

Zur Kenntnis der Glutaminsäure und der Pyrrolidon-carbonsäure.

Von

Emil Abderhalden und Karl Kautzsch.

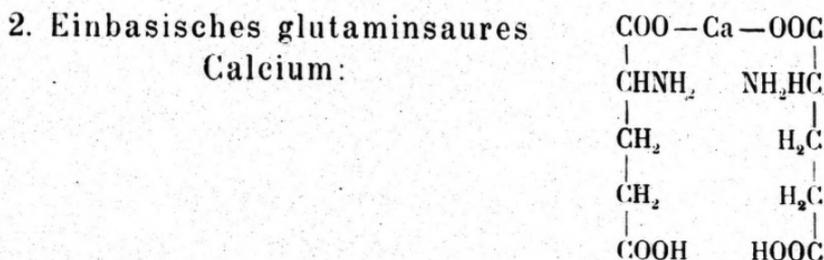
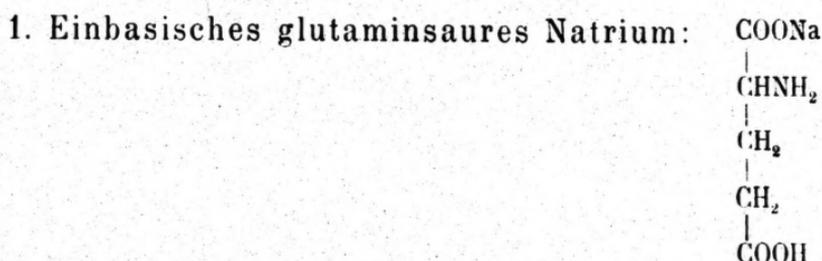
(Aus dem physiologischen Institute der tierärztlichen Hochschule in Berlin.)

(Der Redaktion zugegangen am 22. Januar 1910.)

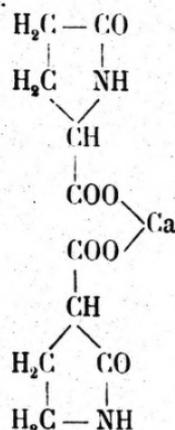
Für den Aufbau des Chlorophylls im Pflanzenreiche und des Hämatins im Tierreiche dürfte, wie wiederholt vermutet worden ist, die Glutaminsäure resp. deren Umwandlungsprodukt, die Pyrrolidoncarbonsäure, als eine der Grundsubstanzen in Betracht kommen. Der auffallend hohe Gehalt mancher Pflanzen-eiweißstoffe an Glutaminsäure ist jedenfalls nicht ohne Bedeutung. Es schien uns lohnend, die Frage nach der Hämoglobin- resp. der Hämatinbildung im tierischen Organismus von diesem Gesichtspunkte aus erneut in Angriff zu nehmen. Als Vorstudium zu dieser Arbeit haben wir eine Anzahl von Salzen der Glutaminsäure dargestellt und von diesen das Calciumsalz durch Erhitzen in das pyrrolidoncarbonsaure Salz übergeführt. Hierbei machten wir die Beobachtung, daß der gebildete Ring mit Säure oder Alkali leicht aufspaltbar ist. Dieser Befund ergibt die Möglichkeit, daß im Eiweißmolekül Pyrrolidoncarbonsäure vorkommt. Bei der Hydrolyse der Proteine mit Säuren oder Alkalien entgeht sie natürlich der Beobachtung, weil aus ihr unter diesen Bedingungen Glutaminsäure entstehen kann. Es wird unsere Aufgabe sein, zu verfolgen, ob beim fermentativen Abbau von Eiweißstoffen ausschließlich Glutaminsäure auftritt, oder ob neben dieser Aminosäure auch Pyrrolidoncarbonsäure vorkommt. Selbstverständlich ist auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß die Glutaminsäure überhaupt ein sekundäres Spaltungsprodukt darstellt. Fußend auf unseren Erfahrungen.

werden wir bei der Aufarbeitung eines Verdauungsgemisches alle Bedingungen zu vermeiden haben, welche zu einer Aufspaltung des Pyrrolidonringes führen könnten. Es sind im hiesigen Institut auch Versuche im Gange, Polypeptide aufzubauen, an deren Zusammensetzung Pyrrolidoncarbonsäure beteiligt ist. Die Eigenschaften derartiger Verbindungen sollen uns einen Anhaltspunkt für die Aufarbeitung der bei der partiellen Hydrolyse von an Glutaminsäure reichen Proteinen entstehenden Spaltprodukte geben.

