Ueber die Asparaginsäure; von V. Dessaignes *).

Ich bereite die Asparaginsäure, indem ich Asparaginsäure mit einem Ueberschuß von Salzsäure während drei Stunden sieden lasse und dann zur Trockne abdampfe. Es bleibt ein Gemenge von Chlorammonium und einer Verbindung von Asparaginsäure mit Chlorwasserstoff, die ich vor einiger Zeit kennen gelehrt habe. Ich löse den Rückstand in etwas Wasser auf, und neutralisire zur Hälfte mit Ammoniak; die Flüssigkeit giebt bei dem Erkalten eine reichliche Krystallisation von Asparaginsäure, die leicht zu waschen und zu reinigen ist.

Wird eine neutrale Lösung von asparaginsaurem Natron zu Syrupconsistenz eingedampft, so krystallisirt aus ihr das Salz in voluminösen Prismen. Es wurde im leeren Raume getrocknet und sehr langsam geglüht, da es sich stark aufbläht. Ich erhielt bei drei Bestimmungen 17,95, 16,63 und 17,73 pC. Natron. Dasselbe Salz wurde auf 160° erhitzt; es verlor 9,61 und 9,66 pC. an Gewicht. Bei sechsständigem Erhitzen auf 150° verlor es 9,53 pC. Auf 170° erhitzt, wird es gelb und entwickelt es Ammoniak. Die Formel $C_4H_4NO_7$, NaO, 2 HO giebt 17,91 pC. Natron und 10,40 pC. Wasser.

Ich habe dem vorhergehenden Salze noch ein Aequivalent Natron zugesetzt, aber die Mischung kam unter einer Glocke über Kalk nicht zum Krystallisiren.

Eine zu Syrupconsistenz eingedampfte Lösung von asparaginsaurem Kali giebt mit der Zeit Krystalle, die sich aber von der dickflüssigen Mutterlauge nicht befreien ließen.

Aus einer Lösung, welche neutrale asparaginsäure Salze von Kali und Natron nach gleichen Aequivalenten enthielt, krystallisirte reines asparaginsaures Natron.

*) Quesneville's revue scientifique et industrielle, 4me série, I, 22.

Die Asparaginsäure bildet mit Baryt ein neutrales und ein basisches Salz. Der neutrale asparaginsaure Baryt krystallisirt in seideartigen, sehr feinen Nadeln. An der Luft getrocknet und dann auf 160° erhitzt, verlor er hierbei 14,40 pC. Wasser. Die Formel $C_8 H_8 NO_7, BaO + 4 HO$ giebt 15,22 pC. Wasser. Bei 160° getrocknet und dann geglüht gab er 38,08 und 38,03 pC. Baryt; nach der Formel $C_8 H_8 NO_7, BaO$ berechnen sich 38,12 pC. Baryt.

Setzt man zu einer heißen und etwas concentrirten Lösung von neutralem asparaginsaurem Baryt nach und nach Barythydrat, so wird die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse; man setzt Wasser zu, läßt einen Augenblick sieden, und filtrirt alsdann. Aus der erkalteten, vor Zutritt von Kohlensäure aus der Luft geschützten Lösung setzen sich glänzende und ziemlich dicke Prismen ab. Werden diese Krystalle rasch abgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, so bleiben sie durchsichtig. Bei 160° verloren sie 16,40 pC. Wasser; bei dem Glühen gaben sie 47,62 bis 47,45 pC. Baryt. Nach der Formel $C_8 H_8 NO_6, 2 BaO + 6 HO$ berechnen sich 16,78 pC. Wasser und 47,48 Baryt. Dieselben Krystalle werden im luft-leeren Raume undurchsichtig; in diesem Zustande gaben sie bei dem Glühen 51,42 pC. Baryt; nach der Formel $C_8 H_8 NO_6, 2 BaO + 3 HO$ sollten sie 51,83 pC. Baryt enthalten. Dasselbe Salz endlich, bei 160° ohne Zersetzung getrocknet, gab 57,05 pC. Baryt; der Formel $C_8 H_8 NO_6, 2 BaO$ entsprechen 57,55 pC.

