

in geringem Überschuß zugegeben, einige Zeit geschüttelt, um alles Silbersalz zu zerlegen, dann die filtrierte Flüssigkeit unter geringem Druck stark eingengt und die durch Ausäthern isolierte Oxyglutarsäure in das Natriumsalz verwandelt.

0.0476 g Sbst.: 0.0349 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_5\text{Na}_2$ (192.05). Ber. Na 23.95. Gef. Na 23.74.

0.0678 g Sbst. in Wasser gelöst. Gesamtgewicht 0.8025 g. $d^{22} = 1.049$.
Drehung im $\frac{1}{2}$ -dm-Rohr bei 22° und Natriumlicht 0.38° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{22} = + 8.58^\circ$.

313. Emil Fischer und Ferdinand Gerlach: Über Pyrrolin- α -carbonsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 26. Juli 1912.)

Die früheren Versuche, Pyrrol- α -carbonsäure durch Anlagerung von vier Wasserstoffatomen in Prolin zu verwandeln, blieben erfolglos¹⁾. Da aber diese Reaktion als Schlußstein zu einer Brücke von den Kohlehydraten zum Prolin ein erhöhtes Interesse hat, so haben wir ihr Studium wieder aufgenommen. Das Ziel wurde zwar nicht ganz erreicht, aber es ist uns wenigstens durch Reduktion mit Jodphosphonium und starkem Jodwasserstoff gelungen, zwei Wasserstoffatome an die Pyrrol- α -carbonsäure anzulagern. Bei der freien Säure findet die Reaktion allerdings in nur untergeordnetem Maße statt, weil ein großer Teil der Säure auffallenderweise schon bei Zimmertemperatur in Kohlensäure und nicht näher untersuchte Produkte gespalten wird. Dagegen liefert das Amid (Carbopyrrolamid) unter denselben Bedingungen die hydrierte Säure in etwa 25 % der Theorie.

Die Struktur der so gewonnenen Pyrrolin- α -carbonsäure ist bezüglich der Lage der Doppelbindung noch nicht festgestellt. Nach Analogie mit anderen Additionsprodukten der Furanreihe kann man aber mit einiger Wahrscheinlichkeit den Schluß ziehen, daß die Doppelbindung sich an den beiden nicht mit dem Stickstoff verbundenen Kohlenstoffatomen befindet. Dafür spricht auch bis zu einem gewissen Grade die große Ähnlichkeit, welche die Säure mit dem Prolin zeigt. So liefert sie ein tiefblau gefärbtes, in kaltem Wasser schwer lösliches Kupfersalz, welches sogar denselben Gehalt an Krystallwasser (2 Mol.) wie das Prolinkupfer hat. Ferner läßt sich die Pyrrolin-

¹⁾ E. Fischer und D. van Slyke, B. 44, 3166 [1911].

α -carbonsäure unter denselben Bedingungen wie das Prolin in den Methyl ester verwandeln, und dieser gleicht wieder stark den Estern der gewöhnlichen, aliphatischen Aminosäuren.

Infolge dieser großen Übereinstimmung kann die Pyrrolin-carbonsäure leicht mit dem Prolin verwechselt werden. Z. B. würde man bei der Analyse von racemischem Prolinkupfer, sofern man sich auf die Bestimmung von Krystallwasser und Kupfer beschränkt, eine Beimengung von pyrrolin-carbonsaurem Kupfer höchst wahrscheinlich übersehen. Wir machen darauf besonders aufmerksam, weil wir es für möglich halten, daß die Pyrrolin- α -carbonsäure neben Prolin in den natürlichen Eiweißstoffen vorkommt, aber aus obigen Gründen bisher übersehen wurde. Bei der Wichtigkeit der Frage werden wir selbst Versuche anstellen, um sie zu entscheiden.

Pyrrolin- α -carbonsäure.

