

Umsetzung von Triketohydrinden mit „markierten“ α -Aminosäuren unter Ausschluß von H_2O

Zur Kenntnis der Ninhydrin-Reaktion, 3. Mitt.

Von

R. Riemschneider, R. Koka und H. Kieseler

Aus dem Institut für Biochemie der Freien Universität Berlin¹

(Eingegangen am 25. September 1963)

In Fortsetzung unserer Untersuchungen über den Mechanismus der Umsetzung von Ninhydrin [Triketohydrinden-hydrat (I)] mit Aminosäuren² versuchten wir, durch Variation der Versuchsbedingungen die Reaktion in eine extrem andere Richtung zu lenken. Hier bot sich vor allem das Arbeiten unter Ausschluß von H_2O an³. Bei der normal durchgeführten Ninhydrin-Reaktion ist H_2O eine der Vorbedingungen für die Bildung von III. Im Falle der Ausschaltung von H_2O sollte aus dem decarboxylierten Zwischenprodukt, das aus II und einer Iminosäure entstanden ist, und überschüssigem I⁴ eine Verbindung vom Typ IV resultieren. Als Charakteristikum enthalten solche Kondensationsprodukte (IV) die in Reaktion getretene Aminosäure in ihrem Molekül, allerdings dehydriert und decarboxyliert. Derartige Kondensationsprodukte würden die unterschiedlichen Färbungen erklären, die Ninhydrin mit den verschiedenen Aminosäuren eingeht (Nebenreaktion)⁵.

Modellversuche der Umsetzung von reinem II² mit Iminoverbindungen und verschiedenen Aminosäuren (z. B. Valin, Phenylalanin u. a.) stützten unsere Arbeitshypothese⁶. Beim Erhitzen der „markierten“ Aminosäuren p-Methoxy-, p-Chlor- und p-Fluor-phenylalanin mit über-

¹ Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. R. Riemschneider, 1 Berlin 19, Bolivarallee 8.

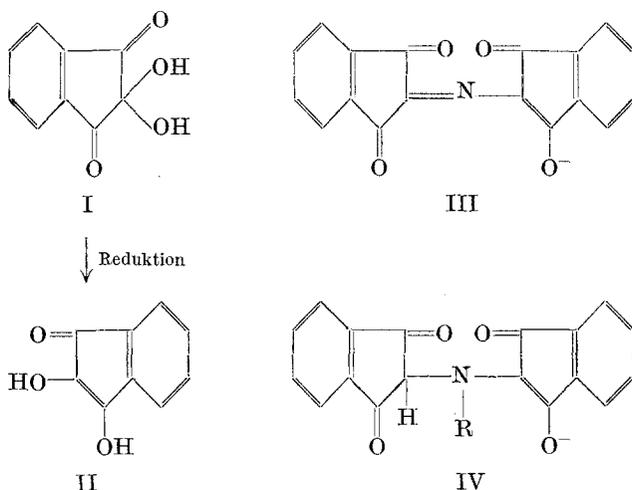
² 1. Mitt.: Mh. Chem. **93**, 841 (1962); 2. Mitt.: Vortrag vom 14. 9. 1961. Vgl. auch R. Riemschneider und J. Wierer, Z. analyt. Chem. **193**, 186 (1963).

³ Vgl. auch 2. Mitt., 1. c.².

⁴ Reduziert (II-Tautomerer)².

⁵ R. Consden, A. H. Gordon und A. I. P. Martin, Biochem. J. **38**, 224 (1944).

⁶ 2. Mitt., 1. c.² und unveröffentlichte Versuche.



schüssigem I in wasserfreiem Alkohol auf 60—80° erhielten wir unter Entwicklung von 1 Mol CO₂ (quantitativ bestimmt) Kondensationsprodukte, die nach Elementaranalyse und spektroskopischen Untersuchungen dem Typ IV entsprachen. In den aus halogensubstituierten Phenylalaninen hergestellten Produkten IV b und IV c ließ sich qualitativ Halogen nachweisen. Die weitere Untersuchung ergab, daß sie auf 26 C-Atome und 1 N die stöchiometrische Menge Cl bzw. F enthielten. Damit ist der Einbau des decarboxylierten Phenylalanin-Moleküls bewiesen. In den IR-Spektren von IV a, b und c fehlt die im III-Spektrum für >C=N— typische Absorption bei 6,76 μ. Im Gegensatz zu III beobachten wir in den IR-Spektren von IV b und c die für >C—N— charakteristische Absorption bei 7,41 μ und 7,87 μ. Wir

R

haben Anhaltspunkte dafür, daß R im nicht aromatischen Teil des Moleküls ungesättigt ist (R: —CH=CH—ArX).

- IV a C₂₇H₁₉O₅N (437,5). Ber. C 74,13, H 4,38, N 3,20.
Gef. C 73,89, H 4,35, N 3,51.
- IV b C₂₆H₁₆O₄NCl (441,9). Ber. C 70,67, H 3,65, N 3,17, Cl 8,02.
Gef. C 70,39, H 3,89, N 3,44, Cl 8,01.
- IV c C₂₆H₁₆O₄NF (425,4). Ber. C 73,40, H 3,79, N 3,29, F 4,47.
Gef. C 73,19, H 4,00, N 3,39, F 4,19.

Die isolierten Produkte IV a, b und c sind dunkelgrün gefärbt, sie schmelzen nach Waschen mit wäßrigem Methanol ab 220 bis 230° (Zers.).

Zur Umsetzung mit natürlich vorkommenden Aminosäuren vgl. 2. und 4. Mitt. dieser Reihe.