

Leider lässt sich wegen der geringen Löslichkeit der Linksmandelsäure mit den jetzigen Hilfsmitteln das spezifische Rotationsvermögen nicht mit Zuverlässigkeit berechnen. Allerdings ist hier wegen des geradlinigen Verlaufes der beiden Curven eine Extrapolation zulässig, so dass man für das spezifische Drehungsvermögen der reinen Substanz etwa das Mittel aus  $-212.52$  und  $-209.95$ , nämlich  $-211.2$  annehmen könnte. Mit Sicherheit wäre dies experimentell nur festzustellen, wenn man die Beobachtungen bei viel höherer Temperatur als  $20^{\circ}$  vornehmen oder wenn man eine klare Platte geschmolzener Mandelsäure untersuchen würde, wie dies Biot bei der Weinsäure ausgeführt hat. Ich habe diese Versuche bis jetzt noch nicht gemacht, weil für meine Zwecke (siehe folgende Mittheilung) das ermittelte Curvenstück vollständig genügte.

Folgende Beobachtungen mögen als vereinzelt hier noch angeführt werden. Eine Lösung, für die bei  $20^{\circ}$   $[\alpha]_D = -155.82^{\circ}$  gefunden wurde, ergab bei  $30^{\circ}$ :  $-150.38^{\circ}$ . — Eine Erhöhung des Rotationswinkels und somit der spezifischen Drehung wird durch Zusatz von Borsäure erreicht.

### 300. J. Lewkowitsch: Spaltung der inactiven Mandelsäure in ihre beiden optisch activen Isomeren.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor einem Jahre konnte ich der Gesellschaft mittheilen<sup>1)</sup>, dass ich aus inactiver, aus Benzaldehyd bereiteter Mandelsäure rechtsdrehende Mandelsäure dargestellt hatte. Ich war von der Ansicht ausgegangen, dass die inactive Mandelsäure, wie die Traubensäure, ein Gemisch zweier entgegengesetzt drehender Moleküle sein könnte; wenn auch die gefundene Thatsache zu Gunsten dieser Annahme sprach, hatte ich es doch vermieden, jene Mittheilung Spaltung der Mandelsäure zu betiteln, weil die Gewinnung des einen Isomeren immerhin noch kein unanfechtbarer Beweis für meine Hypothese war. Heute bin ich nun in der Lage, unwiderleglich beweisen zu können, dass die inactive Mandelsäure aus gleichen Theilen rechtsdrehender und linksdrehender Mandelsäure besteht, indem es mir gelungen ist, die inactive Säure nach mehreren Methoden in beide active Isomere zu spalten und erstere selbst wieder aus den Componenten zu erzeugen.

Dem beschränkten Raum dieser Berichte Rechnung tragend, will ich hier meine Versuche nur kurz beschreiben mit dem Vorbehalte, dieselben an einem anderen Orte ausführlicher zu geben.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1505.

## I. Spaltung der inactiven Mandelsäure durch Pilze.

a) Gewinnung der Rechtsmandelsäure durch *Penicillium glaucum*.

Durch das Wachsthum von *Penicillium glaucum* wird die in einer geeigneten Nährlösung enthaltene inactive Mandelsäure in der Weise gespalten, dass der linksdrehende Theil zum Aufbau der Zellen verwendet wird, während der rechtsdrehende übrig bleibt. Die von mir benutzten Nährlösungen enthielten in der Regel auf je ein Liter destillirtes Wasser eine 3 g Mandelsäure entsprechende Menge ihres Ammoniumsalzes und etwa 1.25 g verschiedener anorganischer Salze. Je ein Liter der mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzten Flüssigkeit wurde in einem zwei Liter fassenden und mit Baumwolle verstopften Kolben eine halbe Stunde lang in wallendem Sieden erhalten und, um mich dessen zu vergewissern, dass alle Keime getödtet waren, einige Tage stehen gelassen, ehe zur Aussaat geschritten wurde. Hierdurch sowie durch eine besondere Reihe von Controlversuchen überzeugte ich mich, dass bei dieser Methode meine Flüssigkeiten vollständig sterilisirt wurden. Alsdann wurden mit dem Platindrahte wenige Sporen einer ganz reinen *Penicillium*cultur unter Beobachtung aller Vorsichtsmassregeln hinzugefügt und die Versuchsflüssigkeiten in ein besonderes Zimmer gebracht, in welchem — in den wärmeren Jahreszeiten wenigstens — eine ziemlich constante Temperatur herrschte. Wenn das Wachsthum des Pilzes sein Ende erreicht, was — constante Temperatur vorausgesetzt — nach etwa sechs Wochen der Fall ist, wird der Versuch unterbrochen und aus der stark eingeengten Lösung die Mandelsäure durch Ausschütteln mit Aether abgeschieden. Aus dem mit Wasser aufgenommenen Rückstande, der neben rechtsdrehender Mandelsäure noch etwas unzersetzte, also inactive Säure enthielt, krystallisirt zuerst reine Rechtsmandelsäure wie ich das rechtsdrehende Isomere nennen will, aus.

