

Versuche über Veresterung von Monoaminosäuren mittels Jodäthyl.

Trennung der Pyrrolidoncarbonsäure von der Glutaminsäure

Von

Emil Abderhalden und Karl Kautzsch.

(Aus dem physiologischen Institut der Universität Halle a. S.)

(Der Redaktion zugegangen am 19. März 1912.)

Wir haben wiederholt auf die engen Beziehungen zwischen Glutaminsäure, Pyrrolidoncarbonsäure und Pyrrolidincarbon-säure hingewiesen und die Möglichkeit betont, daß auch die Pyrrolidoncarbonsäure ein Baustein der Proteine sein könnte. Ihr Nachweis war bis jetzt nicht möglich, weil sie leicht zu Glutaminsäure aufgespalten wird. -Wir haben nach Methoden gesucht, die gestatten, die genannte Verbindung neben Glutamin-säure nachzuweisen, und haben gefunden, daß die Pyrrolidon-carbonsäure sich unter bestimmten Bedingungen mit Jodäthyl verestern läßt, während dies bei der Glutaminsäure nicht der Fall ist. Es ist in der Tat möglich gewesen, aus einem Gemisch von Glutaminsäure und Pyrrolidoncarbonsäure die letztere über ihren Ester abzutrennen und so beide Aminosäuren zu trennen und zu identifizieren. Der Versuch, aus vollständig bis zu Amino-säuren verdaulichem Casein Pyrrolidoncarbonsäure zu isolieren, führte zu einem Ester, der sich leider nicht als solcher identi-fizieren ließ, jedoch bei der Verseifung mit Salzsäure zu Glutamin-säurechlorhydrat führte. Dieser Befund spricht mit großer Wahrscheinlichkeit dafür, daß Pyrrolidoncarbonsäure zu den Bausteinen der Proteine oder doch wenigstens des Caseins gehört.

Wir haben zur Veresterung mit Jodäthyl das Silbersalz der genannten Aminosäuren verwendet. Von dem gleichen Salz gingen wir bei den Versuchen, Asparaginsäure, Asparagin und Prolin mit Jodäthyl zu verestern, aus. Keine dieser Verbindungen ergab auf diesem Wege Esterbildung. Es ließe sich somit ohne Zweifel Pyrrolidoncarbonsäure neben Pyrrolidincarbon-säure mit Hilfe von Jodäthyl ohne weiteres nachweisen. Die Veresterung des Silbersalzes der Pyrrolidoncarbonsäure ist zurzeit das beste

Mittel, um die genannte Aminosäure aus Gemischen anderer Aminosäuren abzutrennen und zu identifizieren. Vorläufig macht nur der Umstand Schwierigkeiten, daß der Ester der aktiven Pyrrolidincarbonsäure, wenn er nicht ganz frei von Beimengungen ist, schwer krystallisiert. Die endgültige Identifizierung muß deshalb in diesen Fällen durch Überführung in Glutaminsäure erfolgen.

Bei dieser Gelegenheit sei noch die große Zersetzlichkeit des Silbersalzes der Pyrrolidincarbonsäure hervorgehoben. Das Prolinsilber ist sehr unbeständig. Diese Beobachtung kann unter Umständen schon die Anwesenheit von Prolin verraten.

Veresterungsversuche mit Jodäthyl.

Versuche mit Pyrrolidincarbonsäure.

Einwirkung

von Jodäthyl auf pyrrolidincarbonsaures Blei.

