

Sonnenlicht. Folglich fluoresciren 0,1267 Tarconium in salzsaurer Lösung, in 30000 Th. Wasser vertheilt, oder 1 Th. in 236500 Th. Wasser noch sehr merkbar.

Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt in Kopenhagen d. 30. Juli 1872.

Asparaginsäure, Oxydationsproduct des Conglutin bei Einwirkung von übermangansaurem Kali;

von

Dr. R. Pott.

In meiner Abhandlung „Oxydationsversuche mit übermangansaurem Kali auf Conglutin aus Lupinen¹⁾“ habe ich schon auf die Trennung und Reindarstellung der Säuren, wie ihrer Mutterlaugen hingewiesen und habe durch Fällen mit neutralem, essigsaurem Bleioxyd eine Scheidung der Rohproducte, die, wie dort erwähnt wurde, noch als Gemisch anzusehen sind, versucht; da ich aber auf diese Weise, ebenso später durch Fällung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd und abermalige Zersetzung der Blei- und Quecksilberverbindungen durch Schwefelwasserstoff keine krystallinischen Producte irgendwelcher Art erhielt und auch diese Salze wenig charakteristische Eigenschaften zeigten, so wurde zum Weiteren eine Trennung der Aminsäuren durch Lösungsmittel in Anwendung gebracht. —

Es wurden die Gemenge der früher beschriebenen Rohsäuren, die ich durch Einwirkung von übermangansaurem Kali auf Conglutin ein Mal in fester Form, sonst als Syrupe erhalten hatte, sämmtlicher Versuche vereinigt

¹⁾ Dies. Journ. [2] 5, 355 (1872).

und in heissem Wasser gelöst. Die Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt. Der in Aether lösliche Theil wurde von dem in Aether unlöslichen durch Dekantation getrennt.

Das in Aether Lösliche gab nach Verdunsten der Lösung einen krystallinischen Rückstand, aus dem eine krystallinische Kalk- und Barytverbindung dargestellt werden konnte. Von einer genaueren Untersuchung dieser Verbindungen musste aber mangelnden Materials wegen Abstand genommen werden.

Der in Aether unlösliche Theil (die Hauptmenge), ist ein stark saurer Syrup, der auch nach längerem Stehen nicht zur Krystallisation hinneigte.

Ein Theil desselben wurde in heissem Wasser gelöst, mit kohlensaurem Kupferoxyd gekocht und heiss filtrirt, da unter den Oxydationsproducten des Conglutin durch übermangansaures Kali Asparaginsäure, wie sie ja bei Oxydation des Conglutin durch Schwefelsäure gebildet wird, vermuthet werden konnte, das Kupfersalz für diese Säure aber vorzugsweise charakteristisch ist. Erst nach längerem Stehen, nicht sofort, (wie reines asparaginsaures Kupfer) schied sich das Kupfersalz aus der Lösung aus. Es waren hellblaue Flocken, die auf den ersten Anblick kaum als krystallinisch bezeichnet werden konnten. Unter dem Mikroskop zeigte das Salz aber eine zu büschelförmig gruppirten Nadelchen hinneigende Form; einmaliges Umkrystallisiren jedoch aus heissem Wasser, (es ist fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser) genügte, um das Salz aus seiner Lösung, nach Erkalten derselben sofort krystallisirt auszuscheiden. Schon mit blossen Auge konnte das Salz als in Nadeln krystallisirt erkannt werden und zeigte unter dem Mikroskop sternförmig-gruppirte Nadelbüschel. Es wurde nun die ganze Säuremenge, ungefähr 2 Grm., mit reinem Kupferoxydhydrat gekocht, da das kohlensaure Kupferoxyd nicht ganz frei von fremden Beimischungen war. Das weitere Verfahren ist das des Vorversuchs. Von der Mutterlauge wurde das Salz durch Dekantation getrennt. Die un-

Conglutin bei Einwirkung von übermangansaurem Kali. 93

gefährte Menge von 2 Grm. Säure gaben eine Ausbeute von nur etwa 0,2 Grm. Kupfersalz, die der Mutterlauge des Salzes betrug, über Schwefelsäure getrocknet, ungefähr 1,5 Grm.

Das nach dem oben beschriebenen Verfahren erhaltene Kupfersalz wurde mit folgenden Ergebnissen analysirt.

Da nach Ritthausen's Angabe das asparaginsaure Kupfer erst bei etwa 150° eine Beständigkeit im Gewicht zeigt, hielt ich beim Trocknen des Salzes die Temperatur von 145° — 150° ein. Das Salz verliert durch das Trocknen sein frisches Ansehen und wird matt blau.

Bei 145° — 150° getrocknet gaben 0,110 Grm. Subst. 0,032 Wasser = 29,09 p. C., zufällig genau die Zahl, die Ritthausen als Mittel aus zwei Trockenbestimmungen bei 140° und zwei bei 150° erhielt.

Die Elementaranalyse gab folgende Resultate:

0,0795 Grm. bei 145° — 150° getrocknetes Salz gaben 0,0705 CO_2 , 0,0198 H_2O und als Rückstand im Schiffehen 0,032 CuO .

