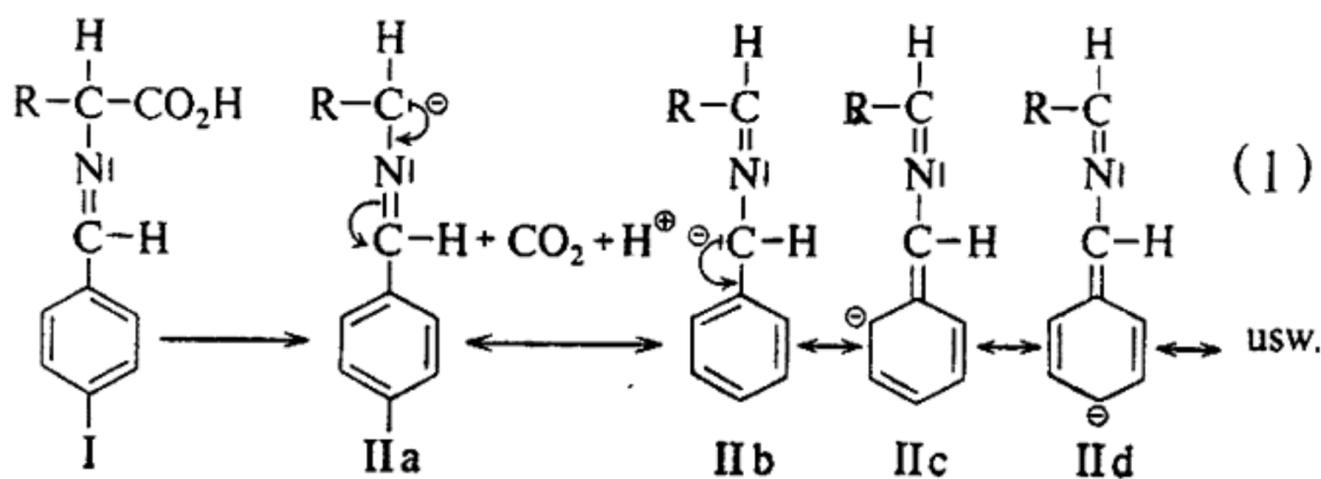
B: Benzaldehyd + Valin  $\rightarrow$  Benzylamin + Isobutylamin

A: Anisaldehyd + Valin  $\rightarrow$  *p*-Methoxy-benzylamin + Isobutylamin

D: *p*-Dimethylamino-benzaldehyd + Valin  $\rightarrow$  Isobutylamin

Start am oberen Rand der Abbildung, kathodische Wanderung, am schnellsten wandernde Komponente: Isobutylamin

Transaminierung bei Verwendung verschiedener Derivate des Benzaldehyds als Carbonylkomponente kann durch folgende Mechanismen erklärt werden:



