

383. A. Piutti: Ueber die Bildung des activen β -Asparagins.

(Eingegangen am 3. August.)

Es war in vieler Hinsicht interessant, auf einem directen Wege das süsse rechtsdrehende Asparagin zu erhalten, dessen Vorhandensein in den geblühten Wicken ich vor 10 Jahren nachgewiesen habe¹⁾. Die Extractionsmethode liefert geringe Menge des süssen Asparagins, etwa 100 g aus 6500 kg Wicken, weil es vor seinem optischen Antipoden zur Bildung der für die Entwicklung der Pflanze nöthigen Stickstoff enthaltenden Substanzen verbraucht wird.

Auch die Methoden, durch welche ich später die Asparagine dargestellt habe, aus inactivem Aethylaspartat oder aus Oxaleessigäther²⁾, besitzen keinen hohen praktischen Werth. Deshalb habe ich gleich nach dem Erscheinen der Arbeit Walden's über die Bildung der activen antipoden Halogenverbindungen aus gewöhnlichem Asparagin versucht, die linksdrehende Bromsuccinaminsäure (welche man durch Diazotirung und gleichzeitige Bromirung des *l*-Asparagins erhält) zur Darstellung des rechtsdrehenden Asparagins zu verwerthen.

In der That, wenn man, wie Walden³⁾ gezeigt hat, aus *l*-Bromsuccinaminsäure dieselbe rechtsdrehende Aepfelsäure erhält, welche auch aus *d*-Asparagin entsteht, so hätte man glauben können, dass sich durch Amidirung der ersteren Säure das *d*-Asparagin bilden würde. Da ausserdem die Bromsuccinaminsäure sehr leicht und in grösserer Menge aus gewöhnlichem Asparagin erhalten werden kann, so wäre man zu einer bequemen Darstellungsmethode des süssen Asparagins gelangt und hätte gleichzeitig die Aufgabe gelöst, von einem Asparagin zu dem anderen ohne die Vermittlung inactiver Verbindungen zu gelangen. Das Experiment hat aber die Voraussetzungen nicht völlig bestätigt.

Die Amidirung der linksdrehenden Bromsuccinaminsäure durch alkoholisches Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur giebt fast quantitativ das bei 210—212° sich zersetzende fumarsaure Ammon, da das Ammoniak primär das Brom als Bromammonium abspaltet. Erhitzt man dagegen die Bromsuccinaminsäure mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak auf 160°, so bildet sich neben amorphen fluorescirenden Substanzen eine kleine Quantität eines in Alkohol schwer löslichen, aus Wasser in glänzenden Nadeln krystallisirenden, bei 275° sich zersetzenden Körpers, der sich mit dem Aspartimid identisch erwiesen hat, welches ich⁴⁾ vor etwa 10 Jahren durch Amidirung des

¹⁾ Diese Berichte 19, 1691.²⁾ Gazz. chim. 18, 457.³⁾ Diese Berichte 29.⁴⁾ Orosi 9, 198 (1886); Gazz. chim. 18, 473 (1888).

inactiven asparaginsäuren Aethyls und später Körner und Menozzi¹⁾ aus Malein- und Fumarsäureester dargestellt haben.

Aus diesem Aspartimid haben die letzterwähnten Forscher durch Erhitzen mit wässrigem Ammoniak auf 100—105° ein Asparagin erhalten, welches von ihnen als inactiv beschrieben worden ist und als solches auch in dem klassischen Werke von Beilstein²⁾ eingetragen wurde. Die von La Valle ausgeführte krystallographische Untersuchung hat indessen gezeigt, dass jenes Asparagin eine Mischung gleicher Theile der zwei activen Asparagine ist.

Wenn folglich durch die Bildung des Aspartimids aus Bromsuccinaminsäure auch die Entstehung der zwei activen Asparagine bewiesen wird, so empfiehlt sich doch diese Methode weder durch Einfachheit noch durch gute Ausbeute.

