

Dem entspricht auch der niedrigere Schmelzpunkt, der bei 90° nach vorbergehender Sinterung beobachtet wurde.

Nahezu dasselbe Resultat gaben zwei mikropolarimetrische Bestimmungen, für welche ein Präparat direkt aus dem Racemkörper, das andere aus den Mutterlaugen des Brucinsalzes gewonnen war.

Die Werte gelten für 10-proz. Lösungen in Toluol bei 20° ohne Berücksichtigung des spezifischen Gewichts.

Präparat aus Racemkörper: $\alpha = -0.85^{\circ}$,

Präparat aus den Mutterlaugen: $\alpha = -0.83^{\circ}$,

während für die reine *d*-Säure unter denselben Bedingungen $\alpha = +0.94^{\circ}$ beobachtet wurde.

442. Emil Fischer und Géza Zemplén: Synthese der beiden optisch-aktiven Proline.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. August 1909.)

Das Prolin ist bisher nur bekannt als Racemkörper und als *l*-Verbindung, die durch Hydrolyse der Proteine gewonnen wurde. Alle Versuche, das racemische Prolin in die beiden optischen Komponenten zu spalten, sind an der Schwierigkeit, ein gut krystallisierendes Acylderivat zu bereiten, gescheitert. Wir haben nun ein für diesen Zweck geeignetes Präparat in der *m*-Nitrobenzoylverbindung gefunden. Diese läßt sich synthetisch leicht aus der *m*-Nitrobenzoyl- δ -aminovaleriansäure, die C. Schotten¹⁾ aus dem entsprechenden Piperidinderivat durch Oxydation erhielt, auf folgendem Wege bereiten.

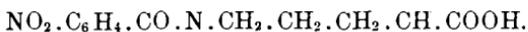
Bei der Behandlung der Säure mit Brom und Phosphor entsteht ein gut krystallisierendes Bromderivat, dem wir folgende Formel geben:



m-Nitrobenzoyl- δ -amino- α -bromvaleriansäure.

¹⁾ Diese Berichte **21**, 2247 [1888]. Hr. Schotten hatte die Güte, uns privatim mitzuteilen, daß man die Oxydation unter Kochen ausführen muß. Für das Benzoylpiperidin empfahl er uns, 20 g mit 400–500 ccm Wasser zum Sieden zu erhitzen und im Laufe von etwa $\frac{1}{2}$ Stunde eine Lösung von 20–25 g Kaliumpermanganat einfließen zu lassen. Die Ausbeute wird dann erheblich besser, als wir früher (diese Berichte **42**, 1022 [1909]) gefunden haben. Sie beträgt 40–50% der Theorie. Beim *m*-Nitrobenzoylpiperidin haben wir auf 20 g etwa 800 ccm Wasser und entsprechend der Angabe von Schotten 25–30 g KMnO_4 angewandt und dann ohne Schwierigkeit seine Ausbeute von etwa 60% der Theorie erreicht.

Diese Verbindung verliert schon bei mäßiger Einwirkung von Alkalien Bromwasserstoff und verwandelt sich in *m*-Nitrobenzoylprolin,



Die Reaktion entspricht im wesentlichen der Umwandlung der (rohen) Benzoyl- δ -amino-bromvaleriansäure in Prolin, die wir früher durch Kochen mit Salzsäure ausgeführt haben¹⁾.

Das *m*-Nitrobenzoylprolin läßt sich nun durch das Cinchoninsalz in die optischen Komponenten spalten. Die *d*-Verbindung glauben wir rein erhalten zu haben. Beim Kochen mit Salzsäure zerfällt sie in *m*-Nitrobenzoesäure und das bisher unbekannte *d*-Prolin. Gleichzeitig entsteht allerdings etwas Racemkörper, der sich aber von der aktiven Aminosäure durch das Kupfersalz abtrennen läßt.

