

629. Hugo Schiff: Darstellung von Asparaginsäure.

(Eingegangen am 20. December.)

Der unverhältnissmässig hohe Preis der Asparaginsäure (450 \mathcal{M} per Kilogramm) im Vergleich zu dem geringen (etwa 60 \mathcal{M}) des Asparagins kann nur darin begründet sein, dass man nach den gewöhnlichen Methoden und nach der Art, wie dieselben zur Anwendung gelangen, nur eine relativ geringe Ausbeute erzielt. Während man aus krystallisirtem, ein Molekül Wasser enthaltendem Asparagin theoretisch 88.6 pCt. Asparaginsäure erhalten sollte, schwankt die Ausbeute je nach Umständen zwischen 20 und 50 pCt. Bei Anwendung der Zersetzung des Asparagins mittelst Kali oder Baryt bedarf es ausserdem eines öfteren Umkrystallisirens, um eine aschenfreie Asparaginsäure zu erhalten.

Der Grund der geringen Ausbeute liegt nicht etwa in einer anderweitigen Zersetzung des Asparagins oder der Säure. Letztere ist sehr stabil und verträgt längeres Kochen mit verdünnten Alkalien oder Säuren, ohne sich im Mindesten zu zersetzen. Die Säure ist in der That in den Mutterlaugen vorhanden, aber durch Eindampfen kann nur eine geringe Menge krystallisirt erhalten werden; der Rest verbleibt in der syrupösen Mutterlauge.

Wenn nun die Asparaginsäure in Salzlösungen so sehr viel löslicher ist als in Wasser und um so mehr, je concentrirter dieselben sind, dann war der Versuch angezeigt, die Salzlösung möglichst zu vermindern. Daraufhin liess ich nun versuchen, salzsaures Asparagin mit genau der theoretisch nöthigen Menge von Salzsäure in Salmiak und salzsaure Asparaginsäure zu verwandeln und dann letztere Verbindung durch die genau nöthige Menge von Ammoniak zu ersetzen. Die Concentration der Salzsäure war dabei der Art zu wählen, dass beim Kochen am Rückflusskühler keine Salzsäure entweiche und schliesslich keine zu concentrirte Salmiaklösung entstehe. Das Resultat entsprach vollkommen meinen Erwartungen.

Käufliche, reine Salzsäure wurde mit ihrem doppelten Volum Wasser verdünnt, so dass die entstehende Säure

0.11925 g Salzsäure im Cubikcentimeter

enthält. Auf dieselbe wurde reines Ammoniak so titirt, dass dasselbe

0.05554 g Ammoniak im Cubikcentimeter

anzeigte, so dass gleiche Volume beider Flüssigkeiten sich genau sättigten.

In 100 g gepulverten Asparagins werden in einem Kolben mit 408 ccm dieser Salzsäure (= 2 Salzsäure) übergossen, am Rückflusskühler allmählich zum Kochen erhitzt und 2 bis 3 Stunden im Kochen erhalten. Bei den ersten Versuchen ergab vorgelegte Lakmus-

tinktur, dass keine Salzsäure entwich. In der That wird sogleich die Hälfte der Salzsäure zur Bildung von salzsaurem Asparagin verbraucht und hierdurch die Lösung des Asparagins wesentlich beschleunigt. Das zweite Molekül Salzsäure gelangt aber ebenfalls rasch zur Wirkung, so dass von der sehr verdünnt gewordenen Salzsäure nichts zum Entweichen kann. — In die abgekühlte Flüssigkeit lässt man unter Umschütteln 204 ccm (= 1 Molekül) obiger Ammoniakflüssigkeit einfließen. Im Verlauf mehrerer Stunden scheidet sich dann die Asparaginsäure in farblosen Kryställchen ab. Man sammelt mittelst der Pumpe, saugt die Mutterlauge möglichst ab, wäscht mit einer geringen Menge kalten Wassers nach und krystallisirt ein Mal aus der geringsten Menge kochenden Wassers um. Aus 100 Theilen krystallisirten Asparagins erhält man in dieser Weise 80—82 Theile Asparaginsäure, also mindestens 90 pCt. der theoretischen Menge. In einem Tage können so mehrere Kilogramme Asparaginsäure bereitet werden. Als Nebenprodukt erhält man reinen Salmiak, welcher heute, wo der Salmiak des Handels öfters schwer abscheidbare Verunreinigungen (z. B. Magnesia) enthält, immerhin einigen Werth hat.