Wir haben folgende Salze dargestellt:



Dieses Salz wurde durch Erhitzen auf 180° unter Verlust von 2 Mol. Wasser in das pyrrolidoncarbonsaure Calcium übergeführt:

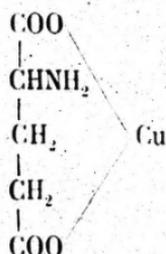


Daß in der Tat Pyrrolidoncarbonsäure entstanden war, wurde durch deren Darstellung bewiesen. Wird das gebildete pyrrolidoncarbonsaure Calcium mit überschüssiger Salzsäure

versetzt, das Gemisch eingedampft und die freie Säure vom entstandenen Chlorcalcium getrennt, dann erhält man Glutaminsäure resp. deren salzsaures Salz. Wird dagegen die berechnete Menge Salzsäure genommen, dann gewinnt man die Pyrrolidoncarbonsäure.

3. Einbasisches glutaminsaures Baryum.

4. Zweibasisches glutaminsaures Kupfer:



Ferner haben wir noch das Kalium- und das Bleisalz dargestellt. Versuche, ein Eisensalz zu gewinnen, schlugen fehl.

Zum Vergleiche gewannen wir ferner das einbasische Calcium- und das zweibasische Kupfersalz der Asparaginsäure.

Glutaminsäure Salze sind in der Literatur wiederholt beschrieben worden. So hat Scheibler¹⁾ ein zweibasisches Calciumsalz beschrieben (Analysen fehlen), ferner führt Habermann²⁾ ein Calciumsalz von der Formel $\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_4\text{Ca}$ an, das er durch Einwirkung von Calciumcarbonat auf die siedende Lösung der Säure gewonnen hat. Habermann hat ferner das einbasische Natriumsalz, das zweibasische Silber-, Baryum- und Ammoniumsalz, $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_4(\text{NH}_4)_2$, dargestellt. Letzteres geht nach Habermanns Angaben beim Erhitzen auf $110\text{--}115^\circ$ in das einbasische Salz über. Auch Ritthausen³⁾ macht Angaben über Salze der Glutaminsäure. Ein Kupfersalz der Glutaminsäure wurde u. a. von Hofmeister⁴⁾ beschrieben.

¹⁾ C. Scheibler, Untersuchungen über die Glutaminsäure, Ber. der Deutsch. chem. Gesellsch., Bd. XVII, S. 1728 (1884).

²⁾ J. Habermann, Zur Kenntnis der Glutaminsäure, Liebigs Annalen, Bd. CLXXIX, S. 248 (1875).

³⁾ Ritthausen, Asparaginsäure und Glutaminsäure, Zersetzungsprodukte des Legumins und Conglutins beim Kochen mit Schwefelsäure, Journ. f. prakt. Chemie, Bd. CVII (1869), S. 218.

⁴⁾ Franz Hofmeister, Beiträge zur Kenntnis der Amidosäuren, Liebigs Annalen, Bd. CLXXXIX, S. 22 (1877).

Experimenteller Teil.

Die zu den folgenden Untersuchungen verwendete Glutaminsäure war in gewohnter Weise aus Kleber dargestellt worden.

Wir beobachteten wiederholt, daß der Schmelzpunkt des reinen Glutaminsäurechlorhydrates etwas höher liegt, als bisher in der Literatur angegeben worden ist (F. ca. 193°). Das reine Präparat schmilzt bei ca. 202° mit Zersetzung; etwa 5° vorher tritt Erweichung ein. Bei schnellerem Erhitzen schmilzt die Substanz bei ca. 210°. Die Bestimmung der spezifischen Drehung ergab für $[\alpha]_D^{20} = + 25,0^\circ$; auf die freie Glutaminsäure umgerechnet, ergibt sich daraus: $[\alpha]_D^{20} = + 31,2^\circ$.