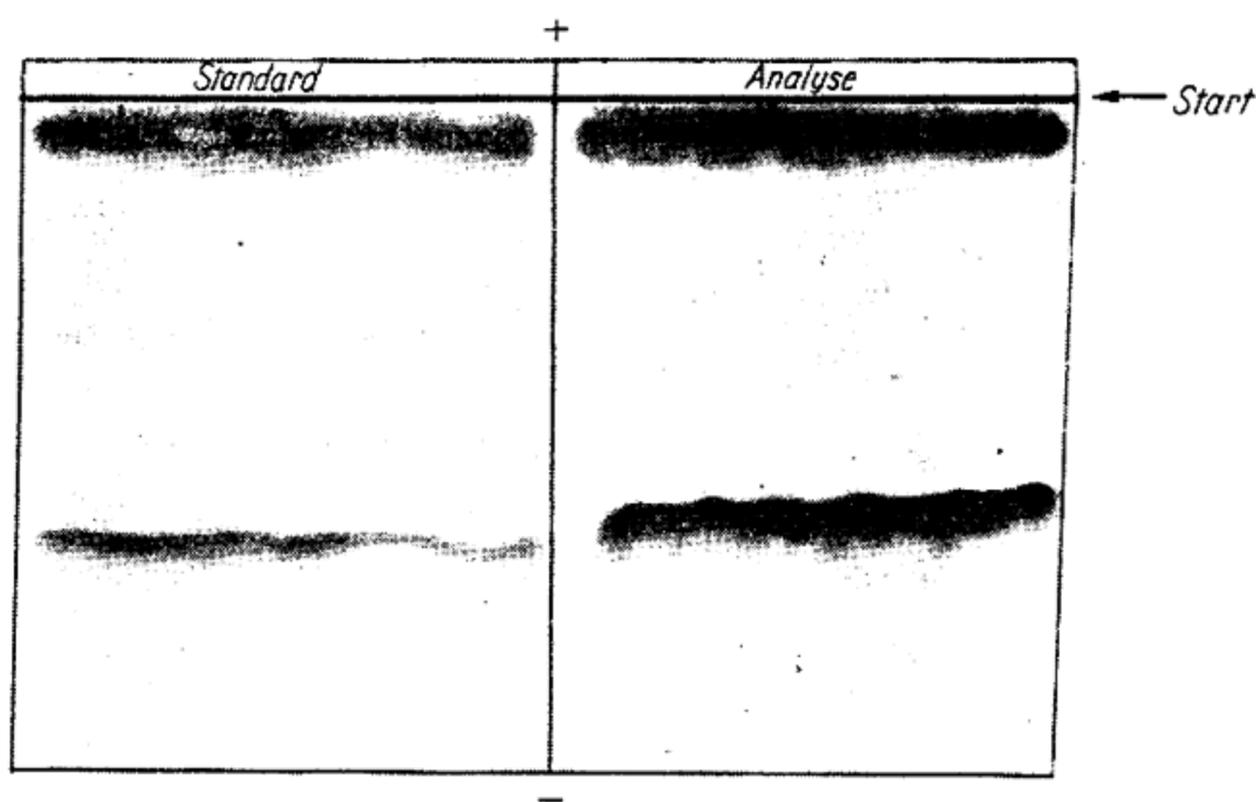
Die Abspaltung des Kohlendioxyds dürfte stets aus der intermediär gebildeten Schiff'schen Base (I) erfolgen. Das Zwischenprodukt (IIa) ist mesomer mit den

Formen IIb, IIc, IId usw., die für den hier wiedergegebenen Fall des Benzaldehyds energetisch begünstigt sind. Nach Aufnahme eines Protons setzt die hydrolytische Spaltung der Schiff'schen Base stets an der C=N-Doppelbindung ein, so daß das Überwiegen des Benzylamins gegenüber dem korrespondierenden Amin der Aminosäure hierdurch seine Erklärung findet.

Durch den in der Reihe  $-OH$ ,  $-OCH_3$ ,  $-N(CH_3)_2$  steigenden negativierenden Einfluß dieser *p*-ständigen Gruppen wird in gleichem Maße ein Eindringen von negativer Ladung in das aromatische System von der Seite der Azomethingruppe her unterdrückt. Auf diese Weise erklärt es sich, daß die Form IIIb gegenüber der Form IIIa energetisch benachteiligt ist, so daß das Endprodukt der Decarboxylierung bei Verwendung von *p*-Dimethylamino-benzaldehyd fast ausschließlich das korrespondierende Amin der Aminosäure und nicht *p*-Dimethylamino-benzylamin ist. Da aber infolge dieser Unterdrückung der mesomeren Formen IIIb usw. der Energieinhalt aller mesomeren Formen von IIIa, IIIb usw. größer sein dürfte als der Energieinhalt der entsprechenden Zwischenprodukte bei Verwendung des Benzaldehyds, erklärt sich so zugleich die fallende Neigung zur Decarboxylierung in der untersuchten Reihe.

Die Ausbeuten für die Aminbildung aus den entsprechenden  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren bei Gegenwart von *p*-Dimethylamino-benzaldehyd liegen im allgemeinen zwischen 20 und 70% d. Th. Die Reaktion versagt im Falle des Cysteins/Cystins und des Tryptophans (Ehrlich's Reaktion).

Im Falle der Glutaminsäure verläuft die Decarboxylierung nur sehr träge.  $\alpha$ -Aminobuttersäure befand sich nicht unter den Reaktionsprodukten, statt dessen wurde in größerer Menge Pyrrolidon und Pyrrolidoncarbonsäure vorgefunden.



