

# 15 Amine

## 15.1 Struktur/Klassifizierung/Nomenklatur

Amine sind Derivate des Ammoniaks. Man unterscheidet je nach Zahl der mit dem N-Atom verbundenen organischen Reste R (R = Alkyl, Aryl) **primäre** (1 × R), **sekundäre** (2 × R) und **tertiäre** (3 × R) Amine sowie **quartäre** Ammoniumverbindungen (4 × R) (Abb. 15-1). Über die Einordnung einesamins in dieses Schema entscheidet also die Situation am Stickstoff. Tert.-Butylamin ist also ein primäres Amin.

Zur Benennung der Amine wird jeweils die Endung „-amin“ an die Bezeichnungen der organischen Reste angehängt, einige Amine tragen auch Trivialnamen (siehe Abb. 15-2).

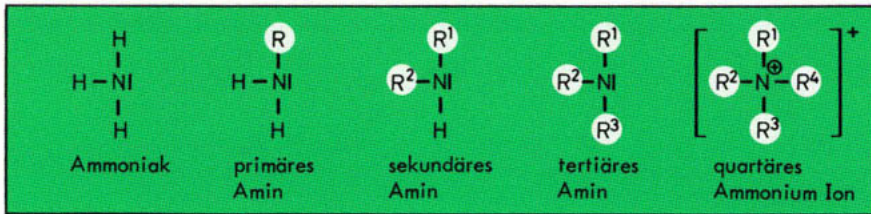


Abb. 15-1 Amine als Derivate des Ammoniaks. Die quartären Ammoniumionen lassen sich als Substitutionsprodukte des  $\text{NH}_4^+$ -Ions auffassen.

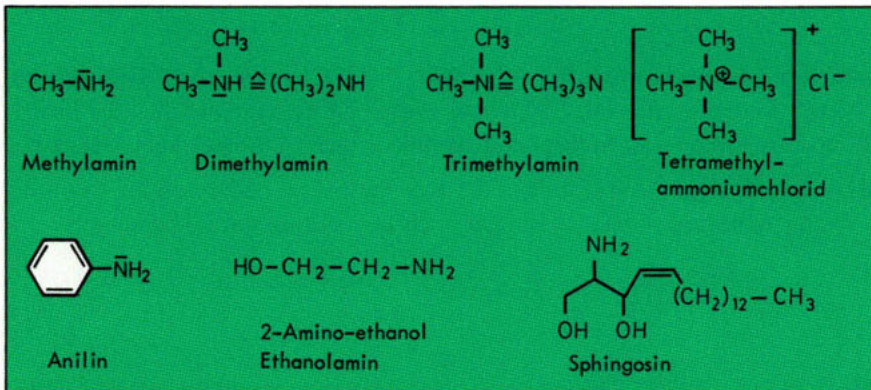
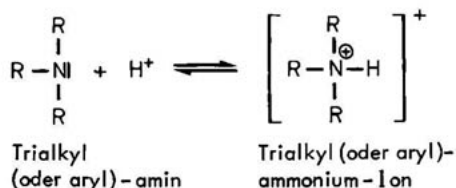


Abb. 15-2 Beispiele für Amine und Ammoniumverbindungen.

## 15.2 Eigenschaften

Bedingt durch ihren polaren Bau sind die Amine niedriger *C*-Zahl gut *wasserlöslich*. Am einsamen Elektronenpaar des N können sie wie das Ammoniak ein Proton aufnehmen. Bei Zugabe von starker Base – z. B. Natronlauge – bildet sich das freie Amin zurück.

Die **Basizität** einesamins läßt sich mittels seines  $K_B$ -Wertes oder durch den  $K_S$ -Wert der korrespondierenden Säure (des protonierten Amins) ausdrücken (Tab. 15–1).



Tab. 15–1  $pK$ -Werte von N-Verbindungen

	Formel	$pK_B$		$pK_S$		
Amine	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	3,29	Basizität fällt ↓	10,71	Acidität steigt ↓	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$
	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	3,36		10,64		$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$
	$\text{NH}_3$	4,75		9,25		$\text{NH}_4^+$
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	9,42		4,58		$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$
Amide	$\text{CH}_3\text{CONH}_2$	a)				
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}_2$	a)				

a) Acylsubstituenten und Sulfonylsubstituenten bringen die Basizität (in Wasser) infolge ihres Elektronensogs praktisch völlig zum Verschwinden

Substituenten mit Elektronenschub (+ **I-Effekt**) wie  $\text{CH}_3$  erhöhen die Basizität gegenüber  $\text{NH}_3^*$ . Substituenten mit Elektronensog (– **I-Effekt**) schwächen die Basizität. Carbon(säure)amide und Sulfon(säure)amide zeigen in Wasser keine Basizität.