Auch für den Schmelzpunkt der freien Glutaminsäure ist gegenüber den früheren Angaben eine kleine Korrektur vorzunehmen. Sie schmolz bei 221—222° unter Aufschäumen (korr. 224—225°), nachdem einige Grade vorher Erweichung eingetreten war.

1. Einbasisches glutaminsaures Natrium $C_5H_8O_4NNa$.

5 g Glutaminsäure wurden mit 6,80 ccm 5×n-NaOH (= 1 Mol.) auf dem Wasserbad erwärmt, wobei Lösung eintrat. Nach Zusatz einiger Kubikzentimeter Alkohol fand Ölabscheidung statt. Nach Eintragen der Flüssigkeit in 50 ccm Methylalkohol entstand eine weiße, halbfeste Fällung, die beim Belassen im Vakuum-Exsikkator bald fest wurde. Durch Lösen in Wasser und etwas Methylalkohol und darauffolgendes Eintragen in das halbe Volumen Methylalkohol wurde das Salz umgelöst.

Die Substanz erwies sich als sehr hygroskopisch. Nach über 2 wöchentlichem Belassen im Exsikkator über Schwefelsäure war sie noch nicht zur Gewichtskonstanz gebracht. Sie enthielt noch 2,0% Krystallflüssigkeit, die sie beim Trocknen bei 100° bald verlor.

0,3275 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0,1362 g Na_2SO_4 .

Berechnet für $C_5H_8O_4NNa$:

Na = 13,61%

Gefunden:

13,47%

Beim Erhitzen auf 160—170° ging das Salz in eine braune, glasige Masse über;

0,3324 g Substanz, bei 100° getrocknet, verloren 0,0368 g, d. i. 11,0%

Der sich beim Übergang von glutaminsaurem Natrium in das pyrrolidoncarbonsaure Salz berechnende Wasserverlust beträgt 11,7%

Das glutaminsaure Natrium krystallisiert aus einem Gemisch von Methylalkohol und Wasser in kleinen tafelförmigen Krystallen. Sie sind nur sehr schwer löslich in Alkohol, dagegen spielend löslich in Wasser.

Ein Versuch, durch Einwirkung von 2 Molekülen Natronlauge zum normalen glutaminsauren Dinatriumsalz zu gelangen, lieferte keine feste Abscheidung.

2. Einbasisches glutaminsaures Calcium $(C_5H_8O_4N)_2Ca$. Darstellung:

a) Mit $CaCO_3$: 7,35 g Glutaminsäure, in heißem Wasser gelöst, wurden mit mehr als der für $\frac{1}{2}$ Mol. berechneten Menge $CaCO_3$ in der Hitze versetzt. Vom überschüssigen Carbonat wurde abfiltriert und die Lösung in etwa das 3fache Volumen Methylalkohol eingetragen, wobei eine schöne weiße Fällung entstand. Die Substanz wurde bei 100° getrocknet. Ausbeute 8 g.

b) Mit $Ca(OH)_2$: Glutaminsäure, in heißem Wasser gelöst, wurde mit 1 Molekül Kalk unter Erwärmen vermischt. Es zeigte sich, daß auch hierbei nur die für $\frac{1}{2}$ Molekül Kalk berechnete Menge in Reaktion getreten war. Ein Anteil des überschüssigen Kalkes war direkt ungelöst geblieben. Das Filtrat gab mit zirka dem doppelten Volumen 95%igen Alkohols eine weiße Fällung. Aus der wässrigen Lösung derselben konnte durch Einleiten von CO_2 in der Hitze noch der weitere Anteil des Calciumcarbonats abgeschieden werden. Das Filtrat gab dann mit Methylalkohol eine weiße, sich leicht zusammenballende Fällung des einbasischen Calciumsalzes.

