

zeitig bildenden Producte sehr mühsamen Untersuchungen weiter verfolgen zu können. Andererseits glaube ich, dass mir ein gewisses Recht zusteht, die Arbeitsfrüchte zu ernten in einem Gebiet, das ich zuerst betreten.

In einer bald zu veröffentlichenden Arbeit werde ich über andere Untersuchungen berichten, die ich bereits angestellt habe und welche mir hoffentlich weitere Belege zu Gunsten meiner Annahme über die Constitution der Säure $C_8H_{12}O_3$ liefern werden; alsdann werde ich ihre Beziehungen zur Camphersäure und zum Campher discutiren. So viel folgt aber schon aus den angeführten Versuchen, dass die für die Camphersäure von Bredt vorgeschlagene Formel allen anderen vorzuziehen ist.

Den Herren D. Trasciatti und C. Egidi, Practicanten im hiesigen Laboratorium, welche mir im analytischen Theil dieser Untersuchung behilflich waren, spreche ich hier meinen Dank aus.

Chemisch-Pharmaceutisches Institut der Universität zu Rom.

52. Ellen P. Cook: Ueber die optische Drehrichtung der Asparaginsäure in wässrigen Lösungen.

(Eingegangen am 2. Februar.)

In Betreff der Rotationsrichtung, welche die aus *l*-Asparagin gewonnene Asparaginsäure in wässrigen Lösungen besitzt, liegen sich widersprechende Angaben vor. Landolt¹⁾ hatte auf Grund später veröffentlichter Beobachtungen Becker's²⁾ den Körper als linksdrehend bezeichnet, während Piutti³⁾ Rechtsdrehung fand, und dieses letztere Verhalten ist in neuester Zeit auch von Marshall⁴⁾ wahrgenommen worden. Dagegen herrscht keine Verschiedenheit darüber, dass, wie zuerst Pasteur⁵⁾ bemerkte, die Asparaginsäure in allen mit Säuren versetzten Lösungen nach rechts, in alkalischen nach links dreht.

Da in Folge der schwachen Activität der Substanz, sowie ihrer geringen Löslichkeit in Wasser die auftretenden Drehungswinkel sehr klein sind, und ausserdem schon geringe Mengen von Säuren oder Alkalien die Rotationsrichtung beeinflussen, so war ein Irrthum in dieser Frage wohl möglich. Prof. Landolt veranlasste mich daher, den Gegenstand von Neuem der Untersuchung zu unterwerfen und

¹⁾ Landolt, Diese Berichte 13, 2331.

²⁾ Becker, Diese Berichte 14, 1035.

³⁾ Piutti, Diese Berichte 19, 1691.

⁴⁾ Mervin Marshall, Journ. chem. Soc. 69, 1022.

⁵⁾ Pasteur, Ann. chim. phys. [3], 31, 78.

diese hat ergeben, dass die wässrigen Lösungen der Asparaginsäure sowohl Rechts- wie Links-Drehung zeigen können, je nach der Temperatur, welche sie besitzen.

Das zu den folgenden Versuchen benutzte Präparat wurde nach dem von H. Schiff¹⁾ angegebenen Verfahren durch Erwärmen von gewöhnlichem *l*-Asparagin ($[\alpha]_D^{26} = -6.0^\circ$ für $C = 0,8$) mit Salzsäure dargestellt, und aus heissem Wasser mehrmals umkrystallisirt, bis Silbernitrat keine Spur von Chlor mehr erkennen liess. Die Substanz war ebenfalls frei von Alkali; beim Veraschen von 1.437 g blieb kein wägbarer Rückstand.