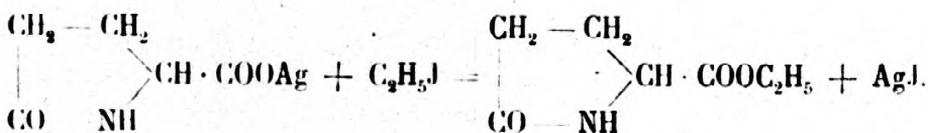
Das zu diesem Versuche benutzte Bleisalz stellten wir aus inaktiver Pyrrolidincarbonsäure dar. Diese war durch Erhitzen von d-Glutaminsäure auf ca. 200° und durch Umkrystallisieren des Reaktionsproduktes aus Wasser gewonnen worden. Die in Wasser gelöste Pyrrolidincarbonsäure wurde mit $\frac{1}{2}$ Mol. Bleicarbonat behandelt und das dabei gebildete Bleisalz auf Zusatz von etwas Alkohol in reichlicher Ausbeute krystallinisch abgeschieden. Es schmolz nach dem Trocknen gegen 256/257° unter Bräunung und Aufschäumen.

1 g Bleisalz wurde mit 3 g Jodäthyl kurze Zeit am Rückflußkühler gekocht. Es trat keine Veränderung ein.

Versuch mit dem Silbersalz der dl-Pyrrolidincarbonsäure.

Einwirkung

von Jodäthyl auf pyrrolidincarbonsaures Silber.



Das zu diesen Versuchen verwendete Silbersalz bereiteten wir durch Behandeln der wässerigen Lösung von Pyrrolidon-

carbonsäure mit Silbercarbonat und durch Auskrystallisieren lassen oder durch Abscheidung des Salzes mittels Alkohols.¹⁾ Das Silbersalz färbt sich, im Kapillarrohr erhitzt, gegen 200° dunkel und schmilzt gegen 290° unter starkem Aufschäumen und unter Schwarzfärbung.²⁾

4,7 g Silbersalz werden mit überschüssigem Jodäthyl. 15 ccm, 2–3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. (In der Kälte findet bei kurz dauernder Einwirkung keine merkliche Veränderung statt.) Es wird abgesaugt (evtl. wird aus dem Filtrat vorhandenes Jodsilber durch Zusatz von absolutem Alkohol ausgefällt). Der Niederschlag wird mit etwas Äther (oder Alkohol) gewaschen und das Filtrat, zuletzt im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure, stark eingeengt. Es scheidet sich eine weiße Krystallmasse ab. Es wird abgesaugt, mit etwas Äther ausgewaschen und im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute beträgt ca. 1,5 g. Das Produkt erwies sich als der erwartete Pyrrolidoncarbonsäure-äthylester.^{3) 4)}

0,1053 g Substanz brauchten 6,90 ccm $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄.

Berechnet für C₇H₁₁O₃N:

N = 8,92 %

Gefunden:

9,17 %.

Der erhaltene Ester war inaktiv. Er schmolz bei 60–61,5°, nachdem ca. 2° vorher Erweichung eingetreten war. Der Ester krystallisiert aus Äther in aus Nadeln oder Blättchen zusammengesetzten dendritenartigen Gruppen. Er ist nur schwer löslich

¹⁾ Emil Abderhalden und Karl Kautzsch. Weitere Beiträge zur Kenntnis der Glutaminsäure und Pyrrolidoncarbonsäure. Diese Zeitschrift, Bd. 68, S. 499 (1910).

²⁾ Menozzi und Appiani geben für ein Silbersalz der Pyroglutaminsäure, C₅H₆O₃NAg, den Schmelzpunkt 176–180° an. *Gazetta chimica ital.*, Bd. 22, II, S. 107 (1892) (nach Beilstein zitiert, da uns die Originalabhandlung nicht zugänglich war. Vielleicht liegt ein Druckfehler vor).

³⁾ Emil Fischer und Reginald Boehner, Verwandlung der Glutaminsäure bzw. Pyrrolidoncarbonsäure in Prolin. *Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft*, Bd. 44, S. 1332–1337 (1911).

⁴⁾ Emil Abderhalden und Arthur Weil. Über die bei der Isolierung der Monoaminosäuren mit Hilfe der Estermethode entstehenden Verluste. Diese Zeitschrift, Bd. 74, S. 445–471 (1911).

in kaltem Äther, sehr leicht löslich in Wasser, ferner in absolutem Alkohol, in Methylalkohol, Essigester, Aceton und in Benzol, dagegen unlöslich in Petroläther.