Das Salz ließ sich nur langsam bei 100° bis zur Konstanz trocknen.

0,2608 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben, mit Schwefelsäure abgeraucht, 0,1062 g $CaSO_4$.

0,2098 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 15,3 ccm N bei 15° u. 758 mm.

Berechnet für $(C_5H_8O_4N)_2Ca$:	Gefunden:
Ca = 12,04%	11,98%
N = 8,43%	8,52%

0,3562 g Substanz, 20 Tage an der Luft belassen, verloren beim Trocknen bei 100° 0,052 g.

Berechnet für $(C_5H_8O_4N)_2Ca \cdot 3H_2O$:	Gefunden:
$3H_2O = 14,60\%$	14,82%

Das Calciumsalz konnte selbst beim langsamen Abdunsten der wässerigen Lösung im Vakuum-Exsikkator nur amorph — in farblosen lamellenartigen Gebilden — erhalten werden. Es ist leicht löslich in Wasser, dagegen kaum löslich in 95%igem Alkohol.

Verhalten des glutaminsauren Calciumsalzes beim Erhitzen.

Die bei 100° getrocknete Substanz erlitt beim Erhitzen auf 180—185° einen für 2 Moleküle Wasser berechneten Verlust, der mit dem Übergang des glutaminsauren Calciumsalzes in pyrrolidoncarbonsaures Calcium¹⁾ übereinstimmt.

3,9003 g Substanz, bei 100° getrocknet, verloren bei 180/185° = 0,4136 g.

Berechnet für $(C_5H_7O_3N)_2Ca - 2H_2O$:	Gefunden:
$2H_2O = 10,85\%$	10,60%

Das etwas gelblich gefärbte, erhitzte Calciumsalz wurde für die Analyse durch Umlösen in wässrigem Äthylalkohol oder Methylalkohol gereinigt.

I. 0,2247 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0,1003 g $CaSO_4$.
0,3013 > > ergaben, nach Kjeldahl bestimmt, 9,39% N
(gebraucht 20,20% $\frac{1}{10}H_2SO_4$).

II. 0,1012 > > einer Probe des auf ca. 150° erhitzten glutaminsauren Ca-Salzes gaben 0,0468 g $CaSO_4$.

Berechnet für $(C_5H_7O_3N)_2Ca$:	Gefunden:	I.	II.
Ca = 13,52%	13,13%	13,60%	
N = 9,46%	9,39%		

Beim Erhitzen des Calciumsalzes im Kapillarrohr findet bei 260° Sintern und stärkere Bräunung statt.

Zerlegung des erhitzten Calciumsalzes mit der berechneten Menge n-Salzsäure.

Wurde die wässrige Lösung des auf 185° erhitzten Calciumsalzes mit der (für Ca) berechneten Menge n-Salzsäure ver-

¹⁾ Vgl. pyrrolidoncarbonsaures Calcium, S. 458.

setzt, so erhielt man nach dem Einengen und nach Zusatz von etwas Alkohol Krystalle, die den Schmelzpunkt der Pyrrolidoncarbonsäure zeigten. Sie schmeckten deutlich nach Pyrrolidoncarbonsäure (zunächst sauer, worauf ein stark bitterer Nachgeschmack folgte). Das Calciumsalz der Glutaminsäure selbst gab, auf gleiche Weise behandelt, die Glutaminsäure zurück; Fp. 206—207° mit Zersetzung: Geschmack nach Glutaminsäure.

Einbasisches glutaminsaures Baryum $(C_5H_8O_4N)_2Ba$.