Wie schon erwähnt, wurde das beste Resultat bei der Reduktion des Carbopyrrolamids erhalten, welches man auf verhältnismäßig bequeme Weise aus dem Chlorid der Pyrrol- α -carbonsäure durch Ammoniak erhält¹⁾. Da die Ausbeute durch kleine Veränderungen der Bedingungen stark beeinflußt wird, so scheint es uns nötig, die Operation sehr eingehend zu schildern.

2 g feingepulvertes Carbopyrrolamid werden mit 2 g Jodphosphonium und 30 ccm Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.96 im geschlossenen Rohr bei 35° geschüttelt. Das Amid geht langsam, aber völlig in Lösung. Nach 2 Tagen wird die Operation unterbrochen. Gase werden dabei nicht gebildet, denn in dem Rohr herrscht kein Druck. Das verdient hervorgehoben zu werden, denn bei der freien Pyrrol-carbonsäure entsteht auch bei niedriger Temperatur viel Kohlensäure. Der Rohrinhalt wird nun in ca. 80 ccm Eiswasser gegossen und die Flüssigkeit unter stark vermindertem Druck aus einem Bade von 40—50° zur Trockne verdampft. Den farblosen, pulverigen Rückstand haben wir mehrmals mit Äther extrahiert, das Ungelöste in etwa 100 ccm Wasser gelöst, mit fein zerriebenem, aufgeschlämmtem, gelbem Quecksilberoxyd $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht und das Filtrat noch 1—2-mal in der gleichen Weise behandelt, bis in der Flüssigkeit kein Halogen mehr nachweisbar war. Nachdem das Quecksilber aus der Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff entfernt und der Schwefelwasserstoff völlig verjagt war, wurde die klare Lösung mit überschüssigem, gefälltem Kupferoxyd $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht und das tiefblaue Filtrat unter vermindertem Druck ziemlich stark eingengt.

¹⁾ ebenda.

Hierbei fällt das Kupfersalz in tiefblauen Krystallen aus. Seine Menge beträgt etwa die Hälfte des angewandten Amids. Zur Reinigung muß das Salz wieder in kochendem Wasser gelöst und durch Abkühlung auf 0° zur Krystallisation gebracht werden, wobei seine Menge ungefähr auf $\frac{2}{3}$ zurückgeht. Für die Analysen war es sogar noch zweimal in der gleichen Weise umgelöst worden.

Das lufttrockne Salz enthält 2 Mol. Wasser, die unter 12—15 mm Druck bei 100° ausgetrieben wurden.

0.08017 g Sbst. verloren 0.00890 g H₂O. — 0.08784 g Sbst. verloren 0.00964 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₄N₂Cu + 2 H₂O (323.72). Ber. H₂O 11.13. Gef. H₂O 11.1, 10.97.

0.02150 g trocknes Salz: 0.00594 g CuO. — 0.1443 g trocknes Salz: 0.2226 g CO₂, 0.0566 g H₂O. — 0.2352 g trocknes Salz: 20.2 ccm N über 33-proz. Kalilauge (24°, 762 mm).

C₁₀H₁₂O₄N₂Cu. Ber. C 41.71, H 4.21, Cu 22.10, N 9.74.

Gef. » 42.07, » 4.39, » 22.07, » 9.72.

Das Kupfersalz bildet eine tiefblaue Krystallmasse, die unter dem Mikroskop als ein Gewirr von unregelmäßigen und vielfach verwachsenen Platten erscheint.

Beim Austreiben des Krystallwassers nimmt das Salz einen violetten Ton an. Diese Erscheinung tritt langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuumexsiccator ein.

Bemerkenswert ist die Ähnlichkeit mit dem racemischen Prolinkupfer. Es ist z. B. nicht möglich, die beiden Salze durch Bestimmung des Krystallwassers und des Kupfers zu unterscheiden. Erst die Elementaranalyse würde den Unterschied im Wasserstoffgehalt ergeben. Da auch die Löslichkeit in Wasser ähnlich ist, so kann eine Verwechslung beider Salze bei oberflächlicher Beobachtung leicht eintreten.