Die wässrige Lösung reagiert neutral. In 4%iger wässriger Lösung fiel der Ester auf Zusatz einer 10%igen Phosphorwolframsäurelösung, ferner einer Pikrinsäurelösung oder einer alkoholischen Pikrolonsäurelösung nicht aus. Der Jodsilberniederschlag wurde zum Nachweis von etwa noch beigemengtem pyrrolidoncarbonsauren Silbersalz mit ca. 30 ccm Wasser ausgekocht. Der aus Jodsilber bestehende Rückstand wog getrocknet 4,55 g. Nach der Theorie waren 4,68 g zu erwarten. Die Umsetzung des Jodäthyls mit dem pyrrolidoncarbonsauren Silber dürfte demnach so gut wie quantitativ vor sich gegangen sein.

Daß die Ausbeute an Pyrrolidoncarbonsäureester hinter der berechneten zurückblieb, mag einerseits seinen Grund darin haben, daß der rohe Ester in Alkohol äußerst leicht löslich ist, sodaß bei Anwendung dieses Lösungsmittels die letzten Anteile nur unvollständig aus der Mutterlauge zu isolieren sind und ferner darin, daß der Jodsilberniederschlag noch etwas Pyrrolidoncarbonsäureester eingeschlossen enthielt, der beim ersten, kurzen Auswaschen des Niederschlages nicht in Lösung gebracht worden war. Das Auskochwasser (30 ccm) der Silberjodidfällung ergab nämlich beim starken Einengen weiße Krystalle, die sich nach Schmelzpunkt (183°) und Geschmack als reine Pyrrolidoncarbonsäure erwiesen. Ihre Menge betrug 0,35 g. Unverändertes pyrrolidoncarbonsaures Silber konnte nicht nachgewiesen werden.

Versuch mit dem Silbersalz der l-Pyrrolidoncarbonsäure.

Darstellung des Silbersalzes.

Die zu diesem Versuche benutzte aktive Pyrrolidoncarbonsäure war durch Erhitzen der d-Glutaminsäure und durch Umkrystallisieren des entstandenen Produktes aus Alkohol als die leichter lösliche Fraktion erhalten worden. Ihre spezifische Drehung¹⁾ betrug in wässriger Lösung $[\alpha]_D^{20} = -10,8^\circ$

¹⁾ Die bisher beobachtete höchste Drehung der l-Pyrrolidoncarbonsäure betrug $[\alpha]_D = -11,52^\circ$. Vgl. Emil Abderhalden und Karl

0,4428 g Substanz drehten bei einem Gesamtgewicht der Lösung von 9,2600 g und bei einem spezifischen Gewicht von 1,01 im 1 dm-Rohr bei Natriumlicht = — 0,52°.

6 g dieser Säure wurden in 100 g Wasser gelöst und mit einem geringen Überschuß an Silbercarbonat aufgeköcht. Aus dem Filtrat fielen schon in der Wärme Krystalle aus. Das Silbersalz bildet farblose Nadeln oder Säulen. Seine Menge betrug nach dem Trocknen fast 7 g. Aus der Mutterlauge konnte nach Zusatz des mehrfachen Volumens absoluten Alkohols noch eine weitere Krystallmenge von ca. 1,8 g erhalten werden. Die Ausbeute betrug demnach etwa 80% der Theorie.

0,2508 g Substanz, bei 90° getrocknet, ergaben 0,1148 g Ag.

Berechnet für $C_5H_6O_3NAg$: 45,76%

Gefunden: 45,77%.

Im Kapillarrohr erhitzt, färbt sich das Produkt gegen 200° stark dunkel, gegen 290° findet starkes Aufschäumen statt. Der Schmelzpunkt ist jedenfalls derselbe, den wir bei dem Silbersalz der dl-Pyrrolidoncarbonsäure beobachtet haben. Das Silbersalz der aktiven Pyrrolidoncarbonsäure ist recht lichtbeständig (vgl. hierzu das Verhalten des Silbersalzes der Pyrrolidincarbonsäure, S. 13). In absolutem Alkohol ist es unlöslich, in kaltem Wasser schwer und in heißem Wasser ziemlich leicht löslich.