Darstellung:

a) Mit $BaCO_3$: 10 g Glutaminsäure, in etwa der zehnfachen Menge Wasser aufgenommen, wurden unter Erwärmen mit einem Überschuß von Baryumcarbonat versetzt. Es trat nur die für $\frac{1}{2}$ Molekül Carbonat berechnete Menge in Reaktion. (Die anfangs durch Lacmoid rosagefärbte Lösung ist schließlich blau.) Durch Zusatz von etwa dem dreifachen Volumen Alkohol und dem halben Volumen Äther wurde ein weißes krystallinisches Salz gefällt, das durch Lösen in heißem Wasser und vorsichtiges Füllen mit Alkohol und Äther (3 : 1) umgelöst wurde.

b) Mit $Ba(OH)_2$: 10 g Glutaminsäure, in 100 g heißen Wassers aufgenommen, wurden mit 10,75 g $Ba(OH)_2$ — das ist die für ein halbes Molekül berechnete Menge — versetzt. Das auf Zusatz eines Alkoholäthergemisches (5 : 1) gefällte Öl konnte durch-Reiben bald in krystallinischen Zustand übergeführt werden. Das Salz wurde durch Lösen in der 5fachen Menge Wasser und Versetzen mit ca. dem 5fachen Volumen Alkohol umgelöst. Die Ausbeute betrug ca. 13 g, das ist 88% der Theorie.

Eigenschaften:

Das Salz krystallisiert aus verdünntem Alkohol in konzentrisch gruppierten, zu halbkugelartigen Aggregaten verwachsenen, farblosen Nadeln. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und in Äther. Die Substanz ist sehr hygroskopisch. Sie läßt sich im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure nur sehr schwer trocknen.

0,6943 g Substanz, bei 100° zur Konstanz getrocknet, gaben,
mit Schwefelsäure abgeraucht, 0,3758 g BaSO₄.

Berechnet für (C ₅ H ₈ O ₄ N) ₂ Ba:	Gefunden:
Ba = 31,93%	31,85%

1,2724 g der im Exsikkator getrockneten Substanz verloren bei
ca. 160° 0,1617 g, d. i. 12,7%. Für [(C₅H₈O₄N)₂Ba · H₂O] — 3 H₂O berechnen
sich 12,08%.

0,6700 g Substanz, bei 160° getrocknet, gaben 0,4030 g BaSO₄.

Berechnet für (C ₅ H ₈ O ₄ N) ₂ Ba — 2 H ₂ O.	Gefunden:
d. i. (C ₅ H ₈ O ₃ N) ₂ Ba (= pyrrolidincarbonsaures Ba):	
Ba = 35,86%	35,40%

Wird die glutaminsaure Baryumsalzlösung mit Eisenoxyd-
sulfatlösung oder mit Eisenoxydulsulfat versetzt, so entsteht
kein einheitlicher Niederschlag — BaSO₄ und eine bräunliche
Fällung (Fe₂(OH)₆). Mit Eisenchloridlösung bildet sich eine rot-
braune Lösung.

Zweibasisches glutaminsaures Kupfer, C₅H₇O₄NCu.

2 g Glutaminsäure, in ca. 150 ccm Wasser gelöst, wurden
mit überschüssigem Kupferoxyd (in Suspension) $\frac{1}{4}$ Stunde lang
gekocht. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbad eingengt; es
schied sich dabei das grünblaue glutaminsaure Kupfersalz in
amorpher Form aus.

Das bei 100° getrocknete Salz enthält noch $\frac{1}{2}$ Molekül
Kristallwasser.

0,3079 g Substanz, bei ca. 100° getrocknet, gaben 0,1129 g CuO.

Berechnet für C ₅ H ₇ O ₄ NCu + $\frac{1}{2}$ H ₂ O:	Gefunden:
Cu: 29,23%	29,30%

0,2341 g Substanz, bei 160—170° getrocknet, ergaben 0,0895 g CuO.

Berechnet für C ₅ H ₇ O ₄ NCu:	Gefunden:
Cu: 30,49%	30,55%

Glutaminsaures Kalium, C₅H₈O₄NK.

Durch Einwirkung von Kaliumcarbonat auf eine heiße
wässrige Glutaminsäurelösung wird auch nur das einbasische
Salz gebildet. Nach Zusatz der für $\frac{1}{2}$ Molekül berechneten
Menge K₂CO₃ fand bei weiterem Zufügen von Pottasche keine
CO₂-Entwicklung mehr statt. Das Salz ist in Wasser sehr
leicht löslich und wird aus verdünnter Lösung mit Alkohol
nicht ausgefällt.

