

Weiterer Beitrag zur Kenntnis der Glutaminsäure und der Pyrrolidoncarbonsäure.

III. Mitteilung.

Quecksilbersalze, Pyrrolidonylchlorid und Pyrrolidonylamid.

Von

Emil Abderhalden und Karl Kautzsch.

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

(Der Redaktion zugegangen am 1. April 1912.)

I.

Wir haben unsere Bemühungen, Methoden ausfindig zu machen, um Monoaminosäuren möglichst quantitativ abzuscheiden, fortgesetzt und zunächst versucht, für die Glutamin- und Pyrrolidoncarbonsäure Derivate ausfindig zu machen, die durch ihre Schwerlöslichkeit ausgezeichnet sind. Im Verlaufe dieser Untersuchungen haben wir immer wieder die Erfahrung gemacht, daß die reinen Aminosäuren für sich untersucht ein ganz anderes Verhalten zeigen, als wenn sie in Gemischen vorhanden sind. Hat man glücklich ein Derivat gefunden, das eine Abscheidung einer bestimmten Aminosäure gestattet, dann versagt die Methode meist völlig, wenn man versucht, die betreffende Aminosäure aus einem Gemisch von Eiweißabbauprodukten zu isolieren. Entweder fällt die Aminosäure nur unvollständig, oder sie reißt an und für sich leichter lösliche Derivate anderer Aminosäuren mit. Bei dem Versuche, ein solches Gemisch zu trennen, treten dann große Verluste ein. Es sei im Folgenden über die durch ihre verschiedene Löslichkeit ausgezeichneten Quecksilbersalze der Glutamin- und Pyrrolidoncarbonsäure berichtet. Ferner seien einige Proben, die wir ausgeführt haben, mitgeteilt.

In wässriger Lösung gibt weder die Glutaminsäure noch die Pyrrolidoncarbonsäure mit wässriger Platinchlorid-chlorwasserstoffsäure, mit Lugolscher Lösung, mit Brühls Reagens.

mit molybdänsaurem Ammon, weder auf Zusatz von Ammoniak noch auf Zugabe von Salpetersäure oder mit konzentrierter Uranacetatlösung eine Fällung. Mit Kupferoxydammoniaklösung erhielten wir mit der Lösung der Pyrrolidoncarbonsäure zuerst Lösung, auf weitere Zugabe eine voluminöse Fällung und schließlich eine tiefblaue Lösung. Die Glutaminsäure ergibt diese Erscheinung nicht. Dagegen liefert ihre Lösung mit Mercuronitrat- und ferner besonders mit Mercurinitratlösung eine Abscheidung, sofern die Lösungen nicht zu verdünnt sind. Eine besonders reichliche weiße Fällung erhielten wir auf Zusatz von Mercuriacetatlösung. Die Pyrrolidoncarbonsäurelösung ergibt keine Fällung. Da man die Fällung des Quecksilbersalzes der Glutaminsäure auch in Lösungen erhält, die daneben Pyrrolidoncarbonsäure enthalten, so dürfte die Trennung über die Mercurisalze durch Versetzen der Lösungen mit Mercuriacetat in gewissen Fällen gute Dienste leisten.

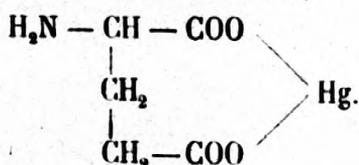
Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenholzspan wird durch die Dämpfe der Pyrrolidoncarbonsäure, ebenso wie durch die der Glutaminsäure braunrot gefärbt.

Die Pyrrolidoncarbonsäure gibt bei der Einwirkung von salpetriger Säure (nach van Slyke untersucht), wie zu erwarten war, keinen Stickstoff ab.

Zur näheren Untersuchung der Quecksilbersalze der Glutaminsäure und der Pyrrolidoncarbonsäure stellten wir diese Salze mittels Quecksilberacetatlösung in reinem Zustande dar.