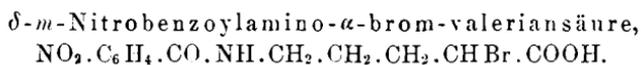
Auf die Reindarstellung des *l*-*m*-Nitrobenzoylprolins haben wir verzichtet, und direkt durch Hydrolyse des Rohproduktes ein Gemisch von *l*-Prolin und *dl*-Prolin hergestellt, die wiederum durch das Kupfersalz getrennt wurden.

Die beiden synthetischen aktiven Proline zeigen im wesentlichen die Eigenschaften des aus den Proteinen erhaltenen *l*-Prolins. Nur haben wir das Drehungsvermögen einige Grade höher gefunden, was vielleicht durch die größere Reinheit der synthetischen Präparate zu erklären ist.

Der Besitz der hübsch krystallisierenden *m*-Nitrobenzoyl- δ -amino-bromvaleriansäure hat uns veranlaßt, auch die Wirkung des Ammoniaks und Methylamins zu untersuchen. Im ersten Falle entsteht *m*-Nitrobenzoyl-ornithin, im zweiten das *m*-Nitrobenzoyl-methylornithin:



durch dessen Hydrolyse man zweifellos das noch unbekannte Methylornithin erhalten wird.



50 g δ -*m*-Nitrobenzoylaminovaleriansäure werden mit 6 g rotem Phosphor fein zerrieben und zu der mit kaltem Wasser gekühlten Masse 125 g Brom im Laufe von 12—15 Minuten zugetropft. Dabei entwickelt sich viel Bromwasserstoff. Jetzt erwärmt man im Wasserbade höchstens 12 Minuten, bis die sehr stürmische Gasentwicklung nachläßt, und kühlt das dunkelbraune Öl ab. Nach Zusatz von etwa 250 ccm

¹⁾ Diese Berichte 42, 1022 [1909].

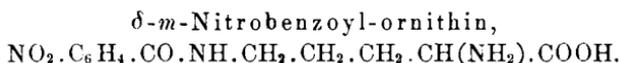
eiskaltem Wasser wird unter guter Kühlung schweflige Säure eingeleitet, bis das Öl nur noch grau gefärbt ist. Man verdünnt jetzt noch mit etwa 500 ccm Wasser und fügt allmählich unter Rühren einen Überschuß von Natriumbicarbonat zu. Bei richtig ausgeführter Operation bleibt nur wenig Rückstand. Beim Ansäuern des Filtrats fällt ein farbloses dickes Öl aus, das bald krystallinisch erstarrt. Die Ausbeute an diesem schon ziemlich reinen Produkt betrug durchschnittlich 42 g oder 65% der Theorie. Für die Analyse wurde es aus heißem 60-prozentigem Alkohol umkrystallisiert, woraus es sich in büschelförmig geordneten, farblosen Nadeln ausscheidet. Nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd bei 80° und 15 mm Druck gab die Substanz folgende Zahlen:

0.1611 g Sbst.: 0.2453 g CO₂, 0.0568 g H₂O. — 0.2201 g Sbst.: 15.8 ccm N über 33-prozentiger Kalilauge (20°, 758 mm). — 0.1980 g Sbst.: 0.1080 g AgBr.

C₁₂H₁₃O₅N₂Br (345.04). Ber. C 41.73, H 3.80, N 8.12, Br 23.16.
Gef. » 41.53, » 3.94, » 8.23, » 23.21.

Die Substanz sintert gegen 120° und schmilzt vollständig bei 125°.

Sie ist sehr leicht löslich in Aceton, Essigäther und in heißem Alkohol, schwer löslich in Äther und Benzol. Von kochendem Wasser braucht sie ungefähr 150 Teile zur Lösung.