Einbasisches Bleisalz der Glutaminsäure $(C_5H_9O_4N)_2Pb$.

3 g Glutaminsäure, in 75 ccm heißen Wassers gelöst, wurden mit 1 Molekül $PbCO_3$ (= 5,45 g) versetzt. Zunächst fand langsame CO_2 -Entwicklung statt; bei Zusatz der letzten Portionen trat keine CO_2 -Entwicklung mehr ein. Nach Erkalten wurde vom überschüssigen $PbCO_3$ abfiltriert; es wurde die Hälfte der zugefügten Menge — also $1/2$ Molekül — zurückgewonnen. Die Lösung gab beim Eintragen in die 3fache Volumenmenge Äthylalkohol eine weiße, etwas klebrige Fällung. Durch Lösen der Substanz in ca. 40 ccm Wasser und Fällen mit dem 4fachen Volumen Methylalkohol wurde, besonders nach Kühlen und Schütten, ein schönes weißes, leichtes Produkt erhalten. Die Ausbeute betrug ca. 75% der Theorie.

Die im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknete Substanz ist hygroskopisch; sie enthielt noch 1 Molekül H_2O .

0,5224 g Substanz, im Exsikkator getrocknet, verloren bei 100° 0,0202 g.

Berechnet für $(C_5H_9O_4N)_2Pb + H_2O$:

$H_2O = 3,48\%$

Gefunden:

3,8%.

Das Bleisalz ist spielend löslich in Wasser und nur sehr schwer in 95%igem Alkohol.

Die wässrige Lösung gibt mit Eisensulfid sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch in der Hitze keine Einwirkung. Mit $Fe_2(SO_4)_3$ -Lösung entsteht ein voluminöser bräunlicher Niederschlag; mit Eisenchloridlösung bildet sich ein weißer Niederschlag (löslich in der Hitze — $PbCl_2$) und eine bräunlichrote Lösung.

Glutaminsäure und $Bi_2(CO_3)_3$.

Die wässrige Lösung der Glutaminsäure gab mit Wismutcarbonat keine CO_2 -Entwicklung.

Versuche zur Darstellung von glutaminsaurem Eisen.

Glutaminsäurechlorhydrat und Fe_2O_3 :

5 g Glutaminsäurechlorhydrat wurden in wässriger Lösung mit überschüssigem Eisenoxyd gekocht. Die filtrierte, stark trübe Lösung wurde zentrifugiert; es resultierte dann eine klare dunkelrote Lösung.

Wurde die obige dunkelrote Lösung eingedampft, so resultierte ein sehr hygroskopisches Produkt; die wässrige dunkelrote Lösung gab mit Silbernitrat einen reichlichen Niederschlag.

Glutaminsäure, in wässriger Lösung mit überschüssigem Eisenoxyd gekocht, gab keine Einwirkung.

Die wässrige Lösung von Glutaminsäure gab, mit pulverisiertem Eisensulfid gekocht, ebenfalls keine Einwirkung.

Die Glutaminsäurelösung gab mit Eisenoxydsulfatlösung zunächst einen orangefarbenen Niederschlag, nach Zusatz von mehr Eisensulfat entstand eine rötliche Lösung.

Glutaminsäure und Fe_2Cl_6 :

1,47 g Glutaminsäure, in 25 g Wasser gelöst, gab mit Eisenchloridlösung (1,1 g) eine rote Lösung, aus der durch Alkohol ein voluminöser rotbrauner Niederschlag gefällt wurde. Die rote Lösung desselben gab mit $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung zunächst einen bräunlichen voluminösen Niederschlag, der auf Zusatz von mehr Eisenoxydsulfat wieder in Lösung ging.

Verhalten des Calciumsalzes gegen Eisensalze.

