

Über den Nachweis der α -Pyrrolidincarbonsäure.

Von

D. Alexandroff.

(Aus dem physiologischen Institut in Heidelberg.)

(Der Redaktion zugegangen am 2. August 1905.)

Die folgenden Untersuchungen zeigen daß die α -Pyrrolidincarbonsäure (Prolin) ein Pikrat bildet, welches ein bequemes und sicheres Hilfsmittel zum Nachweis dieser Substanz in ihrer aktiven und racemischen Form darbietet.

Ich benutzte für meine Versuche ein Präparat des Prolins, welches ich wesentlich nach den Vorschriften von E. Fischer aus Zein dargestellt und durch Destillation des Esters gereinigt hatte.

Zunächst untersuchte ich die racemische Form, welche ich durch Erhitzen von 1 g des ursprünglichen Präparats mit 2 g Baryhydrat und 4 g Wasser im Autoklaven bei 145° dargestellt hatte. Ich führte es in der folgenden mir von Herrn Professor Kossel vorgeschlagenen Weise in das Pikrat über: 1 g α -Pyrrolidincarbonsäure werden mit 2 g (ungefähr der molekularen Menge) Pikrinsäure in einer möglichst geringen Menge Eisessig auf dem Wasserbade gelöst und sodann mit annähernd des fünffachen Volum Äther versetzt. Es entsteht ein gelber kristallinischer Niederschlag des Pikrats, welcher abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus absolutem Alkohol unkristallisiert wird. Wenn die Menge des Eisessigs sehr gering ist, entsteht der Niederschlag auch schon ohne Ätherzusatz, doch ist er in diesem Falle anscheinend weniger rein und weniger reichlich.

Die Kristalle sind klein und unvollkommen ausgebildet. Sie lösen sich leicht in heißem Alkohol, Eisessig, Wasser,

weniger leicht in der Kälte oder in Äther. Die Reaktion der Lösung ist sauer.

Der Schmelzpunkt liegt bei 135—137°. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

0,2277 g Substanz gaben 0,0787 g H_2O und 0,3202 g CO_2

Gefunden: C 38,34%, H 3,87%

Berechnet für $C_{11}H_{12}N_4O_9$: C 38,35%, H 3,52%

Etwas andere Eigenschaften hat das Pikrat des aktiven Prolins, welches über das alkohollösliche Kupfersalz gereinigt und auf diese Weise von der beigemischten racemischen Verbindung befreit war. Wenn man eine Lösung der aktiven α -Pyrrolidincarbonensäure in Eisessig mit einer Lösung von Pikrinsäure in Eisessig versetzt und jetzt mit Äther fällt, so erhält man schön glänzende Kristalle des aktiven Prolinpikrats, welche nach dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol in Form großer glänzender, oft büschelförmig vereinigter Nadeln erscheinen, die häufig eine gut ausgebildete Fläche zeigen. Der Schmelzpunkt liegt bei 153—154°. Die Zusammensetzung ist die gleiche wie die des racemischen Pikrats.

0,2246 g Substanz gaben 0,3161 g CO_2 und 0,0734 g H_2O

Gefunden: C 38,38%, H 3,66%

Berechnet für $C_{11}H_{12}N_4O_9$: C 38,35%, H 3,52%

Die Löslichkeit dieses Pikrats ist anscheinend etwas geringer als die der racemischen Verbindung. Wenn man nämlich das rohe Präparat, welches eine Mischung der aktiven und racemischen Form enthält, in das Pikrat verwandelt, so erhält man in der ersten Fraktion der Kristalle nur die schön ausgebildeten Formen von dem Schmelzpunkt 153—154°, während die inaktive Form in Lösung bleibt.

Es sei noch bemerkt, daß es für die Darstellung dieser Pikrate nicht erforderlich ist, die Pikrinsäure in molekularen Mengen hinzuzusetzen; auch bei Anwendung eines größeren Überschusses der Säure werden diese Verbindungen erhalten.