Eine Lösung von 5 g δ -*m*-Nitrobenzoyl- α -bromvaleriansäure in 40 ccm wäßrigem Ammoniak wurde bei 0° mit Ammoniakgas gesättigt und 60 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Das Brom wurde nun unter stark vermindertem Druck bis zur Trockne eingedampft. Zur Reinigung wurde der krystallinische Rückstand in etwa 10-prozentigem wäßrigem Ammoniak heiß gelöst und die Flüssigkeit unter vermindertem Druck eingedampft. Dabei schied sich ein farbloses Krystallpulver ab, in dem man unter dem Mikroskop kleine keilartige Formen sieht. Die Ausbeute betrug 2.6 g oder 64% der Theorie.

Für die Analyse wurde noch einmal in der gleichen Art umgelöst und unter 15 mm Druck bei 100° getrocknet.

0.1629 g Sbst.: 0.3047 g CO₂, 0.0807 g H₂O. — 0.1982 g Sbst.: 25.7 ccm N über 33-prozentiger Kalilauge (20°, 758 mm).

C₁₂H₁₅O₅N₃ (281.15). Ber. C 51.22, H 5.37, N 14.95.
Gef. » 51.01, » 5.50, » 14.86.

Die Substanz schmilzt beim raschen Erhitzen im Capillarrohr unter Zersetzung gegen 250°, nach vorheriger Bräunung.

α -Methylamino- δ -*m*-nitrobenzoylamino-valeriansäure,
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot (\text{NH} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$.

3 g *m*-Nitrobenzoylamino- α -bromvaleriansäure wurden in 10 g 33-prozentigem wäßrigem Methylamin gelöst (10 Mol.) und drei Tage bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt. Beim Verdampfen der rotbraun gefärbten Lösung unter vermindertem Druck blieb ein krystallinischer Rückstand. Er wurde in 8 ccm heißem Wasser gelöst. In der stark abgekühlten Flüssigkeit begann nach einigen Stunden die Krystallisation und war nach 24 Stunden nahezu vollendet. Der dicke Krystallbrei wurde abgesaugt, mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen, scharf abgepreßt und nochmals aus 7 ccm warmem Wasser unter Anwendung von Tierkohle umgelöst. Die Menge der farblosen feinen Nadeln betrug schließlich 1 g, und die Mutterlauge gab noch 0.3 g weniger reinen Materials. Die Gesamtausbeute war demnach 50 % der Theorie. Für die Analyse wurde unter 15 mm Druck bei 100° getrocknet.

0.1636 g Subst.: 0.3157 g CO_2 , 0.0863 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_3$ (295.17). Ber. C 52.85, H 5.81.

Gef. » 52.63, » 5.86.

Die Substanz färbt sich über 200° bräunlich und schmilzt unter Zersetzung gegen 240°.

dl-*m*-Nitrobenzoyl-prolin,

$\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$.

100 g δ -*m*-Nitrobenzoylamino- α -bromvaleriansäure werden in 1 l *n*-Natronlauge (etwa 3 Mol.) gelöst und bei 37° aufbewahrt. — Die Bromabspaltung ist gewöhnlich nach 48 Stunden vollständig, und die Lösung färbt sich dabei kirschrot. Jetzt wird mit verdünnter Schwefelsäure nahezu neutralisiert und unter vermindertem Druck stark eingeeengt. Beim Ansäuern fällt ein gelblich gefärbtes Öl aus, das mit viel Äther wiederholt extrahiert wird. Beim Verdampfen der vereinigten Auszüge bleibt ein gelbliches dickes Öl, das in Bicarbonat gelöst wird. Beim Ansäuern des Filtrates fällt wieder ein gelbliches Öl aus, das aber beim Reiben langsam krystallinisch erstarrt. Impfen beschleunigt die Krystallisation. Die Ausbeute an diesem Produkte betrug 60 g oder 83% der Theorie. Es ist aber noch keineswegs reines *m*-Nitrobenzoylprolin, sondern enthält auch *m*-Nitrobenzoesäure. Um diese zu entfernen, haben wir das Gemisch mit 50 ccm absolutem Äther sorgfältig in der Wärme ausgelaugt, wobei der allergrößte Teil der Nitrobenzoesäure in Lösung ging. Die Operation muß mit dem Rückstand wiederholt werden. Nachher wird das Nitrobenzoylprolin aus heißem

Wasser umkrystallisiert. Die Ausbeute an reinem Präparat betrug nur 30 g oder 40% der Theorie, weil erhebliche Mengen mit der Nitrobenzoesäure in die ätherischen Auszüge gehen. Für die Analyse wurde noch zweimal aus heißem Wasser umgelöst und schließlich bei 100° unter 15 mm Druck getrocknet, wobei die Substanz schmolz.