Es ist keineswegs nöthig, dass die Salzsäure und das Ammoniak genau obigen Concentrationen entsprechen, wenn sie sich nur nach bekannten Volumen genau sättigen. Uebrigens sollten beide Flüssigkeiten nicht concentrirter und eher noch etwas verdünnter sein, als oben angegeben (etwa dreifach-normale Säure entsprechend 109.5 g HCl im Liter). Diese Concentration ist derart gewählt, dass eine etwa 11 procentige Salmiaklösung entsteht. In etwa 75 g dieser Lösung bleibt 1 g Asparaginsäure gelöst. Wird diese Lösung concentrirt, so scheidet sich nur noch sehr wenig oder, je nach Reinheit des Asparagins, auch wohl gar keine Asparaginsäure mehr ab. Die Löslichkeit der Asparaginsäure nimmt nämlich mit der Concentration der Salmiaklösung zu. Nach direkten Versuchen löst sich bei 13° ein Theil Asparaginsäure in etwa 55 Theilen Wasser, wenn man demselben 18 Theile Salmiak zusetzt. Nach den Bestimmungen von Guareschi (Gazz. chim. 1876, 388) löst sich aber ein Theil Asparaginsäure bei 13° erst in etwa 245 Theilen reinen Wassers. Es wäre nicht unwahrscheinlich, dass sich die Asparaginsäure bei ihrer doppelten Funktion als Säure und Base in die Bestandtheile des Salmiaks theilte und sich ein, je nach der Wassermenge, veränderliches Gleichgewicht zwischen Salmiak, Ammoniumaspartat und Asparaginsäurehydrochlorid herstellte.

Auch in den wässrigen Lösungen von Chlorkalium oder Chlor-natrium ist die Asparaginsäure viel löslicher als in reinem Wasser. Bezüglich einer oben in Betreff des Aschengehalts gemachten Bemerkung habe ich noch auszuführen, dass eine nach dem beschriebenen Verfahren dargestellte aschenfreie Asparaginsäure, zuerst aus verdünnter Lösung von Chlorkalium und dann zwei Mal aus Wasser um-

krystallisirt, sich immer noch nicht aschenfrei zeigte. Fixe Basen sollten also bei der Darstellung der Asparaginsäure völlig ausgeschlossen werden.

Kupferaspartat ist in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich. Dennoch giebt die Lösung der Säure in Salmiaklösung mit Kupferacetat keinen Niederschlag, auch selbst dann nicht, wenn die Lösung durch Eindampfen concentrirt wird. Die Ursache liegt wohl zum Theil auch darin, dass Kupferacetat sich mit Salmiak partiell zu Kupferchlorid umsetzt. Wenn man aber auch die in der Salmiaklösung verbleibenden wenigen Gramme verloren giebt, so ist die beschriebene Methode der Darstellung von Asparaginsäure immer noch weit vortheilhafter als irgend welche andere, und der Verkaufspreis der nach derselben gewonnenen Asparaginsäure sollte 100—110 *M* per Kilogramm, also den vierten Theil des jetzigen, keineswegs übersteigen.

Florenz, Universitätslaboratorium.

630. J. Wieland: Hrn. Classen zur Antwort.

(Eingegangen am 28. November.)

In Heft 12 dieser Berichte S. 1611 habe ich einige elektrolytische Methoden des Hrn. Classen einer Kritik unterzogen, die von Hrn. Classen (diese Berichte Heft 15, S. 2351) eine Beantwortung erfahren hat. Diese Beantwortung des Hrn. Classen hat mich indess von der Brauchbarkeit beregter Methoden nicht überzeugen können, ich sehe mich im Gegentheile veranlasst, im Interesse meiner Fachgenossen, denen ich die mir erwachsene Zeitversäumniss bei Befolgung dieser Methoden ersparen möchte, meine Kritik ausführlicher und durch Zahlenbelege zu begründen.

Was zunächst die Trennung von Eisen und Mangan anbelangt, so habe ich nicht, wie Hr. Classen vermuthet, oxalsaures Kali allein, sondern, seinen anfänglichen Vorschriften entsprechend, erst oxalsaures Ammon allein, später beide Salze zusammen in grossem und kleinem Ueberschusse angewendet; das Mangansuperoxyd enthielt aber unter allen Verhältnissen beträchtliche Mengen von Eisen.

Eisen angewendet	Mangan angewendet	Eisen gefunden	Differenz
0.1112	0.1431	0.1098	0.0014 = 1.3 pCt.
0.1115	0.1431	0.1140	0.0015 = 1.3 »
0.1115	0.0580	0.1144	0.0011 = 0.9 »
0.1470	0.0290	0.1448	0.0022 = 1.5 »
0.1470	0.0145	0.1450	0.0020 = 1.3 »
0.1115	0.0116	0.1130	0.0025 = 2.2 »