Danach ist die procentische Zusammensetzung, welche mit der für wasserfreies, asparaginsaures Kupfer berechneten Formel nahe übereinstimmt, folgende:

Gefunden.		Berechnet.	
		Asparaginsaures Kupfer.	
		$\text{C}_4 \text{H}_5 \text{Cu N O}_4$.	
C	24,16 p.C.	C ₄	48 C 24,68
H	2,76	H ₅	5 H 2,57
N	—	N	14 N 7,20
Cu	32,14	Cu	63,4 Cu 32,61
O	—	O ₄	64 O 32,94
		194,4	100,00

Leider war die Ausbeute des Salzes, das nach seiner Zusammensetzung, seinen Löslichkeitsverhältnissen und seiner sonstigen Eigenschaften wegen, nicht andres als asparaginsaures Kupfer anzusprechen ist, eine so geringe, ebenso die Menge der nicht ein Mal ganz reinen, wohl deshalb unkrystallisirten Säure so klein, dass weitere Versuche unterbleiben mussten und ihr Verhalten zu salpetriger Säure, Bildung von Aepfelsäure nicht nachge-

wiesen werden konnte. Immerhin aber wurde erwiesen, dass die Asparaginsäure, nicht nur, wie Ritthausen's Untersuchungen zeigen¹⁾, ein Zersetzungsproduct der pflanzlichen Proteinstoffe durch Einwirkung von Schwefelsäure auf diese Substanzen und wie die sich an obige Untersuchungen eng anschliessende Arbeit von Kreisler nachweist²⁾, die Asparaginsäure sich auch bei Einwirkung von Schwefelsäure auf thierische Proteinsubstanzen bildet, oder wie Hlasiwetz anknüpfend an die vorerwähnten Versuche fand³⁾, dass sie auch ein Zersetzungsproduct der Proteinkörper, (Hühnereiweiss, Pflanzeneiweiss, Casein, Legumin), durch Einwirkung von Brom auf diese Substanzen ist; immerhin wurde erwiesen, dass dieselbe nicht nur bei den eben angedeuteten Zersetzungen auftritt, sondern sich, wenn auch nur in geringer Menge bei der Oxydation des Conglutin durch übermangansaures Kali bildet.

Ritthausen nimmt an, dass bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Conglutin erst vielleicht Asparagin entstehe und aus diesem durch weitere Oxydation die Asparaginsäure. Einige nach dieser Richtung hinzielende Versuche führten Ritthausen nicht zu den erwünschten Resultaten. Auch bei den Oxydationsversuchen mit übermangansaurem Kali wurde nicht das niedere Oxydationsproduct Asparagin, sondern das höhere, die Asparaginsäure gefunden.

Neben der Asparaginsäure bilden sich durch Einwirkung von übermangansaurem Kali auf Conglutin vermuthlich noch weitere, wahrscheinlich unkrystallisirbare Aminsäuren, wie auch Hlasiwetz annimmt, welche bei Anwendung eines Ueberschusses von übermangansaurem Kali auf Conglutin, ich erinnere an die so reichlich auftreten-

¹⁾ Dies Journ. **107**, 218.

²⁾ Dies. Journ. **107**, 240.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. **159**, 304.

den syrupösen Mutterlaugen, die Hauptmenge der Oxydationsproducte ausmachen.

Laboratorium der Versuchsstation Poppelsdorf bei Bonn, d. 28. Juni 1872.

Ueber Chlorkohlenstoffe;

von

K. Hoch.

Bei der Darstellung von einfach Chlorkohlenstoff, durch Dechlorisirung von Kohlenstoffsuperechlorür, erhält man ein Nebenproduct, das zwar Gegenstand wiederholter Versuche war, niemals aber wesentliche Resultate lieferte. Es scheint dies jener einfache Chlorkohlenstoff zu sein, wo an Stelle eines Chloratoms, Wasserstoff getreten ist. Behandelt man diesen hydrogenirten Chlorkohlenstoff mit rother rauchender Salpetersäure, so bildet sich ein Körper, der durch seinen höchst unangenehmen Geruch sich bemerkbar macht.

Ausgehend von dieser Wahrnehmung, glaubte ich zu demselben Resultate zu gelangen, bei Einwirkung von reinem, rectificirtem einfach Chlorkohlenstoff auf Nitrirungsmittel.

In einem Kolben befand sich ein Gemenge von concentrirter Schwefelsäure und rother rauchender Salpetersäure. Um eine Erwärmung abzuhalten, befand sich derselbe in einer Kältemischung. Tropfenweise lässt man den über Chlorcalcium getrockneten Chlorkohlenstoff zufließen. Mischt man nach einiger Zeit, die zwei gebildeten Schichten, so tritt eine Entwicklung von Untersalpetersäurechlorid ein.

Der auf diese Weise erhaltene nitrirte Chlorkohlenstoff besitzt einen äusserst heftigen unangenehmen Geruch, der Kopfschmerz und Thränen verursacht; er ist