Zur Bereitung der freien Pyrrolin- α -carbonsäure wird das zweimal umkrystallisierte Kupfersalz in heißer, wäßriger Lösung durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das farblose Filtrat unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft, wobei die Säure als farblose Krystallmasse zurückbleibt. Sie ist in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol aber sehr schwer löslich und läßt sich infolgedessen aus der konzentrierten wäßrigen Lösung durch Alkohol fällen.

0.1293 g Sbst. (im Exsiccator über Phosphorpentoxyd getr.): 0.2514 g CO₂, 0.0740 g H₂O. — 0.1626 g Sbst.: 18.1 ccm N (20.5°, 755 mm).

C₅H₇O₂N (113.06). Ber. C 53.06, H 6.24, N 12.39.

Gef. » 53.03, » 6.40, » 12.67.

Die Pyrrolin-carbonsäure schmilzt im Capillarrohr bei raschem Erhitzen gegen 235° (korr.) unter Gasentwicklung. Die beim stärkeren Erhitzen entstehenden Dämpfe riechen etwas ammoniakalisch. Außer-

dem geben die Zersetzungsprodukte stark die Fichtenspanreaktion der Pyrrole. Sie schmeckt süß und ganz schwach bitter. In Wasser ist sie sehr leicht löslich.

Die schwefelsaure Lösung gibt, wenn sie nicht gar zu verdünnt ist, mit Phosphorwolframsäure einen Niederschlag, der anfangs häufig ölig ist, aber sehr bald krystallinisch wird. Die Krystalle sehen unter dem Mikroskop meist wie lange, ganz schmale Platten, seltener wie Nadeln oder Prismen aus. Sie lösen sich in der warmen Flüssigkeit ziemlich leicht.

Die wäßrige Lösung absorbiert schon in der Kälte Brom und trübt sich dabei.

In absolutem Alkohol ist die Aminosäure im Gegensatz zum Prolin selbst in der Siedehitze recht schwer löslich und scheidet sich aus der eingeeengten Lösung in sehr kleinen Krystallen ab. Etwas leichter wird sie von siedendem Methylalkohol aufgenommen. Aus der eingeeengten methylalkoholischen Lösung kryallisiert sie in mikroskopischen, vielfach schief abgeschnittenen, ziemlich dicken Säulen und auch in flächenreicheren Formen.

Suspendiert man die Aminosäure in trockenem Methylalkohol und leitet Salzsäure ein, so geht sie rasch in Lösung und wird dabei verestert. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung bleibt eine krystallinische Masse zurück. Daraus kann man mit einer höchst konzentrierten Lösung von kohlensaurem Kalium und Äther den Ester in der gewöhnlichen Weise abscheiden. Er hat einen ähnlichen Geruch wie die Ester der anderen einfachen Aminosäuren. Er löst sich leicht in Äther und läßt sich daraus durch gasförmige Salzsäure fällen. Das salzsaure Salz ist in Alkohol sehr leicht löslich und krystallisiert auf Zusatz von Äther in langen, feinen Nadeln. Für die genauere Untersuchung reichte unser Material nicht aus.

314. Emil Fischer, Kurt Heß und Alex Stahlschmidt¹⁾: Verwandlung der Dihydrofuran-dicarbonensäure in Oxy-pyridin-carbonsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingeg. am 1. Aug. 1912; vorgetr. i. d. Sitz. v. 22. Juli 1912 v. Hrn. E. Fischer.)

Bekanntlich werden Schleimsäure und Zuckersäure durch Erhitzen mit konzentrierten Mineralsäuren teilweise in Dehydroschleimsäure (Furan-2.5-dicarbonensäure) umgewandelt. Andererseits entstehen aus

¹⁾ Hr. Stahlschmidt hat die Entstehung der Oxy-pyridin-carbonsäure und ihre Verwandlung in Oxy-pyridin bearbeitet, Hr. Heß führte die Umwandlung in Picolinsäure aus und stellte die Amide der Dihydrofuran-dicarbonensäure dar.

E. F.