Glutaminsaures Mercurisalz.

(zweibasisches Salz).



(Molekulargew. = 345).

2 g Glutaminsäure wurden in 100 g Wasser gelöst und mit der für 1 Mol. Mercurisalz berechneten Menge Mercuriacetatlösung, 4,5 g Acetat in 50 g warmen Wassers gelöst, versetzt. Es entstand sogleich ein weißer krystallinischer Niederschlag in Form eines schweren, sandigen Krystallpulvers. Nach

Erkalten wurde abgesaugt und der Niederschlag mit Wasser und dann mit Alkohol ausgewaschen. Die Menge des erhaltenen Salzes betrug nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure und Kalk 4,6 g = 98,1% der Theorie.

0,2194 g Substanz, im Exsikkator getrocknet, ergaben 0,1420 g CO₂ und 0,0427 g H₂O.

0,5126 g Substanz brauchten bei der Kjeldahl-Bestimmung 14,85 ccm ⁿ/₁₀-H₂SO₄.

Berechnet für C₅H₇O₄NHg (Molekulargew. = 345):

C = 17,40%, H = 2,03%, N = 4,06%

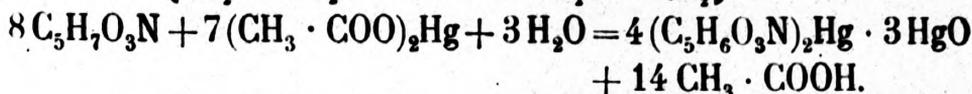
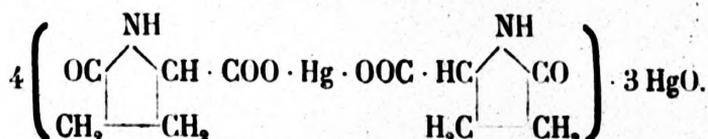
Gefunden: 17,64%, 2,14%, 4,06%.

Das Salz zersetzt sich bereits gegen 120° unter Graufärbung. Das getrocknete Salz läßt sich auch mit heißem Wasser nicht völlig in Lösung bringen. Wurde die im Exsikkator getrocknete Substanz mit Wasser 8 Stunden auf der Maschine bei ca. 22—23° geschüttelt, so ergaben 4,9743 g des Filtrates nach dem Verdunsten im Vakuumexsikkator 0,0011 g Rückstand. Demnach lösen unter den genannten Bedingungen 100 g Wasser 0,0221 g Substanz.

Wird das im Exsikkator getrocknete glutaminsaure Mercurisalz im Kapillarrohr erhitzt, so findet bei 208—209° unter Schwarzfärbung und Aufschäumen starke Zersetzung statt. Wahrscheinlich findet vorher Übergang in Pyrrolidoncarbonsäure statt (vgl. S. 337).

Pyrrolidoncarbonsaures Mercurisalz.

Einwirkung von Mercuriacetat auf Pyrrolidoncarbonsäure.



2 g Pyrrolidoncarbonsäure wurden in 100 ccm warmen Alkohols gelöst und mit einer verdünnten, alkoholischen Mercuriacetatlösung versetzt. Es entstand eine weiße Fällung. Nach erfolgtem Erkalten wurde abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen. Das erhaltene Salz hatte ein gipsartiges Aussehen.

Es wurde im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1388 g Substanz, exsikkatortrocken, gaben 0,0980 g CO₂ und 0,0248 g H₂O.

0,2688 g Substanz erforderten bei der Kjeldahl-Bestimmung 8,1 ccm ⁿ/₁₀-H₂SO₄.

0,1628 g Substanz lieferten 0,1065 g HgS. Zur Quecksilberbestimmung wurde das Salz mit heißer verdünnter Salzsäure in Lösung gebracht und dann durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Quecksilbersulfid wurde auf dem Filter bei ca. 110° getrocknet.