Veresterungsversuch.

5 g feingepulverten Silbersalzes wurden mit 12 ccm frisch destillierten Jodäthyls übergossen. Es trat keine merkliche Einwirkung ein. Nun wurde am Rückflußkühler gekocht. Es trat alsbald Bildung eines gelblichen Produktes (Jodsilber) ein. Nach 2-stündigem Kochen wurde in der Wärme abgesaugt und mit etwas absolutem Alkohol nachgewaschen. Das Filtrat war farblos. Wir engten es zunächst auf dem Wasserbade, dann im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure ein und versetzten schließlich mit trockenem Äther. Es trat eine ölige, gelbrötlich gefärbte Fällung ein. Verschiedene Versuche, aus

Kautzsch, Zur Kenntnis der Glutaminsäure und der Pyrrolidoncarbonsäure. Diese Zeitschrift. Bd. 68, S. 493 (1910).

diesem gefällten Produkt eine krystallinische Substanz zu isolieren, waren erfolglos. Dagegen gelang es, durch Erhitzen des erhaltenen Körpers mit konzentrierter Salzsäure und Einengen der salzsauren, mit Tierkohle behandelten Lösung Glutaminsäurechlorhydrat abzuscheiden.

Daß das sämtliche in Anwendung gebrachte pyrrolidoncarbonsaure Silbersalz mit Jodäthyl in Reaktion getreten war, ging aus dem Umstand hervor, daß der Jodsilberniederschlag kein pyrrolidoncarbonsaures Salz mehr enthielt.

Einwirkung von Jodäthyl auf glutaminsaures Silber.

Wir benutzten zu diesen Versuchen das aus d-Glutaminsäure und Silbercarbonat dargestellte glutaminsaure Monosilbersalz.¹⁾

3 g glutaminsaures Silber wurden mit einem Überschuß an Jodäthyl, mit 10 ccm, 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde abgesaugt und der Niederschlag mit Äther gewaschen. Der ungelöste Teil wurde mit etwa 50 ccm verdünnter Salzsäure verrieben, dann vom Chlorsilber abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbade stark eingengt. Es schieden sich weiße, ziemlich kompakte Krystalle ab. Es wurde abgesaugt, mit verdünntem Alkohol ausgewaschen und getrocknet. Die Krystalle bestanden aus reinem Glutaminsäurechlorhydrat. Es schmolz bei 210—212° mit Zersetzung. Die Ausbeute betrug ca. 1,5 g. Nach der Theorie berechnen sich 2,16 g.

Das Jodäthylfiltrat hinterließ nach dem Eindunsten auf dem Wasserbade eine Spur einer braunen, öligen Masse. Sie wurde mit konzentrierter Salzsäure gekocht. Dann entfärbten wir die Lösung mittels Tierkohle und engten schließlich stark ein. Es schied sich eine sehr geringe Menge weißer Krystalle ab. Es konnten auf diese Weise etwa 0,01 g Glutaminsäurechlorhydrat isoliert werden.

¹⁾ F. Anderlini, *Sull' acido piroglutammico*. *Gazzetta chimica italiana*, Bd. 19, S. 99—102 (1889). — A. Menozzi e G. Appiani, *Sopra alcuni derivati dell' acido glutammico, acido piroglutammico e piroglutammido*. *Gazzetta chimica italiana*, Bd. 24, I, S. 370 (1894). — Vgl. Emil Abderhalden und Karl Kautzsch, *Weitere Beiträge zur Kenntnis der Glutaminsäure und der Pyrrolidoncarbonsäure*. *Diese Zeitschrift*, Bd. 68, S. 487—503 (1910).