Einige Löslichkeitsbestimmungen der Asparaginsäure ergaben Werthe (I), welche den früher von Engel²⁾ gefundenen (II) nahe liegen. Von 100 Th. Wasser werden folgende Mengen der Substanz aufgenommen:

Temp.	I.	II.
20.5	0.61	0.63
31.5	0.72	0.80
46.0	1.13	1.15
70.0	2.22	2.29

Zur Messung der Drehungswinkel benutzte ich einen grossen, mit 3-theiligem Lippich'schem Polarisator versehenen Apparat, und eine 4 dm lange Röhre. Die letztere besass ein Ansatzrohr zum Einführen eines Thermometers in die Flüssigkeit und war ferner mit einem cylindrischen Mantel umgeben, durch welchen Wasser geleitet wurde, das man zuvor in einem Behälter von 60 L Inhalt auf verschiedene Temperaturen erwärmt hatte. Da wegen der Kleinheit der Drehungswinkel die Rotationsdispersion nicht zur Wirkung kommt, und behufs scharfer Einstellung grosse Lichtintensität wünschenswerth war, so habe ich statt der Natriumflamme eine Auer-Lampe benutzt. Die Umrechnung von α_D auf α_D kann bei kleinen Winkeln mit genügender Sicherheit durch Multiplication mit 0.89 ausgeführt werden.

Die Lösungen sind mittels Wägen beider Bestandtheile hergestellt worden, und es war I bei gewöhnlicher Temperatur nahezu gesättigt, II dagegen übersättigt. Ein Auskrystallisiren der Substanz in der Röhre fand während der Beobachtungen nicht statt. Für die gleichen Temperaturen, bei welchen man die Drehung bestimmte, wurden nachher die specifischen Gewichte ermittelt, und daraus die Concentrationen C berechnet. Die Versuche ergaben folgende Zahlen:

¹⁾ H. Schiff, Diese Berichte 13, 2929.

²⁾ Engel, (Compt. rend. 106, 1736—1888) giebt für die von 100 g Wasser gelöste Anzahl Milligramme Asparaginsäure L die Interpolationsformel:

$$L = 372 + 14.1 t - 0.18124 t^2 + 0.0053 t^3,$$

aus welcher die oben stehenden Werthe berechnet werden.

Lösung No.	Asp. Säure in 100 Th. Lösung	Temp.	Dichte	Asp. Säure in 100 cem Lösung	Beobacht. Drehungs- winkel	Specifische Drehung	
	p	t	d _t	C	α_j	$[\alpha]_j$	$[\alpha]_D$
I	0.528	20°	1.00185	0.531	+ 0.103°	+ 4.90°	+ 4.36°
II	1.872	32	1.043	1.880	+ 0.320	+ 4.25	+ 3.78
»	»	40	1.0015	1.875	+ 0.255	+ 3.40	+ 3.04
»	»	50	1.0001	1.873	+ 0.130	+ 1.74	+ 1.55
»	»	60	0.9917	1.857	+ 0.102	+ 1.37	+ 1.22
»	»	75	0.9821	1.838	0	0	0
»	»	77	0.9800	1.835	- 0.050	- 0.68	- 0.61
»	»	80	0.9777	1.830	- 0.062	- 0.85	- 0.76
»	»	90	0.9747	1.825	- 0.155	- 2.12	- 1.86

Was zunächst die spezifische Drehung der Asparaginsäure bei 20° betrifft, so stimmt diese nahe mit den von Marshall gefundenen Werthen $[\alpha]_D = + 4.67^\circ$ bis 5.32° überein, welche für $c = 0.4$ und $t = 21^\circ$ gelten.

Ferner zeigen aber die obigen Beobachtungen, dass mit steigender Erwärmung die Rechtsdrehung immer mehr abnimmt, bei der Temperatur 75° Inaktivität eintritt, und sodann wachsende Linksdrehung folgt.

Entgegengesetztes Rotationsvermögen tritt, wie Eingangs schon erwähnt, bei der Asparaginsäure auch auf, wenn zu der Lösung derselben entweder freie Säuren oder andererseits Alkalien zugesetzt werden, und zwar zeigt sich nach den Beobachtungen von Becker und Marshall:

a) in sauren Lösungen starke Rechtsdrehung im Betrage von $[\alpha]_D^{20} = + 25^\circ$ bis 34° , wenn Salzsäure oder Schwefelsäure (1 bis 13 Mol. auf 1 Mol. Asparaginsäure, $p = 4$) zugegen ist.

b) in alkalischen Lösungen Linksdrehung, und zwar beträgt $[\alpha]_D^{20} = - 9.1^\circ$ bis 10.4° in Flüssigkeiten, welche auf 1 Mol. Asparaginsäure ($p = 2.5$) 2 bis 3 Mol. Natriumhydroxyd oder Ammoniak enthalten.

