

350. A. Piutti: Ein neues Asparagin.

(Eingegangen am 15. Juni; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

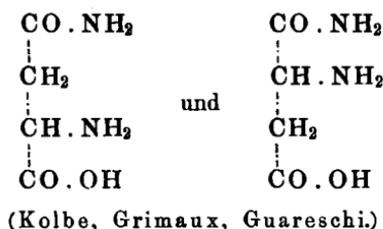
Das nunmehr seit 80 Jahren bekannte Asparagin ist in wässriger Lösung linksdrehend, und seine Krystalle sind linkshemiädrisch. Rammelsberg hat in seiner *krystallograph. Chemie* (1855, pag. 361), wohl nach einer Zeichnung von Miller (1835) angenommen, dass auch rechtshemiädrische Asparaginkrystalle vorkommen, und Pasteur ist in Folge seiner bekannten Arbeiten über Asparagin (1851) zu der Schlussfolgerung gelangt, dass ein in Lösung rechtsdrehendes Asparagin existiren und dessen Krystallform das Spiegelbild des gewöhnlichen Asparagins zeigen müsse. Thatsache ist aber, dass bis heute ein solches Asparagin nicht erhalten, oder wenigstens nicht als besondere Species erkannt worden ist. Es ist mir nun geglückt, ein solches Asparagin aus einer grösseren Menge von Rohmaterial abzuscheiden, wie es von Hrn. Galgano Parenti in Siena bei der Verarbeitung von Wickenkeimlingen erhalten wird.

Bei der betreffenden Darstellung wurden aus etwa 6500 kg Wickenkeimlingen 20 kg Rohasparagin erhalten. Wird dieses Rohasparagin umkrystallisirt, dann setzen die concentrirten Mutterlauge nach einiger Zeit noch Krystalle ab, deren süsser Geschmack mir sogleich auffiel. Dieser Geschmack bleibt den Krystallen auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren und auch nachdem sie in Kupferverbindung übergeführt und aus dieser wieder abgeschieden worden waren. Im Uebrigen zeigen diese Krystalle völlig das Verhalten des Asparagins und auch genau dessen Elementarzusammensetzung. Die 20 kg Rohasparagin gaben aus den Mutterlauge etwa 300 g süss schmeckende Krystalle. Durch weiteres Umkrystallisiren dieser 300 g und namentlich mittelst mechanischer Trennung erhielt ich linkshemiädrische, geschmacklose Krystalle von gewöhnlichem Asparagin und intensiv süss schmeckende, rechtshemiädrische Krystalle, welche ein neues, bisher unbekanntes Asparagin constituiren. Von Letzterem konnte ich meist mechanisch etwa 100 g rein absondern, und in den übrigen 200 g kann nur noch wenig von dieser neuen Species zurückgeblieben sein.

Nach Krystallmessungen, welche Prof. Grattarola auszuführen die Güte hatte, ist das neue Asparagin das vollkommene Spiegelbild des bereits lange bekannten, welchem es auch in gleicher Weise in den übrigen optischen Eigenschaften vollständig entspricht. Seine

wässrigen Lösungen sind rechtsdrehend, und bei gleicher Concentration entspricht sein Drehungsvermögen fast genau demjenigen des linksdrehenden, gewöhnlichen Asparagins. Das neue Asparagin ist in Wasser bei mittlerer Temperatur nur wenig löslicher als das altbekannte.

Die zunächst interessanteste Frage ist, ob die beiden Asparagine nur physikalisch isomer sind, oder ob auch eine chemische Isomerie vorliegt, etwa in dem Sinne der schon häufig discutirten beiden Formeln:



Um dieser Frage näher zu treten, wurden, von beiden Asparaginen ausgehend, Reihen analoger Verbindungen dargestellt. Dieselben zeigen aber weder einen Unterschied in ihrem Krystallhabitus, noch in ihrem chemischen Verhalten. Constant zeigt sich aber, dass wenn die Verbindungen in wässriger Lösung optisch activ sind, die beiden Verbindungen stets dasselbe Drehungsvermögen, aber in entgegengesetztem Sinne zeigen. Die meisten dieser Verbindungen zersetzen sich bei höherer Temperatur entweder unter theilweiser Schmelzung, oder ohne zu schmelzen. Wo aber ein Schmelzpunkt beobachtet werden kann, ist er in beiden Reihen der gleiche.