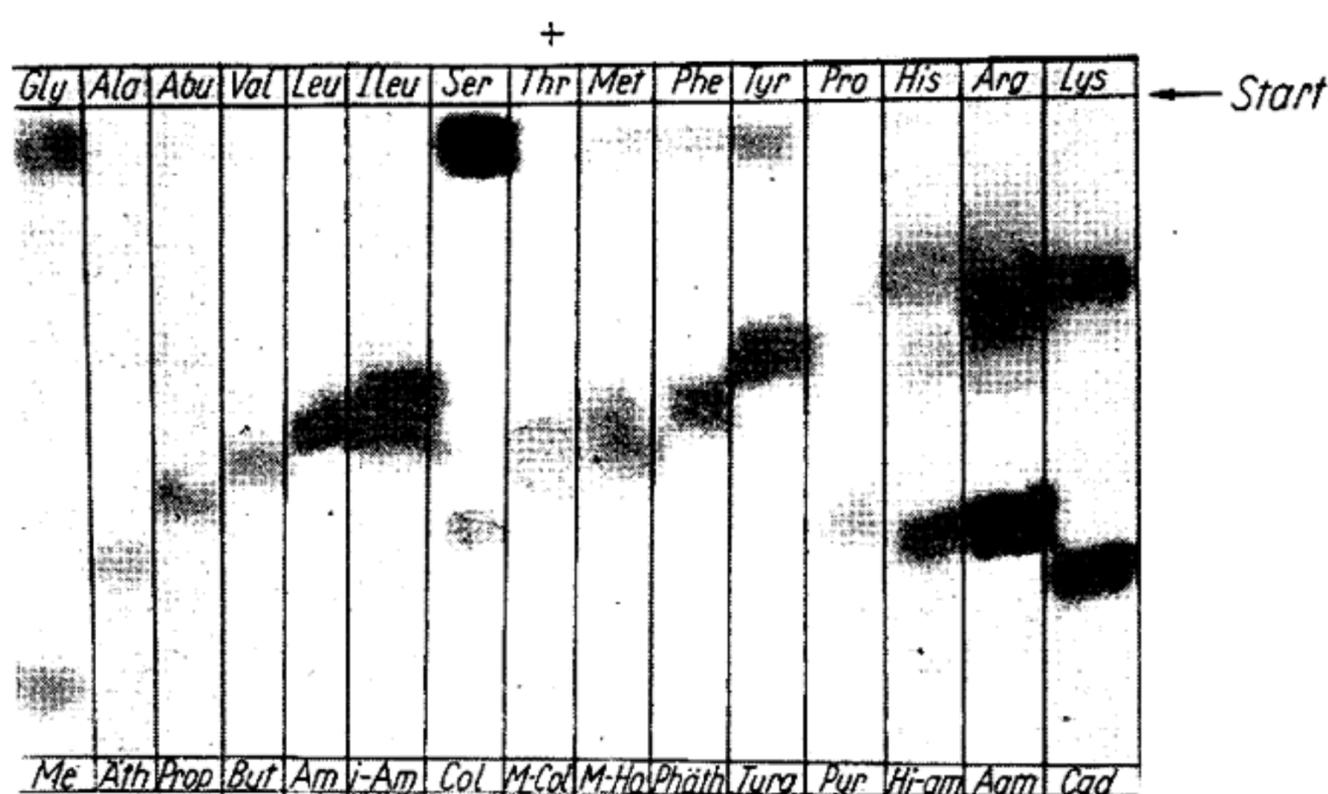
Abbild. 2. Auftrennung eines Standardgemisches (links) und eines zu analysierenden Gemisches (rechts) zum Vergleich nebeneinander ( $p_H$  6; 40 V/cm; 40 Min.). Am Start die nicht wandernde neutrale Aminosäure, in der unteren Hälfte die kathodisch wandernde Amino-fraktion. Anfärbung mit Ninhydrin

Die Bestimmung der Ausbeuten erfolgte auf hochspannungsspherographischem Wege, und zwar wurde das zu analysierende Gemisch (Analyse) zusammen mit einem ähnlich zusammengesetzten, genau bekannten Gemisch (Standard) nebeneinander auf einem Bogen ausgewaschenen Filtrierpapiers (SS 2043 b, SS 598 G)

aufgetrennt (siehe Abbild. 2). Nach Entwicklung der aminhaltigen Fraktionen mit Ninhydrin wurden die einzelnen Fraktionen mit einer kupferhaltigen Methanolösung vom Papier eluiert und dann die Farbstoffkonzentrationen photometrisch bestimmt<sup>8)</sup>.