Berechnet für das	Berechnet für	Gefunden:
normale Mercurisalz der	4 (C ₅ H ₆ O ₃ N) ₂ Hg · 3 HgO	
Pyrrolidoncarbonsäure:	Molekulargew. 2472,5:	

(C₅H₆O₃N)₂ · Hg)

C	26,32 ^o / _o	19,41 ^o / _o	19,24 ^o / _o
H	2,63 ^o / _o	1,96 ^o / _o	1,98 ^o / _o
N	6,14 ^o / _o	4,53 ^o / _o	4,22 ^o / _o
Hg	43,86 ^o / _o	56,62 ^o / _o	56,39 ^o / _o .

Daß das Quecksilber aus der Verbindung durch Schwefelwasserstoff abgespalten wird, spricht dafür, daß keine feste, metallorganische Quecksilberverbindung vorliegt. Bei der Zerlegung mit Schwefelwasserstoff wurde aus dem erhaltenen Salz Pyrrolidoncarbonsäure in Freiheit gesetzt, deren Menge unter Berücksichtigung der unvermeidlichen Verluste gut mit derjenigen Quantität Pyrrolidoncarbonsäure übereinstimmte, die sich für die oben angegebene Formel, 4 (C₅H₆O₃N)₂Hg · 3 HgO, berechnet.

0,2365 g Substanz wurden in Wasser aufgenommen und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das Filtrat wurde eingedunstet und die dabei erhaltenen farblosen Krystalle mit einigen Tropfen Alkohol gewaschen und dann getrocknet. Die so gewonnene Menge an Pyrrolidoncarbonsäure (Schmelzpunkt ca. 182°) betrug 0,07 g, während sich theoretisch unter Zugrundelegung von 4 (C₅H₆O₃N)₂Hg · 3 HgO 0,098 g berechnet.

Das Salz läßt sich mit Wasser nicht völlig in Lösung bringen. Wurde das Produkt mit etwas Wasser mehrere Stunden im Brutschrank unter wiederholtem Umschütteln belassen, so ent-

hielten 4,4471 g des Filtrates 0,0273 g Substanz. 100 g Wasser lösen also unter den angegebenen Bedingungen 0,62 g Substanz. Wurde eine überschüssige Menge Salz mit Wasser 8 Stunden auf der Maschine bei ca. 22—23° geschüttelt, so ergaben 8,5721 g Filtrat nach dem Eindunsten im Vakuumexsikkator 0,0159 g Substanz; demnach lösen unter diesen Bedingungen 100 g Wasser 0,186 g Substanz.

Das im Exsikkator getrocknete Mercurisalz zersetzt sich wie das Mercurisalz der d-Glutaminsäure bei 207—208° unter Aufschäumen und Schwärzung, nachdem bei 203° Bräunung eingetreten ist.

Einwirkung von Mercuronitrat auf Pyrrolidoncarbonsäure und auf Glutaminsäure.

Pyrrolidoncarbonsäure wurde in alkoholischer Lösung mit der für 1 Mol. berechneten Menge Mercuronitrat in wässriger Lösung versetzt, worauf zunächst eine geringe weiße Abscheidung eintrat, die durch Zugabe von Alkohol stark vermehrt wurde. Das abgesaugte Salz zeigte bereits eine Mißfarbe (Stich ins Gelbgrünliche). Beim Versuch, das getrocknete Salz mit heißem Wasser in Lösung zu bringen, hinterblieb ein dunkelgefärbtes Produkt. Jedenfalls hatte auch hierbei die Bildung einer Quecksilberoxyd-Doppelverbindung stattgefunden.

Ähnlich scheint auch die Glutaminsäure bei Einwirkung von Mercuronitrat Komplikationen zu geben. Beim Zusammenbringen der warmen, wässrigen Lösungen genannter Substanzen erhielten wir alsbald einen weißen Niederschlag. Er vermehrte sich auf Zugabe von absolutem Alkohol beträchtlich. Es entstand eine weiße, milchige Fällung (von der nur außerordentlich langsam abgesaugt werden konnte) und außerdem zeigte sich ein etwas graugefärbter Bodensatz.