1 g Calciumsalz der Glutaminsäure, in 20 g Wasser gelöst, wurden mit Ferrioxalatlösung vermischt, so daß die zum Ersatz des Calciums erforderliche Menge Eisen zugeführt war; es entstand ein rotbrauner Niederschlag, der unlöslich in Wasser und leicht löslich in Salzsäure war. Die wässrige Lösung des Calciumsalzes gab mit Eisenchloridlösung zunächst einen geringen flockigen Niederschlag; nach weiterem Zusatz von Fe_2Cl_6 entstand eine bräunliche Lösung.

Glutaminsaures Natrium und $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

In eine wässrige Lösung des Natriumsalzes wurde eine Lösung von Ferrisulfat einfließen gelassen. Zunächst entstand eine blutrote Lösung, nach Zusatz von mehr Ferrisulfat — auf 7,5 g Natriumsalz wurden 10 g Eisensulfat verbraucht — trat ein braunroter Niederschlag ein. Die Untersuchung dieses Präparates zeigte, daß jedenfalls nur ein Gemisch mit $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ vorlag.

Pyrrolidoncarbonsäure.

Darstellung durch Erhitzen der Glutaminsäure auf 180—190°¹⁾. Die Versuche ergaben, daß bereits durch Erhitzen einiger Stunden (2—3 Stunden) auf die angegebene Temperatur die Umwandlung der Glutaminsäure in Pyrrolidoncarbonsäure vor sich geht, und daß sich die Ausbeute in diesem Falle besser gestaltet als bei längerem Erhitzen.

Die nach dem Erkalten resultierende feste, schwach hellbraun gefärbte Masse ließ sich aus ca. der 2fachen Gewichtsmenge Methylalkohols oder aus etwa der 3fachen Menge 80%igen Äthylalkohols, unter Verwendung von Tierkohle, gut umkrystallisieren. Man erhielt im letzteren Falle weiße, derbe prismatische oder tafelfartige Krystalle. Sie schmolzen gegen 180°. Nochmals aus 80%igem Alkohol umkrystallisiert, schmolz die Säure bei 181—182.183°, korr. = 182,4—184,4°. nach kurz vorheriger Erweichung; ohne Zersetzung.

0,2722 g Substanz, einmal aus Alkohol umkrystallisiert und bei 100° getrocknet, erforderten, nach Kjeldahl analysiert, 20,80 cem $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄.

Berechnet für C₅H₇O₃N:

N = 10,85%

Gefunden:

10,71%

Die Pyrrolidoncarbonsäure dreht in wässriger Lösung nach rechts.

0,3903 g Substanz wurden in 9,8088 g Wasser gelöst: bei einem spezifischen Gewicht von 1,013 ergab die Lösung, im 1 dm-Rohr untersucht, für

$$[\alpha]_D^{20} = + 7,29^\circ.$$

Die Pyrrolidoncarbonsäure ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Äther. Der Geschmack ist eigenartig bitter mit saurem Nachgeschmack.

Einwirkung von Salzsäuregas auf Pyrrolidoncarbonsäure.

0,5 g Substanz wurden in der erforderlichen Menge Wasser gelöst und mit Salzsäuregas gesättigt. Nach Einengen auf dem

¹⁾ Die Ausbeute an reiner, umkrystallisierter Pyrrolidoncarbonsäure erreichte bisher noch nicht 50% der Theorie.

Ein Versuch, die Pyrrolidoncarbonsäure durch Erhitzen des glutaminsauren Methylsters darzustellen, führte zu keinem befriedigenden Resultat.

Wasserbad schieden sich farblose Krystalle ab, die zunächst gegen 190° schmolzen; nach Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol zeigten sie den Schmelzpunkt des Glutaminsäurechlorhydrates.

0,5171 g Substanz, im Vakuumexsikkator über H_2SO_4 und Kalk getrocknet, erforderten, nach Kjeldahl analysiert, 27,59 ccm $n/10-H_2SO_4$.

Berechnet für $C_5H_9O_4N \cdot HCl$:	Gefunden:
N = 7,63%	7,48%.

Einwirkung von konzentrierter Natronlauge auf Pyrrolidoncarbonsäure.