Die Identifizierung der aufgefundenen Amine erfolgte durch Vergleich ihres elektrophoretischen Verhaltens und ihrer Ninhydrinreaktion mit den entsprechenden, nach anderen bekannten Verfahren synthetisierten oder im Handel erhältlichen Aminen.

Abbild. 3 gibt ein Elektropherogramm wieder, auf dem die Aminoverbindungen aus 15 verschiedenen Reaktionsansätzen bei  $p_H$  6 nebeneinander aufgetrennt wurden. Die am schnellsten kathodisch wandernde Aminoverbindung (Violett-färbung mit Ninhydrin mit Ausnahme des Pyrrolidins, das eine Gelbfärbung ergibt) ist in jedem Falle das aus der korrespondierenden Aminosäure gewonnene Amin. Die Derivate des Benzylamins ergeben mit Ninhydrin zunächst eine gelbe bis braune Färbung. (Im Fall des Benzylamins und des Anisylamins erfolgt jedoch nach einiger Zeit der Umschlag nach Violett.) Am Start befinden sich in allen Fällen die bei  $p_H$  6 nicht wandernden „neutralen“ Aminocarbonsäuren.



Abbild. 3. Hochspannungspheographische Auftrennung der Aminoverbindungen aus 15 verschiedenen Reaktionsansätzen nebeneinander ( $p_H$  6; 40 V/cm; 60 Min.), Start am oberen Rand der Abbildung. Abkürzungen der eingesetzten Aminosäuren (siehe oberer Rand) wie international üblich, ferner: Abu =  $\alpha$ -Aminobuttersäure, Me = Methylamin, Äth = Äthylamin, Prop = n-Propylamin, But = Isobutylamin, Am = Isoamylamin, i-Am = 1-Amino-2-methyl-butan, Col = Colamin, M-Col = 1-Amino-2-hydroxy-propan, M-Ho = S-Methyl-homocysteamin, Phäth = Phenyläthylamin, Tyra = Tyramin, Pyr = Pyrrolidin, Hi-am = Histamin, Agm = Agmatin, Cad = Cadaverin

Zur näheren Charakterisierung der Amine wurden aliquote Teile der Ansätze und ihrer zugehörigen Standardgemische im mikropräparativen Maßstab (ca. 50–80 mg pro Bogen SS 598 G, ausgewaschen) hochspannungspheographisch aufgetrennt. Die Amine wurden vom Papier eluiert und je nach Bedarf in ein kristallisiertes Derivat mit charakteristischem Schmelzpunkt übergeführt oder einer Analyse des Kjeldahl-

<sup>8)</sup> K. DOSE und A. CAPUTO, Biochem. Z. 328, 376 [1956].

Stickstoffs unterworfen. Zur Analyse des Kjeldahl-Stickstoffs war es notwendig, dieses Verfahren stets mit einer Bestimmung des gleichenamins aus den Standardgemischen zu eichen.

Eine Darstellung und Isolierung der Amine in rein präparativem Maßstab wurde hier nur in einigen orientierenden Versuchen durchgeführt. Als Carbonylkomponente wurde stets *p*-Dimethylamino-benzaldehyd benutzt. Der überschüssige Aldehyd wurde nach Beendigung der Reaktion als Hydrogensulfitverbindung ausgefällt und danach im allgemeinen die Amine nach Zusatz eines Überschusses von Kalilauge durch Wasserdampfdestillation aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt. Eine weitere Reinigung erfolgte durch Umkristallisieren ihrer Salze aus Wasser und Alkohol. Die Ausbeuten für die Gewinnung der Amine nach diesem Verfahren lagen im allgemeinen nur zwischen 10 und 50% d. Th. Der Reinheitsgrad der so isolierten Amine befriedigte zudem nicht in jedem Fall.