**Trennung der Pyrrolidoncarbonsäure und der Glutaminsäure
mittels der Silbersalze und Jodäthyls.**

5 g Glutaminsäure und 3 g Pyrrolidoncarbonsäure wurden in ca. 200 g Wasser in der Hitze gelöst und mit einem kleinen Überschuß von Silbercarbonat versetzt (für Glutaminsäure und Pyrrolidoncarbonsäure je $\frac{1}{2}$ Molekül Ag_2CO_3 berechnet.) Vom überschüssigen Silbercarbonat wurde heiß abfiltriert und das die Silbersalze enthaltende Filtrat im Vakuum bei niedriger Temperatur, zuletzt unter Zusatz von etwas Alkohol, zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde nun mit 20 ccm Jodäthyl und 20 ccm Benzol versetzt und so zunächst 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dann wurden nach heftigem Umschütteln 5 ccm Jodäthyl zugefügt, worauf noch 3 Stunden gekocht wurde. Jetzt wurde abgesaugt und der Niederschlag mit Benzol ausgewaschen.

Das Filtrat wurde bis auf wenige Kubikzentimeter eingengt und die verbleibende gelbliche Flüssigkeit mit etwas Äther verrieben. Es krystallisierte nach erfolgtem Kühlen (und evtl. Impfen) der Pyrrolidoncarbonsäureäthylester in reichlicher Menge aus. Die Ausbeute betrug ca. 2 g.

Der oben erwähnte, mit Benzol ausgewaschene Niederschlag, der das unveränderte Silbersalz der Glutaminsäure enthalten mußte, wurde mit 100 ccm verdünnter Salzsäure erwärmt. Wir filtrierten dann vom Halogensilber ab, engten das Filtrat auf dem Wasserbade ein, saugten schließlich von der abgetrennten Krystallmasse ab und wuschen sie mit etwas Wasser und Alkohol aus. Das in schönen farblosen, kompakten Krystallen abgeschiedene Produkt erwies sich als reines Glutaminsäurechlorhydrat. Es schmolz bei $210\text{--}212^\circ$. Seine Menge betrug knapp 5 g. Aus dem Filtrate konnten durch weiteres Einengen und Behandeln der konzentrierten Lösung mit etwas Alkohol noch 0,7 g salzsaure Glutaminsäure gewonnen werden. Die erhaltene Ausbeute an wiedergewonnener Glutaminsäure (aus der Menge des erhaltenen Chlorhydrates berechnet) belief sich demnach auf ca. 90% der Theorie.

Prüfung eines Caseinverdauungsgemisches auf Pyrrolidoncarbonsäure mittels der Silbersalze und Äthyljodids.

Casein war durch die Einwirkung von Pepsinsalzsäure, dann von Trypsin und Erepsin vollständig abgebaut worden. Der Gesamtstickstoff des dabei erhaltenen Präparates betrug 12,85%, der Ammoniakstickstoff belief sich auf 0,37% und der Aminostickstoff auf 7,8% (nach van Slyke bestimmt). Auf den totalen Stickstoffgehalt bezogen, betrug der Ammoniakstickstoff 2,9% und der Aminostickstoff 60,7%.

50 g des Präparates wurden in der dreifachen Menge heißen Wassers gelöst, die Lösung zur Zerlegung etwa vorhandener Natriumsalze mit etwas Essigsäure versetzt und auf dem Wasserbade bis auf die Hälfte des Volumens eingeeengt. Wir fügten dann das gleiche Volumen absoluten Alkohols hinzu, saugten von der Fällung ab, engten das Filtrat auf etwa die Hälfte ein, fällten wieder mit dem 3fachen Volumen absoluten Alkohols, filtrierten von der entstandenen Fällung ab, dampften das Filtrat erneut stark ein und fällten nochmals mit der 6fachen Menge absoluten Alkohols. Das Filtrat wurde nach weiterem Eindampfen schließlich mit viel Äther versetzt, wobei ein Produkt fiel, das getrocknet 8 g wog. Für dieses Präparat konnten wir annehmen, daß es frei von der in Alkohol unlöslichen und in Wasser sehr schwer löslichen Glutaminsäure war, dagegen etwa im Caseinverdauungsgemisch anwesende Pyrrolidoncarbonsäure enthielt. Diese ist nämlich in Wasser sehr leicht, in Alkohol unschwer löslich, dagegen in Äther unlöslich.

