

NOTESDie Darstellung spezifisch tritierter Amine durch thermische Decarboxylierung von  $\alpha$ -Aminosäuren

Eingegangen am 10 Mai 1969.

Geht man von der Vorstellung aus, daß während der thermischen Decarboxylierung von Aminosäuren in der Schmelze katalytisch wirkender Substanzen ein valenzmäßig nicht abgesättigtes Kohlenstoffatom auftritt, das sich durch Einfangen des Wasserstoffatoms der abdissoziierenden Carboxylgruppe wieder stabilisiert, so sollte bei Ersatz dieses Wasserstoffs durch Tritium ein Einbau von  $^3\text{H}$  in das verbleibende Aminmolekül stattfinden. Wir konnten zeigen, daß sich auf diesem Weg spezifisch markierte Amine aus den entsprechenden Aminosäuren darstellen lassen. Das Verfahren soll am Beispiel der Synthese von 1- $^3\text{H}$ -1,4-Diaminobutan ('Putrescin') beschrieben werden.

1 mMol Ornithin · HCl sowie 2 mMol *p*-Dimethylaminobenzaldehyd wurden mit 5 ml HTO-haltigem Wasser (spez. Akt. 18,54 mC/Mol) versetzt. An dem Austausch von  $^1\text{H}^+$  gegen  $^3\text{H}^+$  beteiligt sich nur die Aminosäure, wobei sich pro Mol Ornithin · HCl insgesamt 6 Val Wasserstoff mit dem HTO äquilibrieren. Die Aktivität des durch Lyophilisieren zurückgewonnenen Wassers war dementsprechend etwas geringer (18,18 mC/Mol). Das Lyophilisat wurde i. V. über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet, pulverisiert und bis zum Sintern auf 185 °C im Bombenrohr erhitzt. Die Amine lassen sich an einer mit basischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gefüllten Säule von *p*-Dimethylaminobenzaldehyd, der nicht umgesetzten Aminosäure sowie dem größten Teil der Nebenprodukte durch Eluieren mit 1 proz.  $\text{NH}_3$  in Methanol trennen. Zur vollständigen Reinigung des Putrescins wurde das i. V. zur Trockne eingedampfte Eluat in wenig 0,5 N Essigsäure aufgenommen und mit Hilfe einer kontinuierlich arbeitenden trägerfreien Elektrophorese (Elektrolyt: 0,5 N Essigsäure) von anhaftenden Nebenprodukten befreit. Ausbeute: 0,23 mMol Putrescin/mMol Ornithin. Die analog ausgeführte Decarboxylierung von Lysin · HCl verlief mit einer Ausbeute von 0,48 mMol Cadaverin/mMol Lysin. Das so dargestellte Putrescin enthält kein in wässrigem Medium durch Protonen austauschbares Tritium. Zur Bestimmung der Position des eingebauten  $^3\text{H}$  oxidierten wir das Putrescin mit  $\text{CrO}_3$  in Eisessig. Die entstandene Bernsteinsäure enthielt kein Tritium mehr. Die radioaktive Markierung des Putrescins durch thermische Decarboxylierung des Ornithins war somit in 1-Stellung erfolgt. Die spez. Akt. des

Amins war etwas geringer als die des verwendeten HTO, nämlich 14,6 mC/Mol. Aus dem Ausmaß der Verringerung der spez. Akt. läßt sich auf eine Verdünnung der effektiven Tritium-Konzentration in der Schmelze schließen, die wahrscheinlich durch Dissoziation von Wasserstoff aus dem Dimethylaminobenzaldehyd zustande kommt.

H. A. FISCHER, N. SEILER, J. THOBE und G. WERNER

Max-Planck-Institut für Hirnforschung, Arbeitsgr. Neurochemie, Frankfurt/M., BR-Deutschland.

## Synthesis and storage of Phenylacetaldehyde (7-<sup>14</sup>C)

Received June 16, 1969

Phenylacetaldehyde is an important aroma constituent of roasted peanuts which is most likely generated from Strecker degradation of phenylalanine <sup>(1)</sup>. Quantitation of this aldehyde in roasted peanut systems via isotope dilution necessitated small amounts of the compound containing a radioactive label. As no evidence was found of phenylacetaldehyde being previously synthesized in this form, we pursued the problem in the following manner: synthesis of the diethylacetal via the Grignard method of Wood and Conley <sup>(2)</sup>, cleavage of the acetal with formic acid <sup>(3)</sup>, and immediate formation of the bisulfite addition product (BAP) for storage. When needed, the aldehyde was regenerated from the BAP with 10 % Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, followed by extraction into carbonyl-free benzene.

1.0 mC Benzyl-7-<sup>14</sup>C-chloride (0.1M) was reacted with an equimolar quantity of magnesium turnings under dry ether in the usual manner to form the Grignard reagent. An equimolar quantity of triethylorthoformate was added to the reagent over a period of one hour, followed by five hours of reflux. The ether was removed *in vacuo*. Ice water was added to the system, which was then extracted with ether, adjusted to pH 7.0, and extracted again. The ether was removed from the combined extracts (dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) to yield a crude preparation of <sup>14</sup>C-labeled phenylacetaldehyde diethylacetal (PADEA). Yields of the acetal, obtained by optical quantitation of the 2,4-dinitrophenylhydrazone of phenylacetaldehyde, have fallen most frequently in the range of 13-25 percent.

Vacuum distillation of the crude preparation gave a cut whose properties compared favorably to redistilled commercial phenylacetaldehyde dimethylacetal (PADMA, Eastman). As indicated by Bergman and Pinchas <sup>(4)</sup>, acetals