

Über eine Modifikation bei der Fischer'schen Estermethode

von

Dr. B. O. Pribram.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Dezember 1909.)

Wenn Eiweißstoffe mit Salzsäure hydrolysiert und dann die Aminosäuren in Ester übergeführt worden sind, hat man aus den Chlorhydraten der Ester letztere frei zu machen. Nach dem Vorschlag von Fischer verwendet man hierzu Natriumhydroxyd und salzt mit dem Carbonat aus, Levenne hat zu demselben Zwecke Bariumoxyd empfohlen. Bei beiden Verfahren besteht die Gefahr, daß ein Teil der Ester wieder verseift wird, und sind, um solches zu vermeiden, bestimmte Vorsichtsmaßregeln notwendig, die zum Teil etwas unbequem zu handhaben sind. Ich habe versucht, ob zur Abscheidung der Ester trockenes Ammoniak brauchbar ist.

Die Möglichkeit dieses Verfahrens wurde zunächst bei einem Vorversuch in folgender Weise festgestellt: 10 g Glykokoll-esterchlorhydrat wurden in der geringsten Menge absoluten Alkohols gelöst und hierauf getrocknetes Ammoniakgas eingeleitet, bis der Niederschlag von Chlorammon sich nicht mehr vermehrte. Hierauf wurde absoluter Äther zugefügt, wobei das noch in Lösung befindliche Chlorammon ausfiel und der Ester in die ätherische Lösung überging. Die Esterlösung ward zur vollständigen Entfernung des Ammoniaks unter vermindertem Drucke bedeutend eingeengt, der Ester mit absolutem Alkohol aufgenommen und getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet. Das auskrystallisierende Esterchlorhydrat wurde abfiltriert und gewogen. Sein Gewicht war 6.9 g, also 69% des

Ausgangsmaterials, sicher ein günstiges Resultat, wenn man die nicht zu vermeidenden Verluste beim Eindampfen des flüchtigen Esters in Betracht zieht. Ein Versuch bei einem Spaltungsgemisch, aus Gelatine gewonnen, gestaltete sich folgendermaßen:

Um Vergleichswerte mit den von Fischer angegebenen Werten an Esterausbeute zu erhalten, wurden 400 g Trocken-gelatine in der gewöhnlichen Weise mit konzentrierter Salzsäure durch 6 Stunden hydrolysiert. Die dunkle Lösung wurde eingedampft, mit Salzsäuregas in der Kälte gesättigt, mit einem Krystall von Glutaminsäurechlorhydrat geimpft und in Eis gestellt. Die Menge an Glutaminsäurechlorhydrat betrug 31.7 g, das sind zirka 6%, in Übereinstimmung mit Skraup und Hummelberger.¹

Nun wurde bis zum Sirup eingedampft, zweimal verestert und in üblicher Weise das Glykokollesterchlorhydrat ab-geschieden. Erhalten 88 g, gleich 11.8% Glykokoll.

Das Filtrat vom Glykokollesterchlorhydrat wurde nach abermaliger Veresterung unter vermindertem Drucke eingeeengt, in einer starkwandigen Flasche mit getrocknetem Äther überschichtet und aus einer wässerigen Ammoniaklösung unter gelindem Erwärmen mit der Luftpumpe scharf getrocknetes Ammoniakgas eingesaugt, während die Flasche mit den Chlorhydraten in eine Kältemischung gestellt wurde; letzteres erwies sich aber später als unnötig, da der verdampfende Äther eine genügende Verdunstungskälte herbeiführt. Getrocknet wurde in drei Türmen, die wechselnd mit Calciumoxyd und Natronkalk gefüllt waren. Nach kurzer Zeit des Einleitens schied sich Chlorammon reichlich ab und der Äther färbte sich bräunlich. Es wurde ordentlich durchgeschüttelt, der Äther ab-, frischer Äther aufgegossen und wieder Ammoniak eingeleitet. Dies wurde so lange durchgeführt, bis der Ammoniakgeruch auch nach dem Schütteln nicht mehr verschwand und der Äther farblos blieb. Die ätherische Esterlösung braucht selbstverständlich nicht getrocknet zu werden, sondern der Äther kann

¹ Skraup und Hummelberger, Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wiss., Bd. CXVII, März 1908.

gleich abdestilliert und die Ester fraktioniert werden, da von vorneherein getrockneter Äther verwendet wurde. Es empfiehlt sich, das Abdestillieren des Äthers bei etwas vermindertem Drucke vorzunehmen, da dann die Hauptpartie des überschüssigen Ammoniaks gleich in die Pumpe geht. Aus dem Brei von Chlorammon lassen sich die übrigen Spaltungsprodukte leicht mit absolutem Alkohol herauslösen. Er wird zu diesem Zwecke mit absolutem Alkohol gut durchgeschüttelt, wobei sich dieser dunkelbraun färbt und das Chlorammon schließlich fast rein weiß zurückbleibt.

Die Bildung von Amiden scheint so gut wie gar nicht vor sich zu gehen, soweit man aus den guten Esterausbeuten schließen kann. Im folgenden sei eine Übersicht über die Destillation der Ester gegeben.

Esterdestillation:

Druck	Dampftemperatur	Ausbeute
15 <i>mm</i>	28 bis 45°	Alkoholfraction
13 bis 9 <i>mm</i>	46 > 100°	92 <i>g</i>
13 > 15 <i>mm</i>	100 > 160°	<u>27·3 <i>g</i></u>
		im ganzen.....119·3 <i>g</i>

Es empfiehlt sich vor der eigentlichen Esterdestillation eine eigene Alkoholfraction bis zirka 45° aufzufangen, die auch etwas Glykokollester enthalten kann.

Die Ausbeute an Estern war also sehr gut. Fischer findet 117 *g* von 500 *g* Gelatine; hier wurden 119·3 *g* von 400 *g* gefunden. Um aber ganz sicher zu sein, daß in Fraction II kein Alkohol mehr übergegangen ist, wurde sie verseift und die Aminosäuren gewogen. Es wurden 75 *g* trockene Aminosäuren gefunden, während — alles als Leucin aufgefaßt — sich 76 *g* berechnen.

Der Apparat kann beim Einleiten des Ammoniaks ruhig durch 10 Minuten unbeaufsichtigt gehen, wenn der Strom nicht zu rasch ist, und dann nach ordentlichem Durchschütteln mit frischem Äther wieder neu in Gang gesetzt werden. Diese bequeme Handhabung scheint ein nicht unwesentlicher Vorteil zu sein. In den Estern habe ich nur das Phenylalanin bestimmt. Gefunden wurden 2·4 *g* Phenylalaninchlorhydrat; in Prozenten

auf Phenylalanin gerechnet, sind das 0·5% (0·4% nach Fischer).

Das alkoholische Destillat wurde auf Glykokoll verarbeitet. Gefunden wurden 2 g Glykokollesterchlorhydrat, was den Prozentgehalt an Glykokoll auf 12·1% erhöht.

Nach obigem Versuche ist also die Ammoniakmethode sehr gut brauchbar für die Darstellung der Ester aus den Chlorhydraten.