Die Leichtigkeit, mit welcher aus dem Asparagin Fumarsäurederivate entstehen (durch Wärme, Einwirkung der Jodalkyle, Zersetzung der Phtalylasparaginsäure etc.) hat mich auf die Aehnlichkeit mit dem Verhalten einiger Maleinsäureimide (Methyl-, Aethyl-, Benzylmaleinimid) hingewiesen, welche ich vor Kurzem mit Hrn. Giustini studirt habe. Dieselben waren aus den entsprechenden Maleinaminsäuren dargestellt, welche ihrerseits durch Einwirkung der Aminbasen auf eine Benzollösung von Maleinsäureanhydrid erhalten worden waren. Es wurde beobachtet, dass sich beim längeren Durchleiten von Aethylamin in der eben erwähnten Lösung eine Substanz bildete, welche nicht mehr das Verhalten einer Amidosäure, sondern jenes einer amidirten Säure zeigte. Da mit Leichtigkeit eine Addition an der doppelten Bindung des Maleinsäureanhydrids stattfand, so war es interessant, den einfachsten Fall näher zu untersuchen, d. h. die Einwirkung des Ammoniaks auf das Maleinsäureanhydrid, welche nach Anschütz³⁾ beim Arbeiten in Benzol oder Chloroform nur Maleinaminsäure giebt. Lässt man dagegen auf Maleinsäureanhydrid bei 105—110° eine concentrirte alkoholische Ammoniaklösung einwirken, so erhält man ein gelbliches Product, welches in Wasser gelöst und mit Peligot's Kupferoxyd behandelt, eine intensiv blau gefärbte Lösung giebt, aus welcher sich nach und nach kleine Krystalle eines in Wasser fast unlöslichen Kupfersalzes abscheiden. Durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff erhält man daraus eine Mischung der beiden mit den natürlichen identischen Asparagine.

¹⁾ Gazz. chim. 17, 229 (1887).

²⁾ In diesem Handbuch 1. Bd. 3. Aufl., S. 1379 wird dieses hypothetische inactive Asparagin mit dem isomeren inactiven α -Asparagin $\text{CONH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ verwechselt, welches ich bei Amidirung des inactiven asparaginsäuren Aethyls (und des α -Monoäthylasparaginsäureesters, Schmp. 164—165) erhalten habe. (Gazz. chim. 18, 474, 465.)

³⁾ Ann. d. Chem. 259, 138.

Prof. E. Scacchi war so freundlich, die Krystalle zu untersuchen, und theilt mir die folgenden Resultate mit.

»Die untersuchten Krystalle sind farblos, mit Glasglanz und haben die Form von lang gestreckten Prismen. Aus der Lage der Grenzfläche sowie aus den erhaltenen Zahlen geht hervor, dass die Substanz dem rhombischen System, hemiëdrischer Klasse angehört. Die ausgeführten Messungen beweisen, dass die untersuchten Krystalle mit den von verschiedenen Seiten ¹⁾ schon gemessenen Asparaginkrystallen identisch sind. Darunter waren die Complementzwillinge oft vertreten.«

	Gemessene Winkel	Rammels	Miller	Pasteur	Kopp	
C o	63.12	62.47	—	63.07	—	
{ o p	27.15	—	—	—	—	
{ p C'	90.03	—	—	—	—	
2 o	57.04	—	—	—	—	
{ o p'	55.35	—	—	—	—	
{ p' r	69.18 ^{1/2}	—	—	—	—	
C q	39.52	—	39.47	—	—	40.54 (Bernhardi)
{ q r	21.22	—	—	—	—	—
{ C r	59.25	—	—	59.14	—	—
{ r r''	62.11	—	62.42	—	63.10	—
p p'	50.20	50.20	50.42	50.23	50.45	50.42 (Groth)
{ o q'	84.22	—	—	—	—	—
{ q' p'	73.32	—	—	—	—	—
{ o q	52.58	—	—	—	—	—

In den bis jetzt angestellten Versuchen wird etwa ein Viertel des angewandten Maleïnsäureanhydrids in β -Asparagin umgewandelt, deshalb scheint diese Methode ziemlich vortheilhaft für die Darstellung des *d*-Asparagins zu sein.

Die Addition des Ammoniaks zu dem Maleïnanhydrid unter den angegebenen Versuchsbedingungen berechtigt uns nicht, auf die maleïnoïde Configuration des Asparagins zu schliessen, besonders nicht, da bis jetzt Asparaginderivate aus Fumarsäureabkömmlingen erhalten worden sind. Deshalb habe ich Versuche mit flüssigem Ammoniak angestellt, über welche ich später berichten werde.

N e a p e l. Pharmaceutisch-toxikologisches Institut.

¹⁾ Rammelsberg, Handbuch der Krystallphysik. Chemie II. Abth. S. 187.