Der pH-Wert wäßriger Aminlösungen der Konzentration  $c$  läßt sich bei Kenntnis des  $pK_B$ -Wertes näherungsweise berechnen nach den bekannten Gleichungen

\* Im  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  schirmen die drei voluminösen  $\text{CH}_3$ -Gruppen das freie Elektronenpaar stark ab und erschweren dadurch die Addition eines Protons. Deshalb ist Trimethylamin eine schwächere Base als Dimethylamin.

$$\text{pOH} = \frac{\text{p}K_{\text{B}} - \lg c}{2}$$

$$\text{pH} = 14 - \frac{\text{p}K_{\text{B}} - \lg c}{2}$$

*Beispiel:*

Gesucht wird der pH-Wert einer 0,01 mol/l Lösung von Methylamin.

Lösung:

$$\text{pH} = 14 - \frac{3,36 - (-2)}{2}$$

$$\text{pH} = 14 - \frac{5,46}{2}$$

$$\text{pH} = 11,32$$

Mischungen eines Amins und seines Ammoniumsalzes (in Lösung) haben Puffereigenschaften. Deshalb ist die Puffergleichung anwendbar.

*Beispiel:*

Welchen pH-Wert hat eine Lösung, die Methylamin und Methylammoniumchlorid in gleicher Konzentration enthält?

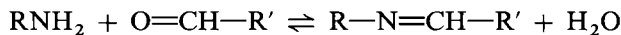
Lösung:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{s}} + \lg \frac{c(\text{Amin})}{c(\text{protoniertes Amin})}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{s}} \quad \text{weil } c(\text{Amin}) = c(\text{protoniertes Amin})$$

$$\text{pH} = 10,64$$

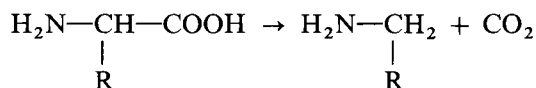
Primäre Amine können mit Aldehyden unter Wasserabspaltung zu **Azomethinen (Schiff-Basen)** reagieren. Die Reaktion



ist umkehrbar. Die Hydrolyse eines Azomethins liefert also Amin und Aldehyd.

## 15.3 Amine in der Biosphäre

Amine, die durch Decarboxylierung ( $\text{CO}_2$ -Abspaltung) aus natürlich vorkommenden Aminosäuren entstehen, nennt man **biogene** oder **proteinogene Amine**.



Histamin z. B. entsteht im tierischen Körper aus Histidin und wird in speziellen Zellen gespeichert. Bei Verletzungen oder allergischen Reaktionen wird es freigesetzt und bewirkt eine Erweiterung und Permeabilitätserhöhung der Gefäße. Serotonin, das durch  $\text{CO}_2$ -Abspaltung aus Tryptophan entsteht, hat Funktionen im Zentralnervensystem. Cholin ist eine quartäre Ammoniumverbindung (solche rechnet man auch zu den Aminen), die durch dreifache N-Methylierung von Ethanolamin gebildet wird. Sie ist ein Baustein einiger Phospholipide und Edukt für die Bildung von Acetylcholin (Abb. 15–3).

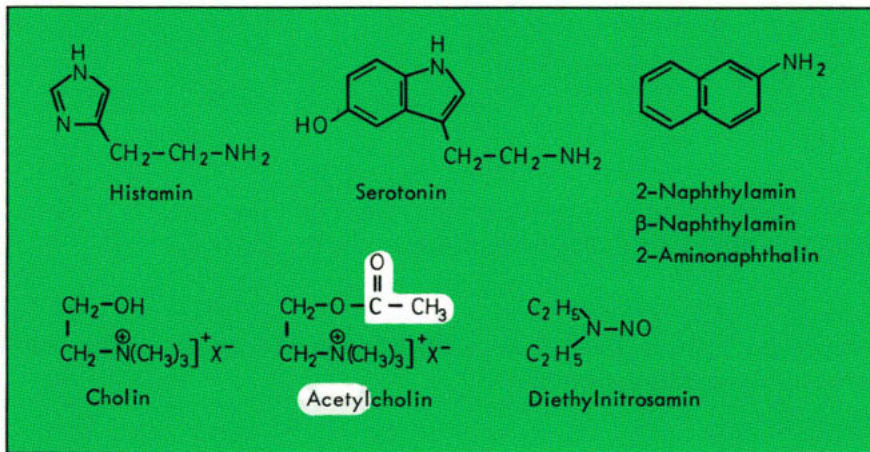


Abb. 15–3 Einige biochemisch wichtige Amine.

Beim Umgang mit Aminen ist Vorsicht geboten, denn einige aromatische Vertreter wie z. B. 2-Naphthylamin sind als cancerogen und mutagen erkannt worden. Hier seien auch die stark krebserzeugend wirkenden **Nitrosamine** des Typs  $\text{R}_2\text{N-NO}$  genannt, die aus sekundären Aminen und salpetriger Säure ( $\text{HNO}_2$ ) entstehen können.

Die physiologische Wirkung von Aminoverbindungen ist pH-abhängig. Protonierte Amine (Kationen) können nämlich Lipidmembranen nur schwer durchwandern, denn Ionen lösen sich in Lipiden bekanntlich kaum. Diese Gesichtspunkte gelten auch für die Membranpassage von aminogruppenhaltigen Pharmaka und erklären so die pH-Abhängigkeit der Wirkung einiger Medikamente.