0.1892 g Sbst.: 0.3782 g CO₂, 0.0769 g H₂O. — 0.1798 g Sbst.: 17.0 ccm N über 33-prozentiger Kalilauge (22°, 757 mm).

C₁₂H₁₂O₅N₂ (264.12). Ber. C 54.52, H 4.58, N 10.61.

Gef. » 54.52, » 4.51, » 10.72.

Die Substanz fällt aus heißem Wasser zuerst immer als farbloses Öl aus, welches jedoch sehr bald in mikroskopischen, rhombenähnlichen Täfelchen krystallisiert. Diese schmelzen nicht ganz scharf zwischen 90—92°, lösen sich äußerst leicht in Essigäther, Chloroform, Aceton und heißem Alkohol, weniger in Äther. Von heißem Wasser brauchen sie ungefähr 40 Teile zur Lösung.

Um die Verbindung als Prolinderivat zu kennzeichnen, haben wir 0.8 g mit 15 ccm Wasser und 2.5 g reinem wasserhaltigem Bariumhydroxyd 12 Stunden in einem silbernen Rohr auf 100° erhitzt und nach dem Erkalten den starken Niederschlag von nitrobenzoesaurem Barium abfiltriert. Nachdem im Filtrat das Barium mit Schwefelsäure genau gefällt und aus der eingeengten Flüssigkeit der kleine Rest von Nitrobenzoesäure durch Ausäthern entfernt war, wurde das Prolin auf die übliche Weise ins Kupfersalz verwandelt. Erhalten 0.25 g reines Salz, das alle Eigenschaften des racemischen Prolinkupfers zeigte.

d-m-Nitrobenzoyl-prolin.

27 g ganz reines *dl*-Nitrobenzoylprolin werden mit 30 g Cinchonin in 120 ccm Alkohol heiß gelöst, die filtrierte Flüssigkeit unter vermindertem Druck verdampft und der amorphe Rückstand in 1.5 l heißem Wasser gelöst. Beim Abkühlen scheidet die rötlich gefärbte Lösung zuerst eine kleine Menge eines dunkel gefärbten zähen Öls ab, das durch Dekantieren entfernt wird. Bei längerem Stehen der Flüssigkeit im Eisschrank erfolgt die Ausscheidung von farblosen, sehr feinen Nadeln. Ihre Menge betrug nach 12 Stunden 22.5 g. Die Mutterlauge gab noch 1 g. Die Gesamtausbeute entspricht 85% der Theorie. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus der 40-fachen Menge heißen Wassers betrug die Menge des Salzes noch 12.5 g. Dieses Präparat war rein und schmolz gegen 150° zu einer braunen Flüssigkeit.

Zur Gewinnung des *d*-Nitrobenzoylprolins werden 12 g des Cinchoninsalzes in 500 ccm Wasser heiß gelöst, und nach Zusatz von 30 ccm *n*-Natronlauge rasch abgekühlt. Sofort beginnt die Ausschei-

dung des Cinchonins. Es wird nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen bei 0° abgesaugt, und das Filtrat nach dem Ansäuern mit 6 ccm 5-n. Schwefelsäure unter geringem Druck auf etwa 50 ccm eingedampft. Jetzt fügt man noch 20 ccm 5-n. Schwefelsäure hinzu und extrahiert das *d*-Nitrobenzoylprolin 5-mal mit je 120 ccm Äther. Beim Verdampfen des Äthers bleibt ein hellgelb gefärbtes Öl, das nach einigen Tagen krystallinisch erstarrt. Die Ausbeute war 5.3 g oder 91 % der Theorie. Zur Reinigung genügt einmaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser. Die Substanz fällt daraus beim Abkühlen zuerst ölig aus, erstarrt aber sehr bald krystallinisch.