In nachstehender Tabelle stelle ich die bis jetzt studirten Verbindungen übersichtlich zusammen und begnüge mich vorerst mit einigen wenigen Angaben bezüglich der Eigenschaften und der Darstellungsweise.

	Gewöhnliches Asparagin	Neues Asparagin	Darstellungsweise
$\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_3 \cdot \text{NH}_2 \\ \\ \text{CO}_2 \text{H} \\ \text{Asparagine} \end{array}$	geschmacklos Linksdrehend ¹⁾	süss Rechtsdrehend	
	$(\alpha)_D = -5^\circ 43$	$(\alpha)_D = +5^\circ 41$	
$\begin{array}{c} \text{CO}_2 \text{H} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_3 \cdot \text{NH}_2 \\ \\ \text{CO}_2 \text{H} \\ \text{Asparaginsäuren} \end{array}$	Rechtsdrehend schwach sauer schmeckend	Linksdrehend ebenso	Mittelst Salzsäure ²⁾
$\begin{array}{c} \text{CO}_2 \text{H} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_3 \cdot \text{OH} \\ \\ \text{CO}_2 \text{H} \\ \text{Apfelsäuren} \end{array}$	Linksdrehend schmilzt gegen 100°	Rechtsdrehend ebenso	Desamidation mit salpetriger Säure
$\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \\ \\ \text{CO}_2 \text{H} \\ \text{Uramidosuccinamide} \end{array}$	Rechtsdrehend schmilzt bei 157°	Linksdrehend ebenso	Aus den Aspa- raginen mit Kaliumcyanat
$\begin{array}{c} \text{CO}_2 \text{H} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \\ \text{CO} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{Urimidobernsteinsäuren} \end{array}$	Linksdrehend	Rechtsdrehend	Aus den Vorher- gehenden mit Salzsäure oder aus den Aspa- raginsäuren mit Kaliumcyanat
$\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \\ \text{CO} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{Urimidosuccinamide} \end{array}$	inactiv	inactiv	Schmelzen der Asparagine mit Harnstoff
$\begin{array}{c} \text{CO}_2 \text{H} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \\ \text{CO} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{Urimidobernsteinsäuren} \end{array}$	inactiv	inactiv	Aus den Vorher- gehenden mit Salzsäure oder aus den Aspa- raginsäuren mit Harnstoff

¹⁾ A. Becker fand früher (diese Berichte XIV, 1030) $(\alpha)_D = -5^\circ 30$.

²⁾ Nach der früher von Hugo Schiff (diese Berichte XVII, 2929) angegebenen Methode.

Beide Asparagine in gleicher Weise bis oberhalb 200° erhitzt, verhalten sich gleich und liefern das gleiche Product (Polyfumarimid?). — Einige Stunden im Bronzedigestor mit 2 Mol. wässriger Salzsäure ($D = 1.107$) auf 170—180° erhitzt, geben beide Asparagine inactive Asparaginsäure von gleichem Verhalten. Bei höherer Temperatur oder bei längerem Erhitzen bildet sich auch Fumarsäure.

Die in dieser Weise dargestellte inactive Asparaginsäure ist, wie ich mich durch directen Vergleich überzeugt habe, identisch mit der von Dessaignes aus saurem äpfelsaurem Ammoniak bereiteten. Zu weiterer Bestätigung habe ich aus beiden Säuren die entsprechenden Phtalasaraginsäuren und Urimidobernsteinsäuren dargestellt und dieselben völlig gleich befunden.

Eine inactive Asparaginsäure wird aber auch erhalten, indem man die aus den beiden Asparaginen dargestellten rechts- und linksdrehenden Säuren zu gleichen Molekülen in wässriger Lösung mischt und die Lösung langsam krystallisiren lässt. Die so erhaltene inactive Säure unterscheidet sich schon durch den Habitus und die bessere Ausbildung der Krystalle von denjenigen der beiden activen Componenten. Die Säure behält auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren ihre Inactivität und ihre Individualität unverändert bei. Nach Prof. Grattarola zeigten die Krystalle dieser Säure keine Hemiëdrien, und wo Zwillingkrystalle vorliegen, sind beide Zwillinge in gleicher Weise holoëdrisch ausgebildet. Sie zeigen ausserdem grosse Aehnlichkeit mit den Krystallen der aus Asparagin mittelst Salzsäure bei höherer Temperatur dargestellten inactiven Säure. Spaltungsversuche sind bis jetzt mit den beiden inactiven Säuren noch nicht vorgenommen worden. Auch für die krystallographische Untersuchung der beiden activen Säuren sind bis jetzt keine gehörig ausgebildeten und genügend grossen Krystalle erhalten worden.