Versuche, einen Ablauf der oben beschriebenen Reaktionen unter mildereren Bedingungen mit noch besseren Ausbeuten zu erreichen, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Der Reaktionsverlauf wurde in folgenden Lösungsmitteln untersucht: Nitrobenzol, 1.2.4-Trichlorbenzol, Xylol und Glykol. Von allen hat sich Nitrobenzol am besten bewährt. Nur im Fall der drei natürlichen Aminocarbonsäuren verlief die Reaktion in der Lösungs-Suspension auch bei der Siedetemperatur (210°) des Nitrobenzols sehr langsam. Es erwies sich als zweckmäßiger, in diesen Fällen überhaupt auf ein Lösungsmittel zu verzichten und eine ungünstigere Ausbeute in Kauf zu nehmen.

Auch in wäßriger Lösung wurde der Reaktionsverlauf untersucht. Die Zusammensetzung der Ansätze und der Arbeitsgang waren hierbei analog zu den von E. E. SNELL und Mitarbb.<sup>9)</sup> sowie TH. WIELAND und K. DOSE<sup>10)</sup> durchgeführten Versuchen (wenige mMol der einzelnen Komponenten in ca. 5 ccm Wasser,  $p_H$  auf etwa 7 einstellen, 2–3 Stdn. auf 100° halten). Nebenreaktionen setzten die Ausbeuten an den gewünschten korrespondierenden Aminen der eingesetzten Aminocarbonsäuren noch weiter herab. Interessant war eine Nebenreaktion, welche nur auftrat, wenn Salicylaldehyd zusammen mit Threonin oder Serin erhitzt wurde. Diese beiden Aminosäuren wurden wie bei der Säurespaltung eines Aldols zu Acetaldehyd bzw. Formaldehyd aufgespalten; eine Reaktion, welche von SNELL und Mitarbb.<sup>9)</sup> für den Fall des Pyridoxals, jedoch hier noch bei Gegenwart von  $Al^{3+}$  o. a. Metallionen näher beschrieben wurde. Auch eine Bildung des Serins bzw. Threonins aus Glycin und Formalin bzw. Acetaldehyd bei Gegenwart von Salicylaldehyd wurde unter denselben Bedingungen beobachtet.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. B. RAJEWSKY für die Unterstützung bei dieser Arbeit. Für wiederholte Diskussionen danke ich Herrn Prof. Dr. TH. WIELAND auch an dieser Stelle auf das herzlichste. Weiterhin gilt der Dank der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die Gewährung einer Sachbeihilfe. Fräulein INGEBOG JAKOB danke ich für experimentelle Mitarbeit.

<sup>9)</sup> D. E. METZLER, J. B. LONGENECKER und E. E. SNELL, J. Amer. chem. Soc. 75, 2786 [1953]. <sup>10)</sup> Angew. Chem. 66, 781 [1954].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Quantitative Analyse*

Aliquote Teile der Reaktionsansätze, welche ca. 3 mMol/0.1 ccm an Aminoverbindungen enthielten, wurden mit einer Mikropipette gleichmäßig längs einer 12 cm langen Linie links auf der anodischen Seite eines pufferfeuchten Filtrierpapiers (Schleicher & Schüll Nr. 2043 b, ausgewaschen) aufgetragen. Auf gleicher Höhe hierzu wurde unter gleichen Bedingungen eine Standardlösung aufgetragen, welche das Ausgangsprodukt (Aminocarbonsäure) und das Endprodukt (Amin) in annähernd gleicher, aber genau bekannter Menge enthielt. Die elektrophoretische Auftrennung erfolgte im übrigen wie sie im Prinzip z. B. von TH. WIELAND und G. PFLEIDERER<sup>11)</sup> beschrieben wurde. Pufferlösung: Pyridin 10%, Eisessig 1% in Wasser ( $p_H$  6). Bedingungen der Auftrennung: 40 V/cm, 40 Min. Im Gegensatz zu dem vom Autor bereits beschriebenen Verfahren zur Analyse von Aminosäuregemischen wurde hier das Filtrierpapier nach beendeter Auftrennung bei Raumtemperatur getrocknet, um eine Verflüchtigung der Ammoniumverbindungen zu unterdrücken. Danach wurden die Papierbogen mit Ninhydrin-Reagens besprüht (2% Ninhydrin in Butanol gesättigt mit Pyridin/Acetatpuffergemisch) und 30 Min. im Trockenschrank bei 90° getrocknet. Die einzelnen Fraktionen (hierzu siehe auch Abbild. 2) wurden ausgeschnitten, mit 10-proz. gesättigter methanolischer Kupferacetatlösung eluiert und gegen entsprechenden Papierblindwert bei 436 m $\mu$  im Eppendorf-Photometer bestimmt.