Die Ursache dieser verschiedenen Erscheinungen liegt wahrscheinlich in Vorgängen der elektrolytischen Dissociation. In den alkalischen Lösungen findet sich aus den asparaginsäuren Salzen, welche starke Elektrolyten sind, das Säure-Ion $C_4H_5NO_4$ abgespalten, und es muss von diesem die auftretende Linksdrehung herrühren. Die Rechtsdrehung, welche die mit Säure versetzten Lösungen zeigen, ist dagegen grösstentheils den ursprünglichen Molekülen $C_4H_7NO_4$ zuzuschreiben, indem die Dissociation derselben unter diesen Umständen bekanntlich eine starke Verminderung erleidet. Bei den wässrigen Lösungen, welche unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen viel weniger nach rechts

drehen, als die sauren, könnte man annehmen, dass die Asparaginsäure als schwacher Elektrolyt nur eine theilweise Dissociation erfahren hat. Der Uebergang in die Linksdrehung beim Erhitzen kann jedoch schwerlich von einer Zunahme der Concentration der $C_4H_3NO_4$ -Ionen herrühren, da die Wärme bekanntlich nur einen sehr geringen Einfluss auf die Dissociation ausübt. Die anomalen Erscheinungen, welche Walden¹⁾ bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit wässriger Asparaginsäurelösungen beobachtet hat, lassen das Auftreten noch anderer Vorgänge vermuthen.

Ein Wechsel der Drehrichtung in Folge verschiedener Temperatur ist übrigens auch schon bei anderen Körpern wahrgenommen worden. So fand Th. Thomsen²⁾, dass eine etwa 29-procentige wässrige Lösung von gewöhnlicher Aepfelsäure, sowie eine 43-procentige Lösung von neutralem Natriummalat unterhalb $+15^{\circ}$ rechtsdrehend, oberhalb linksdrehend sich verhält.

Was schliesslich die Ursache betrifft, weshalb Becker die wässrigen Lösungen der Asparaginsäure bei 20° linksdrehend fand, so dürfte diese vielleicht darin liegen, dass sein Präparat nicht völlig frei von Alkali oder Baryt war, welch' letzterer bekanntlich früher bei der Darstellung der Substanz benutzt wurde. Dafür spricht auch der hohe Procentgehalt der von ihm angewandten Lösungen (1.2 bis 2.8), welcher sich mit reiner Asparaginsäure nicht erreichen lässt, wohl aber mit alkalihaltiger. Ausserdem habe ich mich überzeugt, dass wenn man zu einer wässrigen Lösung der reinen Säure nur einen Tropfen Natronlauge zufügt, die Drehung sofort von rechts in links übergeht.

Berlin. II. Chemisches Institut der Universität.

53. J. Brüll und P. Friedlaender: Ueber Flavonderivate. IV.

(Eingegangen am 1. Februar.)

In einer früheren Mittheilung³⁾ wurde bereits darauf hingewiesen, dass sich die Reaction zwischen Aldehyden und Chlorgallacetophenon, $C_6H_2(OH)_3COCH_2Cl$, welche unserer Ansicht nach zu Dioxyflavonen führt, auch auf andere in der Seitenkette chlorirte oder bromirte *o*-Oxyacetophenone ausdehnen lässt. Die vorläufigen Resultate die hierüber veröffentlicht wurden, möchten wir durch Nachstehendes ergänzen.

Diacetylresacetophenon.

Nach den Angaben von v. Nencki und Sieber führt Essigsäureanhydrid das Resacetophenon (2.4-Dioxyacetophenon) nur in die

¹⁾ Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. 8, 482.

²⁾ Th. Thomsen, diese Berichte 15, 441.

³⁾ Diese Berichte 29, 1752.