Zur Untersuchung dieses Produktes auf Pyrrolidoncarbonsäure wurde, wie folgt, verfahren: Wir lösten die Substanz in zirka der 10fachen Menge Wasser und kochten mit überschüssigem Silbercarbonat auf. Das Filtrat wurde unter stark vermindertem Druck bei niedriger Temperatur, zuletzt unter Zusatz von etwas Alkohol, fast völlig eingedunstet. Schließlich setzten wir noch 200 ccm absoluten Alkohols zu und saugten vom ausgeschiedenen, gefärbten Silbersalz ab. Nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator wog die Substanz 1,1 g.

1 g des pulverisierten Produktes wurde mit 8 g frisch

destillierten Jodäthyls $2\frac{1}{2}$ Stunden lang am Rückflußkühler gekocht: dann wurde heiß abgesaugt und mit etwas Jodäthyl und Alkohol gewaschen. Das Filtrat wurde eingedunstet. Es hinterließ eine sehr geringe Menge eines bräunlichen, schmierigen Rückstandes (ca. 0,1 g). Er zeigte keine Neigung zur Krystallbildung. Da wir wiederholt beobachtet hatten, daß bei Veresterungsversuchen des Silbersalzes der aktiven Pyrrolidonsäure derartige Produkte nur äußerst schwierig zur Krystallisation zu bringen sind, so behandelten wir den Rückstand mit Salzsäure, um etwa vorhandene Pyrrolidonsäure aufzuspalten und in das leicht krystallisierende Glutaminsäurechlorhydrat überzuführen. Zu diesem Zwecke wurde der erwähnte Rückstand mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade eingedunstet. Schließlich wurde die salzsaure Lösung zur Entfärbung mit Tierkohle behandelt und dann eingeeengt. Es schied sich das Chlorhydrat der Glutaminsäure in farblosen, ziemlich kompakten Krystallen ab. Sie schmolzen bei ca. 210° mit Zersetzung. Den nämlichen Schmelzpunkt erhielten wir in einer Mischprobe mit reiner salzsaurer Glutaminsäure.

Einwirkung von Jodäthyl auf asparaginsaures Monosilbersalz.

3 g Asparaginsäure wurden in etwa 300 g heißen Wassers gelöst und nach Zugabe von überschüssigem Silbercarbonat einige Minuten aufgeköcht. Es wurde heiß abfiltriert und aus der Lösung durch Zusatz von etwa dem gleichen Volumen absoluten Alkohols das Monosilbersalz der Asparaginsäure in weißen Krystallen abgeschieden. Dann wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet (Ausbeute 2,5 g). Das Salz zersetzt sich im Kapillarrohr bei $216\text{--}217^{\circ}$ unter Aufschäumen und Schwarzfärbung, nachdem bereits vorher Dunkelfärbung eingetreten ist.

2,3 g feingepulvertes Monosilbersalz der Asparaginsäure wurden mit überschüssigem Jodäthyl, 8 ccm, $1\frac{1}{2}$ Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde abgesaugt und mit etwas Jodäthyl nachgewaschen.