Der neutrale asparaginsaure Kalk trocknet zu einer gummiartigen Masse ein, ohne zu krystallisiren. Wird die Lösung dieses Salzes mit einem leichten Ueberschuß von Kalk versetzt, filtrirt und über Kalk verdunsten gelassen, so giebt sie sehr schöne Prismen, welche durch Umkrystallisiren von einer Verunreinigung mit etwas kohlensaurem Kalk befreit werden. An der Luft getrocknet und dann geglüht gab der basische aspara-

ginsäure Kalk 23,09 pC. Kalk; nach der Formel $C_8 H_5 NO_8$, $2 CaO + 8 HO$ berechnen sich 23,04 pC. Im luftleeren Raume verliert er Wasser, und bei dem Erhitzen auf 160° beobachtete ich einen Wasserverlust von 26,49 bis 28,57 pC., je nachdem das Salz längere oder kürzere Zeit in dem luftleeren Raume verweilt hatte. Für einen Verlust von 8 HO berechnen sich 29,62 pC. Dasselbe Salz, bei 160° getrocknet und dann geglüht, gab 32,44 und 32,85 pC. Kalk; die Formel $C_8 H_5 NO_8$, $2 CaO$ verlangt 32,73 pC.

Die basischen Salze von Kalk und Baryt reagiren stark alkalisch; ein Strom von Kohlensäure schlägt daraus die Hälfte der Basis, welche sie enthalten, in Form eines kohlensauren Salzes nieder.

Eine neutrale Lösung von asparaginsaurem Baryt versetzte ich mit einem schwachen Ueberschufs von Kalk und filtrirte, aber aus der Lösung schieden sich nach einander Krystalle eines Salzes mit zwei Aequivalenten Baryt und dann des basischen Kalksalzes aus; es bildete sich kein Doppelsalz.

Wird eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit einer Lösung von neutralem asparaginsaurem Baryt versetzt, so erhält man eine ziemlich dunkle violette Flüssigkeit, welche sich bei dem Erkalten mit seideartigen, sehr leichten, blafs-blauen, in Wasser sehr wenig löslichen Krystallen von basischem asparaginsaurem Kupferoxyd erfüllt. Die überstehende Flüssigkeit ist nur wenig gefärbt und enthält viele freie Schwefelsäure.

Das neutrale asparaginsaure Kupferoxyd existirt also nur in Lösung, und die Endreaction läßt sich durch das Schema darstellen :

Das basische asparaginsaure Kupferoxyd löst sich in der Wärme in Asparaginsäure auf und bringt wieder die violette

Lösung hervor. Seine Zusammensetzung ist $C_8 H_6 NO_6, 2 CuO + 10 HO$. Auf 160° erhitzt wird es grün und zeigte es einen Verlust an Wasser von 31,78 pC.; mit Zusatz von Salpetersäure gegliht ergab es 27,98 pC. Kupferoxyd; die Rechnung nach der eben angeführten Formel ergiebt 31,65 pC. Wasser und 27,90 Kupferoxyd.

Asparaginsaures Quecksilberoxyd wurde bereitet, indem ich Quecksilberoxyd mit Asparaginsäure sieden liefs; es ist ein weifses Pulver, welches nach dem Waschen mit heifsem Wasser und Trocknen bei 100° bei Behandlung mit Schwefelwasserstoff so viel Schwefelquecksilber gab, als 63,58 pC. Quecksilberoxyd entspricht. Die Rechnung nach der Formel $C_8 H_6 NO_7, 2 HgO$ ergiebt 63,52 pC.

Asparaginsaurem Ammoniak, welches etwas alkalisch reagirte, wurde salpetersaures Silberoxyd zugesetzt, welches einen beim Umrühren wieder verschwindenden Niederschlag hervorbrachte. Es bildeten sich nach vierundzwanzig Stunden weifse, schwere, verworrene, für die Einwirkung des Lichts empfindliche Krystalle, welche im leeren Raume getrocknet wurden; bei dem Glühen gaben sie 62,19 pC. Silber, und es ist dies somit das schon von Liebig untersuchte Salz, von der Zusammensetzung $C_8 H_6 NO_6, 2 AgO$. Als die Mutterlauge der Krystallisation überlassen wurde, bildeten sich darin gelbliche Krystalle, welche 45,45 pC. Silber enthielten; diese sind das neutrale Salz $C_8 H_6 NO_7, AgO$, welches der Rechnung nach 45,00 pC. Silber enthält. Dasselbe Salz — so bereitet, dafs man Silberoxyd mit Asparaginsäure sieden liefs, durch Amianth filtrirte und im Wasserbad eindampfte — ergab bei dem Glühen 45,36 pC. Silber. Es ist sehr schwer, allen von dem Silber zurückgehaltenen Kohlenstoff vollständig zu verbrennen.