*Qualitative Analyse*

Die Auftrennung der Gemische erfolgte im Prinzip wie bei der quantitativen Analyse. Jedoch wurde jetzt auf einem Bogen stärkeren Papiers (SS 598 G, ausgewaschen) ca. 50 mg des Reaktionsgemisches in 0.08 *m* Boratpuffer  $p_H$  8.7 aufgetrennt. Die einzelnen Zonen wurden entweder unter der UV-Lampe oder durch Anfärben eines Randstreifens lokalisiert und dann mit Wasser eluiert, anschließend lyophilisiert und für weitere Untersuchungen verwandt.

*Vergleichssubstanzen*

Zur Eichung der quantitativen Methoden wurden entsprechende Amine benutzt, die entweder Handelspräparate waren oder nach bekannten Vorschriften hergestellt wurden:

1-Amino-propanol-(2) nach H. MATTHES<sup>12)</sup>, Methyl-[3-amino-propyl]-sulfid (*S*-Methylhomocysteamin) nach W. SCHNEIDER<sup>13)</sup>, *p*-Methoxy-benzylamin (Anisylamin) nach O. J. STEINHART<sup>14)</sup>, *p*-Dimethylamino-benzylamin nach CH. WM. SHOPPE<sup>15)</sup> und O. J. STEINHART<sup>14)</sup>.

*Decarboxylierung der  $\alpha$ -Monoaminocarbonsäuren*

2.5 mMol *p*-Dimethylamino-benzaldehyd wurden in 10 ccm Nitrobenzol gelöst und hierin 1.5 mMol der Aminosäure suspendiert. In einem kleinen Kölbchen mit aufgesetztem Steigrohr, in dem sich ein kleiner Pfropfen aus mit sehr wenig 2-proz. wäßriger Essigsäure befeuchteter Glaswolle befand, verlief die Reaktion bei Temperaturen zwischen 130–200° je nach eingesetzter Aminosäure. Die Reaktionstemperatur wurde laufend kontrolliert und gleichmäßig erhöht. 15 bzw. 20 Min. nach Beginn der Decarboxylierung wurde die Reaktion unterbrochen, um auch zugleich einen orientierenden Einblick in die Kinetik dieser Reaktion zu gewinnen. Als Wärmebad diente konz. Schwefelsäure. Nach dem Abkühlen wurde der Glaswollestopfen mit 5 ccm 2-proz. Essigsäure in den Kolben gespült und das Gemisch unter

11) Angew. Chem. **67**, 257 [1955]. 12) Liebigs Ann. Chem. **315**, 112 [1901].

13) Liebigs Ann. Chem. **375**, 245 [1910]. 14) Liebigs Ann. Chem. **241**, 332 [1887].

15) J. chem. Soc. [London] **1931**, 1225.

Schütteln kurz aufgekocht. Die wäßrige Phase wurde abgetrennt und aliquote Teile hiervon zu den einzelnen Untersuchungen verwandt.