Für die Analyse und die optischen Bestimmungen wurde bei 100° über Phosphorpentoxyd und unter 15 mm Druck getrocknet.

0.1629 g Sbst.: 0.3273 g CO_2 , 0.0654 g H_2O . — 0.1674 g Sbst.: 0.3355 g CO_2 , 0.0713 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2$ (264.12). Ber. C 54.52, H 4.58.
Gef. » 54.80, 54.66, » 4.46, 4.73.

Für die optischen Bestimmungen diente eine Lösung in *n*-Natronlauge.

0.0630 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 2.7882 g. Prozentgehalt 2.26. Spez. Gewicht 1.037. Drehung bei 20° und Natriumlicht im 1-dm-Rohr 2.80° ($\pm 0.02^\circ$) nach rechts.

Mithin $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +119.5^\circ$ ($\pm 0.8^\circ$).

0.1156 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 2.9266 g. Prozentgehalt 3.95. Spez. Gewicht 1.04. Drehung bei 20° und Natriumlicht im 1-dm-Rohr 4.93° ($\pm 0.02^\circ$) nach rechts.

Mithin $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +120.0^\circ$ ($\pm 0.5^\circ$).

Das *d-m*-Nitrobenzoylprolin schmilzt nicht ganz konstant bei 137 — 140° , also erheblich höher als die inaktive Verbindung. Es ist auch in Äther und Wasser schwerer löslich als diese. Aus verdünnter wäßriger Lösung krystallisiert es in mikroskopischen Prismen, die meist sternförmig angeordnet sind.

d-Prolin.

4.5 g krystallisiertes *d-m*-Nitrobenzoylprolin wurden mit 250 ccm 10-proz. Salzsäure am Rückflußkühler gekocht. Nach etwa 1 Stunde trat völlige Lösung ein, und nach 6 Stunden wurde die Hydrolyse unterbrochen. Die durch ausgeschiedene Nitrobenzoesäure getrübe Lösung wurde unter vermindertem Druck auf 50 ccm eingengt, die Nitrobenzoesäure abfiltriert, der Rest ausgeäthert und die Lösung unter geringem Druck völlig verdampft. Dabei blieb das salzsaure Prolin als Sirup. Wir haben daraus in der üblichen Weise durch

Silbersulfat und Baryt das freie Prolin bereitet und dieses sofort ins Kupfersalz verwandelt.

Durch das lange Kochen mit Salzsäure bei der Hydrolyse war ein Teil des Prolins racemisiert, wie es auch stets bei der Spaltung der Proteine der Fall ist. Infolgedessen mußten wir das Gemisch der Kupfersalze durch Alkohol trennen. Zu dem Zweck wurde die wäßrige Lösung der Salze unter stark vermindertem Druck verdampft und der Rückstand mit 30 ccm Alkohol ausgekocht. Zur völligen Abscheidung des racemischen Salzes wurde die alkoholische Lösung unter geringem Druck verdampft und der Rückstand wieder mit 30 ccm heißem Alkohol ausgelaugt. Beim Verdampfen des alkoholischen Auszugs blieb das *d*-Prolinkupfer als völlig krystallinische Masse zurück, die ganz das Aussehen des schon bekannten krystallisierten *l*-Prolinkupfers zeigte. Die Ausbeute an reinem alkohollöslichem Kupfersalz war 1.6 g und an racemischem Salz 0.5 g. Die Gesamtmenge betrug also 84 % der Theorie, berechnet auf das angewandte Nitrobenzoylprolin.