Das Filtrat hinterließ nach dem Eindunsten eine äußerst geringe Menge (etwa 0,1 g) eines rötlichgelben, öligen Produktes, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Der oben erwähnte, mit Jodäthyl ausgewaschene Rückstand wurde mit absolutem Alkohol ausgekocht. Nach Verdampfen des alkoholischen Filtrates verblieb nur eine Spur eines öligen Rückstandes. Durch vorsichtiges Behandeln mit Alkohol und Äther konnte schließlich daraus eine Spur einer festen, weißen Substanz gewonnen werden, die frei von Silber war und die sich nicht in Äther, schwer in Alkohol und leicht in Wasser löste. Die Lösung reagierte schwach sauer. Die Substanz, deren Menge gerade noch zu einer Schmelzpunktbestimmung ausreichte, schmolz zum Teil gegen 167° . Vielleicht lag hier eine Spur des asparaginsäuren α -Äthylesters vor, für den der Schmelzpunkt bei ca. 165° angegeben ist, und der ebenfalls, wie unser Produkt, unlöslich in Äther, schwer in Alkohol und sehr leicht löslich in Wasser ist.

Der mit Alkohol ausgekochte Rückstand wurde portionsweise mit 400 ccm Wasser ausgekocht, bis das Filtrat silberfrei ablief. Das Filtrat wurde bis etwa 50 ccm eingeengt. Es fand bereits Abscheidung des Silbersalzes statt. Um sie zu vergrößern, wurde noch mit dem mehrfachen Volumen absoluten Alkohols versetzt. Das abgesaugte und getrocknete Silbersalz wog 1,4 g. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol zeigte das Silbersalz den richtigen Schmelzpunkt des Ausgangsproduktes: $216\text{--}217^{\circ}$ unter starkem Aufschäumen und unter Schwarzfärbung, bereits einige Grade vorher Dunkelfärbung.

Der mit Wasser ausgekochte, ungelöst gebliebene Anteil wog 0,4 g. Er erwies sich zum Teil wenigstens als Jodsilber: zum Teil dürfte ferner eine geringe Menge einer reduzierten Silberverbindung vorgelegen haben.

Der Versuch zeigt also, daß beim Kochen von Jodäthyl mit dem Monosilbersalz der Asparaginsäure unter den gewählten Bedingungen zum allergrößten Teil keine Einwirkung stattfindet.

Einwirkung von Jodäthyl auf dl-Asparaginsilber.
dl-Asparaginsilbersalz, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOAg}$.

8 g dl-Asparagin (Zersetzungspunkt im geschlossenen Kapillarrohr bei $213-215^\circ$) wurden in 150 ccm heißem Wasser gelöst, mit einem Überschuß von frisch gefälltem Silberoxyd versetzt und aufgekocht. Es wurde in der Hitze vom ungelösten Silberoxyd abfiltriert und die warme Lösung mit etwas absolutem Alkohol bis zur Trübung vermischt. Nach dem Erkalten hatte sich das dl-Asparaginsilber in fast farblosen, kompakten, warzenartigen Krystallaggregaten von strahlenförmiger Anordnung ausgeschieden. Das Salz wurde abgesaugt und im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute betrug 6 g.

0,3154 g Substanz, exsikkatortrocken, gaben 0,1414 g Ag.

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_3\text{Ag}$: Gefunden:

Ag 45,16% 44,83%

Das dl-Asparaginsilber schmilzt im Kapillarrohr bei 182 bis 183° unter Zersetzung (Schwarzfärbung und starkem Aufschäumen), bereits einige Grade vorher findet Braunfärbung statt. Das Silbersalz löst sich unschwer in heißem Wasser, nur sehr schwer in kaltem Wasser und garnicht in absolutem Alkohol. Es ist ziemlich unbeständig: bereits beim Erhitzen mit Wasser findet Bräunung und Silberspiegelbildung statt. Silbercarbonat wirkt auf Asparagin nicht ein.

Veresterungsversuch des Asparaginsilbers.

4 g feingepulvertes Silbersalz des dl-Asparagins wurden mit 10 ccm Jodäthyl übergossen. Es fand keine wahrnehmbare Einwirkung statt. Wir kochten nun am Rückflußkühler $1\frac{1}{2}$ Stunden lang, filtrierten und kochten den Rückstand mit ca. 30 ccm absolutem Alkohol aus. Dabei blieben 4,3 g einer etwas graugefärbten Substanz ungelöst. Das jodäthylhaltige und alkoholische Filtrat ergab beim Verdampfen nur eine äußerst geringe Menge (ca. 0,1 g) einer unansehnlichen braunen Masse.