1 g Pyrrolidoncarbonsäure wurde mit 10 ccm konzentrierter Natronlauge (33%ig) $1/4$ Stunde lang gekocht. Nach Erkalten wurde von dem ausgeschiedenen Natriumsalz abgesaugt und dasselbe vorsichtig mit verdünnter Salzsäure zerlegt. Es krystallisierte dann das Glutaminsäurechlorhydrat vom Schmelzpunkt $192-193^{\circ}$ aus.

Pyrrolidoncarbonsaures Calciumsalz $(C_5H_6O_3N)_2Ca$.

Pyrrolidoncarbonsäure, in wenig Wasser gelöst, wurde mit einem Überschuß von $CaCO_3$ versetzt. Aus dem Filtrate wurde mit Alkohol und Äther das Calciumsalz in farblosen Krystallen abgeschieden.

Das Salz ist hygroskopisch.

0,2177 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0,0977 g $CaSO_4$.

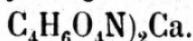
Berechnet für $(C_5H_6O_3N)_2Ca$:	Gefunden:
Ca = 13,52%	13,20%.

Zerlegung des Calciumsalzes mit der berechneten Menge n-Salzsäure.

2 g Calciumsalz, in 15 ccm Wasser gelöst, wurden mit der berechneten Menge n-Salzsäure versetzt. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade eingeengt und mit etwas Alkohol versetzt. Von den ausgeschiedenen Krystallen wurde abgesaugt und dann bei 100° getrocknet. Ausbeute an Pyrrolidoncarbonsäure 1,3 g; die Theorie erfordert 1,7 g.

Die Säure schmolz wie reine Pyrrolidoncarbonsäure bei $181-183^{\circ}$ (korr. $182,4-184,4^{\circ}$) nach kurz vorheriger Erweichung, ohne Zersetzung.

Einbasisches asparaginsaures Calciumsalz



1 g Asparaginsäure, in Wasser gelöst, wurde unter Kochen mit der für 1 Molekül berechneten Menge Calciumcarbonat versetzt. Bei Zusatz der letzten Portionen Carbonat trat keine Kohlensäureentwicklung mehr ein. Es wurde noch heiß vom unzersetzten Carbonat abfiltriert; es wurde die Hälfte der zugesetzten Menge zurückgewonnen. Aus dem Filtrat wurde mit ca. dem 10fachen Volumen Alkohol das Calciumsalz ausgefällt.

0,2872 g Substanz, bei 140—150° getrocknet, lieferten 0,1263 g CaSO_4 .

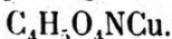
Berechnet für $(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2)_2\text{Ca}$:

Ca = 13,16%

Gefunden:

12,94%.

Zweibasisches asparaginsaures Kupferoxyd.



2 g Asparaginsäure, in 1 l Wasser gelöst, wurden mit überschüssigem Kupferoxyd gekocht. Aus dem Filtrat schied sich in voluminöser Form das schwerlösliche hellblaue Kupfersalz aus. Es krystallisiert in feinen, langen, zu Garben verwachsenen, blauen Nadeln, die sich auch in heißem Wasser nur schwer lösen.

Das Salz läßt sich im Vakuum-Exsikkator über H_2SO_4 nur sehr langsam trocknen. Es enthält dann noch $1\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser, wovon es bei ca. 110—120° 1 Molekül verliert: der Rest, $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser, entweicht bei 150°.

1,9496 g Substanz, im Vakuum-Exsikkator getrocknet, verloren bei 150° 0,2416 g.

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{NCu} + 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$:

$1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = 12,18\%$

Gefunden:

12,39%.

0,3408 g Substanz, bei ca. 110° getrocknet, gaben 0,1332 g CuO .

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{NCu} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$:

Cu = 31,24%

Gefunden:

31,23%.

0,4024 g Substanz, bei ca. 150° getrocknet, lieferten 0,1642 g CuO .

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{NCu}$:

Cu = 32,68%

Gefunden:

32,61%.