Tab. 2. Experimentelle Daten der einzelnen Reaktionen

| Ausgangsprodukt | Reaktions-temperatur<br>°C | Reaktions-dauer<br>Min. | Farbe der wäßr. Phase | Ausbeuten in % d. Th. |                            |         |
|-----------------|----------------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------------|---------|
|                 |                            |                         |                       | korresp. Amin         | Transamin. Ausgangsprodukt |         |
| Gly             | 160—200                    | 20                      | farblos               | 40                    | unter 5                    | 25      |
| Ala             | 160—200                    | 15                      | farblos               | 30                    | 15                         | 5       |
| Aminobutters.   | 160—190                    | 15                      | farblos               | 30                    | 15                         | 10      |
| Val             | 165—195                    | 15                      | farblos               | 30                    | unter 5                    | 10      |
| Leu             | 160—190                    | 15                      | hellbraun             | 50                    | 20                         | unter 5 |
| Ileu            | 120—180                    | 15                      | farblos               | 70                    | 20                         | unter 5 |
| Ser             | 185—200                    | 15                      | farblos               | 20                    | unter 5                    | 60      |
| Thr             | 175—210                    | 15                      | farblos               | 30                    | unter 5                    | 10      |
| Met             | 150—190                    | 15                      | farblos               | 60                    | 10                         | 10      |
| Phe             | 135—180                    | 15                      | farblos               | 50                    | 15                         | 10      |
| Tyr             | 180—200                    | 15                      | farblos               | 50                    | 10                         | 20      |
| Pro             | 130—150                    | 20                      | gelb                  | 20                    | unter 5                    | 50      |
| Asp             | 170—210                    | 20                      | farblos               | 20                    | unter 5                    | 40      |
| His *)          | 195—205                    | 15                      | hellgelb              | 30                    | 5                          | 10      |
| Arg *)          | 195—205                    | 15                      | braungelb             | 30                    | 5                          | 10      |
| Lys *)          | 195—205                    | 15                      | hellgelb              | 30                    | 5                          | 10      |

\*) Die Decarboxylierung des Histidins, Arginins und des Lysins verläuft in Nitrobenzol nur sehr langsam. Daher wurde auf einen besonderen Wärmeträger überhaupt verzichtet und die Decarboxylierung bei etwa 200° in einem größeren Überschuß von *p*-Dimethylamino-benzaldehyd vorgenommen.

Tab. 3. Analytische Daten der synthetisierten Amine

| Amin                    | Summenformel                                   | Mol.-Gew. | N-Gehalt |      | Derivat                   | Schmp. °C   |
|-------------------------|------------------------------------------------|-----------|----------|------|---------------------------|-------------|
|                         |                                                |           | Ber.     | Gef. |                           |             |
| Methylamin              | CH <sub>5</sub> N                              | 31.1      | 45.1     | 45.5 | Hydrochlorid              | 227         |
| Äthylamin               | C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N                | 45.1      | 31.1     | 31.1 | Hydrobromid               | 159         |
| n-Propylamin            | C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> N                | 59.1      | 23.7     | 23.9 | Hydrochlorid              | 157         |
| Isobutylamin            | C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> N               | 73.1      | 19.2     | 19.0 | Hexachloroplatinat        | 225         |
| Isoamylamin             | C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> N               | 87.2      | 16.1     | 16.0 | Pikrat                    | 132         |
| 1-Amino-2-methyl-butan  | C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> N               | 87.2      | 16.1     | 16.5 | Hexachloroplatinat        | 240 (Zers.) |
| Colamin                 | C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> ON               | 61.1      | 22.9     | 22.7 | Pikrolonat                | 225 (Zers.) |
| 1-Amino-2-hydroxypropan | C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> ON               | 75.1      | 18.7     | 18.8 | Pikrolonat                | 238 (Zers.) |
| S-Methylhomocysteamin   | C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> NS              | 105.2     | 13.3     | 13.2 | Pikrat                    | 126         |
| β-Phenyläthylamin       | C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N               | 121.2     | 11.5     | 11.4 | Pikrat                    | 171         |
| Tyramin                 | C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> ON              | 137.2     | 10.2     | 10.1 | Pikrat                    | 200         |
| Pyrrolidin              | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N                | 71.1      | 19.7     | 19.6 | Pikrat                    | 111         |
| Histamin                | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub>   | 111.1     | 37.8     | 37.4 | Dipikrolonat              | 262         |
| Agmatin                 | C <sub>5</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub>  | 130.2     | 43.1     | 43.3 | Pikrat                    | 235         |
| Cadaverin               | C <sub>5</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>  | 102.2     | 27.4     | 27.5 | Pikrat                    | 221         |
| Aminosäure:<br>β-Alanin | C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> N | 89.1      | 15.7     | 15.6 | 2.5-Dichlorbenzolsulfonat | 106         |