II.

Zur Kenntnis des Pyrrolidoncarbonsäurechlorids und Pyrrolidonylamids.

Wir haben versucht, Glutamin durch Amidierung von Pyrrolidoncarbonsäurechlorid und Aufspaltung des gebildeten Pyrrolidonylamids darzustellen. Da die Pyrrolidoncarbonsäure

relativ leicht in Glutaminsäure überführbar ist,¹⁾ war die Möglichkeit gegeben, daß unter geeigneten Bedingungen auch das Amid unter Erhaltung der Amidgruppe aufgespalten werden kann. Leider zeigte die praktische Erfahrung, daß diese leichter abgespalten wird, als der Ring sich öffnet.²⁾

Darstellung des Pyrrolidonylamids.

Das Pyrrolidonylamid (Pyrroglutaminsäureamid) wurde zuerst von Menozzi und Appiani³⁾ dargestellt. Die l-Form, $C_5H_8O_2N_2 + H_2O$, bildet sich nach diesen Forschern aus dem l-Glutaminsäureester durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak und ferner beim Erhitzen von glutaminsaurem Ammoniumsalz (Salz der d-Glutaminsäure) auf 150° neben Pyrrolidoncarbonsäure. Die d-Modifikation, $C_5H_8O_2N_2 + H_2O$, wurde durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf d-Glutaminsäureester erhalten. Das Produkt schmolz bei 165°. Das inaktive Pyrrolidonylamid (Glutimid) wurde außer durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf dl-Pyrrolidoncarbonsäureester in der Kälte, auch durch Zusammenbringen von äquivalenten Mengen des l- und d-Pyrrolidonylamids gewonnen. Kürzlich stellten Emil Fischer und Reginald Boehner⁴⁾ die l-Form des Pyrrolidoncarbonsäureamids durch Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf den l-Pyrrolidoncarbonsäureäthylester im geschlossenen Rohr bei gewöhnlicher Temperatur dar. Das Produkt schmolz bei 165° und zeigte somit denselben

¹⁾ Vgl. A. Menozzi und G. Appiani, *Sopra alcuni derivati dell'acido glutammico, acidi piroglutammici e piroglutammidi*. *Gazzetta chimica italiana*, Bd. 24, I, S. 370 (1894). — Emil Abderhalden und Karl Kautzsch, *Zur Kenntnis der Glutaminsäure und der Pyrrolidoncarbonsäure*. *Diese Zeitschrift*, 64. Bd., S. 447 (1910). *Ibid.* 68. Bd., S. 487 (1910).

²⁾ Dieser Befund über die leichte Abspaltbarkeit der Amidogruppe unter Bewahrung des Ringschlusses steht in Einklang mit der Beobachtung (Menozzi und Appiani), nach der z. B. das d-Pyrrolidoncarbonsäureamid bereits beim Erwärmen mit $\frac{1}{2}$ -Mol. Baryt in die Pyrrolidoncarbonsäure übergeführt wird.

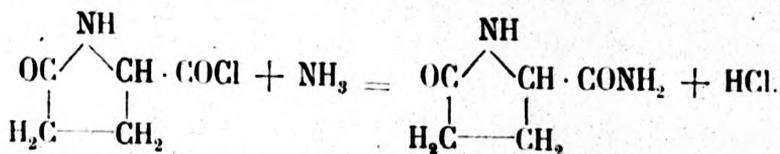
³⁾ A. Menozzi und G. Appiani, *l. c.* *Gazzetta chimica italiana*, 24. Bd., I, S. 382.

⁴⁾ Emil Fischer und Reginald Boehner, *Verwandlung der Glutaminsäure bzw. Pyrrolidoncarbonsäure in Prolin*. *Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft*, 44. Bd., S. 1332 (1911).

Schmelzpunkt, den Menozzi und Appiani für die l- und d-Form angeben. Für das inaktive Amid wurde der Schmelzpunkt bei 214° beobachtet.