Zur Bereitung des *d*-Prolins haben wir das reine Kupfersalz in wäßriger Lösung mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Beim Verdampfen des farblosen Filtrats unter vermindertem Druck blieb die Aminosäure als rasch erstarrender Sirup. Sie wurde in 20 ccm warmem Alkohol gelöst und Äther bis zur beginnenden Trübung zugefügt. Das *d*-Prolin schied sich dann rasch in kleinen Prismen ab, die für die Analyse und optische Bestimmung bei 60° und unter 15 mm Druck über Phosphorpentoxyd getrocknet wurden. Da die trockne Substanz recht hygroskopisch ist, so müssen die quantitativen Bestimmungen mit großer Vorsicht ausgeführt werden.

Die Aminosäure hat keinen konstanten Schmelzpunkt, weil sie sich gleichzeitig zersetzt. Wir fanden, daß beim raschen Erhitzen im Capillarrohr die Schmelzung und Zersetzung zwischen 215—220° stattfindet.

0.1534 g Subst.: 0.2911 g CO₂, 0.1112 g H₂O.

C₅H₉O₂N (115.08). Ber. C 52.14, H 7.88.

Gef. » 51.75, » 8.05.

Für die optische Untersuchung diente die wäßrige Lösung.

0.1026 g Subst. Gesamtgewicht der Lösung 2.6544 g. Prozentgehalt 3.865. Spez. Gewicht 1.01. Drehung bei 20° und Natriumlicht im 1-dm-Rohr 3.18° (± 0.02°) nach rechts.

Mithin $[\alpha]_D^{20} = +81.5^\circ (\pm 0.5^\circ)$.

0.1608 g Subst. Gesamtgewicht der Lösung 3.1228 g. Prozentgehalt 5.15. Spez. Gewicht 1.015. Drehung bei 20° und Natriumlicht im 1-dm-Rohr 4.28° (± 0.02°) nach rechts.

Mithin $[\alpha]_D^{20} = +81.9^\circ (\pm 0.4^\circ)$.

0.1251 g Subst. Gesamtgewicht der Lösung 2.7805 g. Prozentgehalt 4.50. Spez. Gewicht 1.012. Drehung bei 20° und Natriumlicht im 1-dm-Rohr 3.69° ($\pm 0.01^\circ$) nach rechts.

$$\text{Mithin } [\alpha]_D^{20} = + 81.0^\circ (\pm 0.2^\circ).$$

l-Prolin.

Für seine Gewinnung haben wir die wäßrige Mutterlauge des Cinchoninsalzes benutzt, aus der das Salz des *d*-Nitrobenzoylprolin auskristallisiert war. Zunächst wurde das Cinchonin in der gleichen Art, wie oben beschrieben, entfernt und das rohe Gemisch der Nitrobenzoylproline, in welchem die *l*-Verbindung überwiegt, und welches ein schlecht krystallisierendes Öl ist, mit Salzsäure ebenfalls in der oben angeführten Weise hydrolysiert. Auch die Isolierung des Prolins und die Trennung durch die Kupfersalze in Racemkörper und *l*-Verbindung geschahen in der gleichen Art. Auf 3 g aktives Kupfersalz traf 1.7 g Racemsalz, und diese Mengen entsprachen 25 g ursprünglichem *dl*-Nitrobenzoylprolin.

Vermischt man die alkoholischen Lösungen von *d*-Prolinkupfer, und *l*-Prolinkupfer, so fällt sofort das racemische Salz in Krystallen aus.

Das aus dem Kupfersalz isolierte *l*-Prolin schmolz ebenfalls, im Capillarrohr rasch erhitzt, unter Zersetzung zwischen 215—220° und zeigte auch die gleiche Form der Krystalle. Für die Analyse und optische Bestimmung wurde auch hier unter 15 mm Druck bei 60° getrocknet.

0.1571 g Subst.: 0.2969 g CO₂, 0.1115 g H₂O.

C₅H₉O₂N (115.08). Ber. C 52.14, H 7.88.