Während die beiden activen Asparaginsäuren sich zu inactiver Asparaginsäure (Asparacumsäure) vereinigen, habe ich ein solches Resultat mit den beiden Asparaginen nicht erzielen können. Gleiche Moleküle derselben, in wässriger Lösung gemischt, gaben natürlich eine inactive Lösung; aber bei langsamem Verdunsten scheiden sich die beiden Asparagine immer wieder getrennt ab. Es bilden sich hierbei zuweilen Zwillingkrystalle, aber jeder der Zwillinge behält dann seine individuelle hemiëdrische Ausbildung bei, und ein geschmackloser, linksdrehender Zwilling findet sich mit einem süssen, rechtsdrehenden Zwillingbruder nur symmetrisch vereinigt.

Welches auch die Constitution der beiden Asparagine sei, so müssten sie zu chemisch gleich constituirten Asparaginsäuren führen. Will man nun annehmen, dass die beiden physikalisch verschiedenen Asparaginsäuren sich zu Asparacumsäure vereinigen können, eben weil sie chemisch gleich constituirte sind, dann würde man zur Folgerung

gelangen, dass diese Eigenschaft sich zu vereinigen bei den beiden Asparaginen mangelt, weil diese letzteren vielleicht chemisch verschiedene Constitution besitzen, verschieden im Sinne der bereits oben angegebenen beiden Formeln. Zu Gunsten einer solchen chemischen Verschiedenheit spricht noch ganz besonders der süsse Geschmack des Dextrasparagins, gegenüber dem insipiden des Lävassparagins. In allen Fällen, in welchen bis jetzt nur physikalisch verschiedene Verbindungen vorliegen, wie z. B. bei den Weinsäuren, den Aepfelsäuren, den Mandelsäuren und den beiden Asparaginsäuren selbst, ist eine solche Verschiedenheit des Geschmacks nicht beobachtet worden. Nur in einem einzigen Fall ist bei zwei früher für identisch gehaltenen Verbindungen eine ähnliche Verschiedenheit des Geschmacks constatirt worden, nämlich bei dem geschmacklosen Leucin aus Valeraldehyd und dem süss schmeckenden Glykoleucin aus Bromcapronsäure (vergl. Thudichum Grundz. der anat. u. klin. Chemie Berlin 1886, p. 73 und 230—240). Aber gerade in diesem Falle müssen die beiden synthetischen Leucine mit Berücksichtigung ihrer Abstammung vom Isobutylformaldehyd und von (normaler) Gährungsapronsäure als chemisch verschieden constituirt betrachtet werden.

Monoäthylaspartat kann leicht erhalten werden, indem man eine weingeistige Lösung von salzsaurer Asparaginsäure mit Salzsäure sättigt und nach zwei Tagen zuerst die überschüssige Salzsäure durch einen Luftström und den Rest durch Digeriren mit Baryumcarbonat entfernt. Nach dem Vorgange Schaal's (Ann. Chem. Pharm. 157, 24) konnte ich diesen Aether mittelst Ammoniak wieder in gewöhnliches Asparagin überführen. Mit dem Aether der aus Asparagin durch Salzsäure bei 170—180° dargestellten inactiven Asparaginsäure ist mir diese Umwandlung nicht gelungen, obwohl an der Existenz eines inactiven Asparagins nicht gezweifelt werden kann.

Die beiden Asparagine sowie ihre Derivate werden jetzt von Prof. Grattarola krystallographisch untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung, sowie eingehendere Angaben über Darstellung und Verhalten dieser Verbindungen sollen später in der *Gazzetta chimica* ausführlicher mitgetheilt werden.

Florenz. Laboratorium von Prof. Hugo Schiff.