Wir stellten das Pyrrolidonylamid auch in der von Menozzi und Appiani angegebenen Weise aus dem Ammonsalz der d-Glutaminsäure dar. Wir erhielten dabei jedoch als schwer lösliches Produkt die inaktive Form des Pyrrolidoncarbonsäureamids. Es war somit Racemisierung eingetreten — ein Befund, der keinesfalls befremden darf, da die Darstellung des Amids bei Gegenwart von Ammoniak — bei genannter Darstellungsweise entwickelt sich bei 115° Ammoniak — und bei höherer Temperatur (150°) vorgenommen wird. Die Ausbeute an reiner Substanz war, wie zu erwarten war, nur eine sehr geringe, da außerdem noch Pyrrolidoncarbonsäure entsteht.

Wir haben ferner Pyrrolidonylamid, wie schon eingangs erwähnt, durch Amidierung des Chlorids der Pyrrolidoncarbonsäure gewonnen. Dieser Weg ergab gute Resultate.



Die Darstellung des Pyrrolidoncarbonsäurechlorids erfolgte in der von Emil Abderhalden und Akikazu Suwa¹⁾ beschriebenen Weise mittels Thionylchlorids, nur wurde das Reaktionsprodukt nach erfolgter Einwirkung des Thionylchlorids auf die Pyrrolidoncarbonsäure nicht eingedampft, sondern das entstandene Chlorid aus der Lösung auskristallisiert. Wir arbeiteten mit inaktivem Material und verfahren, wie folgt:

Pyrrolidoncarbonsäure (10 g) wird in feinpulverisiertem Zustande in kleinen Portionen in die 6- bis 7fache Menge Thionylchlorids eingetragen. Es wird tüchtig geschüttelt und unter Ausschluß jeder Feuchtigkeit 20 Minuten lang auf 50 bis 60° erwärmt. Dabei geht der allergrößte Teil in Lösung. Nun wird schnell — z. B. auf vorgewärmtem Trichter im Exsikkator —

¹⁾ Emil Abderhalden und Akikazu Suwa, Synthese von Polypeptiden. Derivate der Pyrrolidoncarbonsäure. Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft, 43. Bd., S. 2151 (1910).

in der Wärme abfiltriert und mit etwas warmem Thionylchlorid nachgewaschen.¹⁾ Das Filtrat ergibt beim Erkalten alsbald reichliche Krystallabscheidung. Sie wird durch vorsichtiges Eindunsten im Vakuumexsikkator noch erhöht. Es wird abgesaugt und das gelblich gefärbte Produkt mit trockenem Chloroform gewaschen. Ist die Substanz noch etwas gefärbt, so wird sie beim Trocknen im Vakuumexsikkator bald weiß.

Das Pyrrolidonylchlorid bildet in reinem Zustande farblose Krystalle. Es ist beim kurzen Verweilen an der Luft verhältnismäßig beständig. Es löst sich nicht in Petroläther, dagegen ist es in Chloroform etwas löslich.

Verhalten des Pyrrolidonylchlorids gegen Wasser: 3 g Pyrrolidonylchlorid wurden vorsichtig unter Eissalzkühlung mit 10 g Wasser versetzt. Es resultierte dabei in reichlicher Menge eine feste Substanz. Sie wurde aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Aus der Lösung schied sich Pyrrolidoncarbonsäure in farblosen Krystallen ab. Sie schmolz, wie reine Pyrrolidoncarbonsäure, bei 182—183°. Derselbe Schmelzpunkt zeigte sich auch bei einer Mischprobe. Das Produkt stimmte ferner in seinen übrigen Eigenschaften, wie den Löslichkeitsverhältnissen und dem Geschmack, mit denen der Pyrrolidoncarbonsäure überein. Aus dem Filtrat der obigen Substanz konnte nach dem Entfärben mit Tierkohle und Einengen etwas Glutaminsäurechlorhydrat in farblosen Krystallen abgeschieden werden. Die Zersetzung des Chlorids mit Wasser hatte also zum großen Teile Pyrrolidoncarbonsäure geliefert.