Gef. » 51.54, » 7.88.

Für die beiden ersten Bestimmungen diente die wäßrige Lösung.

I. 0.1580 g Subst., Gesamtgewicht der Lösung 2.4443 g, Prozentgehalt 6.46, spez. Gewicht 1.018, Drehung bei 20° und Natriumlicht im 1-dm-Rohr 5.32° ($\pm 0.03^\circ$) nach links.

$$\text{Mithin } [\alpha]_D^{20} = - 80.9^\circ (\pm 0.5^\circ).$$

II. 0.1474 g Subst., Gesamtgewicht der Lösung 3.3376 g, Prozentgehalt 4.42, spez. Gewicht 1.012, Drehung in 1-dm-Rohr 3.57° ($\pm 0.02^\circ$) nach links.

$$\text{Mithin } [\alpha]_D^{20} = - 79.8^\circ (\pm 0.5^\circ).$$

Die dritte Bestimmung geschah in alkalischer Lösung.

0.0462 g *l*-Prolin gelöst in einem Gemisch von 3 Tln. *n*-Kalilauge und 2 Tln. Wasser, Gesamtgewicht der Lösung 1.9654 g, Prozentgehalt 2.35, spez. Gewicht 1.031, Drehung bei 20° und Natriumlicht im 1-dm-Rohr 2.25° ($\pm 0.01^\circ$) nach links.

$$\text{Mithin } [\alpha]_D^{20} = - 93.0^\circ (\pm 0.4^\circ).$$

Für das Drehungsvermögen des *l*-Prolins aus Casein sind früher von E. Fischer¹⁾ ziemlich verschiedene Zahlen gefunden worden. Der höchste Wert war $[\alpha]_D^{20} = -77.40^\circ$, aber wie er dazu bemerkte, war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß auch dieser Wert noch zu niedrig sei.

Die Untersuchung des synthetischen Präparates hat diese Vermutung in der Tat bestätigt, denn der höchste Wert beträgt hier für die wäßrige Lösung $[\alpha]_D^{20} = -80.9^\circ$, und für das *d*-Prolin, das aus der reinen *m*-Nitrobenzoylverbindung bereitet war, wurde als höchste Zahl $[\alpha]_D^{20} = +81.9^\circ$ gefunden.

Diese Schwankungen sind bei den synthetischen Präparaten wohl größtenteils durch die unangenehmen Eigenschaften der Aminosäure, d. h. ihre Hygroskopizität und ihre verhältnismäßig schwierige Krystallisation, bedingt. Bei den Präparaten, die aus Proteinen gewonnen werden, kommt dazu noch die Möglichkeit einer Verunreinigung des Prolins durch kleine Mengen anderer Aminosäuren.

443. R. Weinland und P. Dinkelacker:

Über Salze einer Hexaacetato(formiato)-trichrombase. II.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 3. August 1909.)

In einer ersten Mitteilung²⁾ hatte der eine von uns die Beobachtung veröffentlicht, daß sich beim Erhitzen von Chromsäure mit Eisessig, indem ein Teil der Chromsäure durch Oxydation der Essigsäure zu dreiwertigem Chrom reduziert wird, gut krystallisierte Salze einer grünen, dreisäurigen Hexaacetato-trichrombase,



bilden, und er hatte eine Anzahl tertiärer, sekundärer und primärer Salze derselben beschrieben. Kurze Zeit darauf teilte A. Werner³⁾ in einer Abhandlung »Über Ameisensäure und essigsäure Salze des Chroms« mit, daß er durch Erhitzen von Chromhydroxyd mit Essigsäure unter Zusatz von Säuren (Salzsäure usw.) primäre Salze einer gleichfalls grünen Hexaacetatotrighrombase erhalten habe, welche

¹⁾ Ztschr. f. physiol. Chem. **33**, 151 [1901].

²⁾ Diese Berichte **41**, 3236 [1908]. ³⁾ Ebenda **41**, 3447 [1908].