Die Asparaginsäure verbindet sich mit den starken Säuren, ähnlich wie das Asparagin und das Glycocoll.

Die Chlorwasserstoffverbindung erhält man, wenn man eine Lösung, welche einen Ueberschufs von concentrirter Salzsäure enthält, zur Syrupconsistenz eindampft und langsam erkalten läßt. Sie bildet schöne durchsichtige Prismen, welche sehr sauer schmecken und etwas zerfließlich sind. Bei wiederholtem Auflösen und Eindampfen verliert diese Verbindung nach und nach ihren Gehalt an Chlorwasserstoff. 0,5985 Grm. Krystalle, welche auf einer porösen Platte von Mutterlauge befreit und über Kalk getrocknet waren, gaben 0,500 Chlorsilber, entsprechend 21,24 pC. Chlorwasserstoff; die Formel $C_8 H_7 NO_3, H Cl$ verlangt 21,53 pC.

Die Schwefelsäureverbindung wird dargestellt, indem man in einer weiten Röhre concentrirte Schwefelsäure auf 50 bis 60° erwärmt und allmählig Asparaginsäure zusetzt, bis sich diese nicht mehr auflöst; man verstopft nach einigen Tagen die Röhre, in welcher sich große zusammengewachsene Prismen bilden, welche leichter sind als die Flüssigkeit, in der sie entstanden; man läßt diese auf einer porösen Platte abtropfen, wascht sie rasch mit Alkohol und trocknet sie über Schwefelsäure. 0,4635 derselben gaben 0,471 schwefelsauren Baryt, entsprechend 42,82 pC. SO_3, HO ; nach der Formel $C_8 H_7 NO_3, 2 (SO_3, HO)$ berechnen sich 42,42 pC.

Die Salpetersäureverbindung erhält man in derselben Weise, wie die Chlorwasserstoffverbindung, in schönen Krystallen; ich habe sie nicht analysirt.

Da die Aepfelsäure zweibasisch ist, so sollte ihre Aminsäure, die Asparaginsäure, nach der von Gerhardt aufgestellten Regel einbasisch seyn. Es könnte auf den ersten Anblick nach den eben mitgetheilten Analysen scheinen, als ob diese Regel hier nicht stichhaltig und die Asparaginsäure zweibasisch sey. Obgleich es mir unzweifelhaft zu seyn scheint, daß bei den asparaginsauren Salzen von Baryt, Kalk, Kupferoxyd und Silberoxyd mit 2 Aeq. Basis die

Verbindung bei höherer Temperatur unter Elimination von 2 Aeq. Wasser erfolgt, betrachte ich doch diese Salze als basische, und die Asparaginsäure als eine einbasische Säure. Ich habe in der That gefunden *), dafs ganz neutrale Amide, wie das Benzamid, das Butyramid, der Harnstoff, sich mit einem Metalloxyd unter Elimination von Wasser vereinigen können. Wird man deshalb diese Amide als einbasische Säuren betrachten? Können sich nicht gewisse Salze organischer Säuren in derselben Weise, unter Elimination von Wasser, mit einer Basis verbinden? Wir haben hierfür, wie es mir scheint, ein Beispiel in dem auf 200° erhitzten Brechweinstein, dessen Zusammensetzung durch die Formel $C_8 H_4 O_{10}, \overset{KO}{Sb_{\frac{1}{3}}O_3} + Sb_{\frac{1}{3}}O_3$ — 2 HO ausgedrückt werden kann.

Vergleicht man die Aepfelsäure, die Asparaginsäure und das Asparagin in den Verbindungen, welche Gewichtsmengen dieser Substanzen, die ein und dasselbe Gewicht Kohlenstoff, C_8 z. B., enthalten, mit der nämlichen Basis bilden können, so erstaunt man über die Regelmässigkeit, mit welcher ihre Basicität abnimmt, wenn man diese nach der Einwirkung dieser Verbindungen auf die Reagenspapiere bemifst :

Aepfels. Kali		C_8		KO reagirt sehr sauer.
Aepfels. Kali		C_8		2 KO „ neutral.
Asparagins. Kali		C_8		KO „ neutral.
Asparagins. Kali		C_8		2 KO „ sehr alkalisch.
Asparagin-Kali		C_8		KO „ sehr alkalisch.

*) Diese Annalen, LXXXII, 231.