A. Darstellung des Pyrrolidonylamids aus Pyrrolidonylchlorid.

Die Überführung des Pyrrolidonylchlorids in das entsprechende Amid gelingt gut durch Einwirkenlassen von Ammoniak auf das in einem indifferenten Mittel suspendierte Chlorid. 5 g Chlorid wurden in ca. der zehnfachen Menge Chloroform aufgenommen bzw. suspendiert. Unter Kühlung wurde trockenes

¹⁾ Hat man weniger Thionylchlorid genommen, als oben angegeben ist, so erstarrt bereits ein beträchtlicher Teil des Pyrrolidonylchlorids während des Filtrierens auf dem Filter.

Ammoniakgas eingeleitet und dann das hellgefärbte Reaktionsprodukt abgesaugt. Da es in Äthylalkohol, in Methylalkohol und in Wasser, wie auch das bei der Reaktion entstehende Chlorammonium löslich ist, so ließ es sich nicht durch einfache Extraktion oder durch Umlösen mittels dieser Lösungsmittel frei von anorganischer Substanz gewinnen. Vielmehr mußte zur Entfernung des Halogens Silbersulfat angewandt werden. Wir lösten die Substanz in ca. 50 ccm Wasser, schüttelten auf der Maschine mit überschüssigem Silbersulfat, filtrierten, leiteten in das Filtrat Schwefelwasserstoff ein, filtrierten vom gebildeten Silbersulfid ab, engten zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs etwas ein, entfernten dann die vorhandene Schwefelsäure quantitativ mittels Barythydrats und engten die Lösung schließlich unter stark vermindertem Drucke bei niederer Temperatur ein. Es hinterblieb ein weißer krystallinischer Rückstand von fast reinem Pyrrolidonylamid. Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wird ein Produkt, das bei 217—218° (korr. 220—221°) unter Bräunung schmilzt, erhalten.

0,1303 g Substanz, bei 90° getrocknet, brauchten 20,61 ccm $n_{10}^2\text{-H}_2\text{SO}_4$.

Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$: 21,87% N.

Gefunden: 22,12% N.

Das inaktive Pyrrolidonylamid löst sich spielend in Wasser, leicht in Methylalkohol, nur schwer in absolutem Alkohol und gar nicht in Benzol, in Chloroform und in Petroläther. Es scheidet sich aus der heißen alkoholischen Lösung in leichten, farblosen, verfilzten Nadelchen ab. In wässriger Lösung fällt es im Gegensatz zu dem Glutamin nicht mit Quecksilbernitratlösung. Das Pyrrolidonylamid gibt intensive violette Biuretreaktion¹⁾ (die jedoch — jedenfalls infolge der verseifenden Einwirkung des Alkalis — bald verschwindet).

B. Darstellung des Pyrrolidonylamids aus dem Ammoniumsalz der d-Glutaminsäure.

Das Ammoniumsalz der Glutaminsäure bereiteten wir durch Lösen von Glutaminsäure in wenig wässriger Ammoniakflüssig-

¹⁾ Glutamin gibt ebenfalls violette Biureprobe.

keit und Fällern mit absolutem Alkohol. Das Salz schied sich dabei zunächst als ölige Schicht ab. Beim Kühlen mit Eismischung erhielten wir farblose Krystalle. Die Ausbeute ist quantitativ. Im Kapillarrohr erhitzt, zeigt die Substanz bei 110—115° starkes Sintern (Entweichen von 1 Mol. NH_3), bei ca. 177° findet dann bei langsamem Erhitzen Schmelzen unter Aufschäumen statt.