Die beim Auskochen mit Alkohol ungelöst gebliebene Substanz (4,3 g) wurde mit 200 ccm Wasser ausgekocht, wobei

3,5 g Substanz in Lösung gegangen waren. Der ungelöst gebliebene Anteil erwies sich als jodhaltig. Nach Einengen des wässerigen Filtrates auf etwa ein Viertel des Volumens und darauffolgendem Versetzen in der Wärme mit ungefähr 50 ccm absolutem Alkohol bis zur Trübung schieden sich beim Erkalten die kompakten warzenartigen Krystalle des Asparaginsilbers ab, die auch den richtigen Schmelzpunkt des Ausgangsmaterials zeigten. Sie zersetzten sich unter Schwarzfärbung bei 182—183°. Ihre Menge betrug 2,3 g. Eine weitere Abscheidung aus der Mutterlauge konnte noch durch erneuten Zusatz von Alkohol bewirkt werden. Daß die Ausbeute an unverändertem Silbersalz etwas hinter der zu erwartenden zurückgeblieben war, dürfte seinen Grund darin finden, daß bereits während des Einengens der wässerigen Lösung (200 ccm) eine teilweise Zersetzung des Silbersalzes des Asparagins (Schwarzfärbung und Silber-spiegelbildung) stattgefunden hatte.

Jedenfalls besagt auch dieser Versuch, daß beim Erhitzen von dl-Asparaginsilber und Jodäthyl der allergrößte Teil des Silbersalzes unverändert bleibt.

Einwirkung von Jodäthyl auf l-Prolinsilber.

Der Versuch, Prolin mit Jodäthyl zu verestern, wurde unter den gleichen Bedingungen ausgeführt, wie sie oben geschildert worden sind. 0,62 g feingepulverten Silbersalzes des l-Prolins wurden mit 3 ccm Jodäthyl 2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die Verarbeitung, die, ähnlich wie oben erwähnt, vorgenommen wurde, ergab auch hier ein negatives Resultat.

Das zu diesem Versuche benutzte

Silbersalz des l-Prolins

war, wie folgt, dargestellt worden:

2 g l-Prolin wurden in der 25fachen Menge heißen Wassers gelöst, mit einem Überschuß von frisch bereitetem, feuchtem Silberoxyd versetzt und 1 Minute erhitzt. Dann wurde noch heiß abfiltriert. Das Filtrat war bereits bräunlich gefärbt. Zur Abscheidung des Silbersalzes fügten wir 200 ccm absoluten Alkohols hinzu, saugten nach kurzer Zeit ab und trockneten das

Salz im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure.
Ausbeute 1,1 g reinen Silbersalzes.

0,1079 g Substanz, exsikkatortrocken, ergaben 0,0525 g Ag.

Berechnet für $C_5H_8O_2NAg$:

$$Ag = 48,65\%$$

Gefunden:

$$48,66\%$$

Wird das Silbersalz des l-Prolins im Kapillarrohr erhitzt, so findet bei 145° Aufschäumen statt, nachdem bereits vorher Dunkelfärbung eingetreten ist. Bei weiterem Erhitzen tritt bei ca. 250° deutliches Schmelzen auf, nachdem sich die Masse vorher hellgrau gefärbt hat. Das Prolinsilber ist sehr unbeständig. Es färbt sich leicht dunkel. Bereits beim Erwärmen mit Wasser findet starke Dunkelfärbung statt. Das Produkt löst sich dann in heißem Wasser nicht mehr vollständig. Das Prolinsilber löst sich nicht in Alkohol. Auch beim Aufbewahren des Silbersalzes im trockenen Zustande tritt Geruch nach Pyrrolidin auf und ebenso beim Veraschen sowie auch beim Erhitzen des Silbersalzes mit Wasser.