Zur Überführung des Ammonsalzes in das Amid wurde die Substanz 2¹/₂ Stunden lang im Ölbad auf 145—154° (Thermometer in der geschmolzenen Substanz) erhitzt. Dann lösten wir die Schmelze in der 6fachen Menge heißen absoluten Alkohols, entfärbten mit Tierkohle und engten das Filtrat im Vakuumexsikkator ein. Es schieden sich farblose Krystalle in warzenartigen Aggregaten ab. Die so erhaltene Substanz zeigte einen sehr unscharfen Schmelzpunkt. Erst nach wiederholtem Umkrystallisieren erhielten wir reines inaktives Pyrrolidonylamid. Es schmolz bei 216—217° und ergab denselben Schmelzpunkt auch bei einer Mischprobe, zu der das oben beschriebene aus Pyrrolidonylchlorid dargestellte Präparat benutzt wurde. Die Ausbeute war gering.

Aufspaltungsversuch des Pyrrolidonylamids mit Salzsäure.

a) Im Brutschrank:

0,4 g Amid wurden in 5 g Wasser gelöst und nach Zugabe von 1 Molekül n /₁-Salzsäure = 3,15 ccm 5 Stunden im Brutschrank belassen. Dann wurde mit der berechneten Menge n -Natronlauge neutralisiert und die Lösung eingedunstet. Der weiße krystallinische Rückstand wurde zur Trennung vom Kochsalz mit absolutem Alkohol ausgekocht. Es wurden 2 Krystallfraktionen erhalten. Die eine (0,1 g) stellte ein farbloses Produkt dar, dessen Schmelzpunkt 182—183,5° auf inaktive Pyrrolidoncarbonsäure¹⁾ deutet. Die andere Fraktion bestand aus leichten, verfilzten, farblosen Nadelchen, wie sie für das inaktive Pyrrolidonylamid charakteristisch sind. Ihre Menge betrug 0,2 g.

¹⁾ Reine inaktive Pyrrolidoncarbonsäure schmilzt bei 182—183°. Das isolierte Produkt gab keine Biuretreaktion.

Sie zeigten den richtigen Schmelzpunkt des Amids, 216—217° (bei langsamem Erhitzen) unter Bräunung. Sie lösten sich ebenfalls sehr leicht in Wasser und leicht in Methylalkohol.

b) Bei gewöhnlicher Temperatur:

0,3 g Pyrrolidonylamid wurden in 5 g Wasser gelöst und zunächst mit 1,3 ccm $n/1$ -Salzsäure versetzt. Nach 12 stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur fügten wir den Rest des einen Moleküls Salzsäure, 1,2 ccm, hinzu und ließen wieder 12 Stunden in der Kälte stehen. Hierauf wurde mit 2,5 ccm $n/1$ -Natronlauge neutralisiert und eingedunstet. Der Rückstand wurde mit absolutem Alkohol ausgekocht. Beim Einengen der alkoholischen Lösung erhielten wir zunächst 0,17 g Substanz in farblosen, voluminösen Krystallen. Sie verhielten sich wie das Ausgangsmaterial, Fp. 218° (korr. gegen 221°) unter Bräunung, schwer löslich in absolutem Alkohol, unschwer löslich in Methylalkohol und leicht löslich in Wasser. Das Präparat gab violette Biuretreaktion. Durch Einengen der alkoholischen Mutterlauge konnten wir noch etwa 0,05 g Pyrrolidonylamid (mit etwas unscharfem Schmelzpunkt) gewinnen.

Aufspaltungsversuch mittels Ammoniaks.

0,3 g Pyrrolidonylamid wurden in 5 g Wasser gelöst und mit einigen Tropfen Ammoniak, bis deutlicher Geruch darnach auftrat, versetzt. Diese Lösung wurde fast 1 Tag bei gewöhnlicher Temperatur und 28 Stunden im Brutschrank aufbewahrt. Die dann noch deutlich nach Ammoniak riechende Flüssigkeit wurde stark eingengt. Wir erhielten 0,2 g farbloser Krystalle. Sie erwiesen sich als unverändertes Pyrrolidonylamid.