War die den Versuchen zu Grunde liegende Hypothese richtig, so konnten einige Eigenschaften der Rechtsmandelsäure a priori bestimmt werden. Es musste zunächst ihr Rotationsvermögen genau dem der Linksmandelsäure, natürlich mit entgegengesetztem Vorzeichen, gleich sein; die für das specifische Drehungsvermögen der Linksmandelsäure gefundene Gleichung (s. vorige Mittheilung)

$$[\alpha]_D = 212.52 - 0.5777 q$$

musste daher auch für das Rotationsvermögen der Rechtsmandelsäure in wässriger Lösung —  $[\alpha]_D$  jetzt positiv genommen — vollständige Giltigkeit haben. Der Versuch bestätigte vollkommen diese Voraussetzung. Ich führe folgende zwei Bestimmungen an, die mit zwei aus verschiedenen Bereitungen herstammenden Proben durchgeführt wurden.

Specificisches Drehungsvermögen der Rechtsmandelsäure  
bei 20°.

No.	$p$	$q$	$d$	L in mm	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$		Diff.
						gefunden	berechnet	
1	2.886	97.114	1.0055	100.123	+ 4.550	+ 156.57	+ 156.42	-0.15
2	2.955	97.045	1.0055	100.123	+ 4.657	+ 156.16	+ 156.46	+0.30

Ferner musste daher die Rechtsmandelsäure mit einer gleichen Menge von Linksmandelsäure ein inaktives Gemisch ergeben; auch hier entsprach das Experiment dem apriorischen Postulate. Eine concentrirte wässrige Lösung von 0.3 g Rechtsmandelsäure und 0.3 g Linksmandelsäure verhielt sich gegen die Ebene des polarisirten Lichtes vollkommen inactiv.

Nun war, nach Analogie des Verhaltens der Weinsäuren auch zu erwarten, dass für Schmelzpunkt und Löslichkeit dieselben Zahlen wie bei der Linksweinsäure gefunden werden würden. Auch dies konnte experimentell verificirt werden. Der Schmelzpunkt wurde zugleich mit dem der Linksmandelsäure an demselben Thermometer bestimmt; beide Proben schmolzen gleichzeitig bei 132.8° (corr.). Die Löslichkeitsbestimmung<sup>1)</sup> ergab, dass 8.54 Theile Säure in 100 Theilen Wasser bei 20° löslich sind; die für Linksmandelsäure gefundene Zahl war 8.64.

Rechtsmandelsäure stimmt also mit Linksmandelsäure in allen Stücken überein, ausgenommen in der Drehungsrichtung der Ebene des polarisirten Lichtes. — Ueber die Krystallform will ich mir noch weitere Mittheilungen vorbehalten. —

Die Mutterlauge der reinen Rechtsmandelsäure lieferte noch mehrere Krystallisationen, welche ein Gemisch von rechtsdrehender und inactiver Mandelsäure darstellten. Mit Hilfe der Formel  $[\alpha]_D = 212.52 - 0.5777 q$  liess sich der Procentgehalt an activer Säure feststellen: es ergaben die Gemische nach einander an Rechtsmandelsäure 95.08 pCt., 90.77 pCt., 87.95 pCt. Der Schmelzpunkt der einzelnen Portionen lag dementsprechend bei 130°, 128—130°, 125—126°. In der folgenden Krystallisation konnte man schon mit blossem Auge an den Krystallen einen grösseren Procentgehalt an inactiver Säure erkennen.

Angeregt durch die Beobachtungen Pasteur's und Brefeld's über Wachsthum von Schimmelpilzen bei Abschluss der Luft, habe ich versucht, Penicillium in der Flüssigkeit wachsen zu lassen. Von vielen Versuchen ist mir nur einer vollkommen gelungen. Ich habe

<sup>1)</sup> Ein sehr schwacher Geruch des Rückstandes nach Bittermandelöl zeigte, dass ein kleiner Theil beim Eindampfen oxydirt worden war.

ihn erst in den letzten Tagen, als das Mycelium die Oberfläche erreichte und zu fruktificiren begann, unterbrochen und das merkwürdige Resultat gefunden, dass etwa 0.1 g Linksmandelsäure entstanden war (aus 3 g inactiver Mandelsäure).

b) Gewinnung der Linksmandelsäure durch *Saccharomyces ellipsoideus* und einen Schizomyceten (*Vibrio?*).

Im Laufe der Untersuchungen waren in eine der Nährlösungen zufällig Sporen einer unreinen *Penicillium*cultur ausgesät worden; der Versuch verlief anfangs wegen des Vorwaltens der Säure ebenso wie die früheren, nach etwa 20 Tagen hörte aber das Wachstum von *Penicillium* auf, die Flüssigkeit wurde trüb und gelblich, kurz, es zeigten sich deutlich alle Anzeichen einer Spaltpilzvegetation, wie dies denn auch später die mikroskopische Untersuchung bestätigte. Optisch geprüft drehte die Lösung die Polarisationssebene nach links. Durch Aussaat derselben *Penicillium*sporen in eine grössere Zahl von Versuchsflüssigkeiten erhielt ich dasselbe Resultat; neun von zwölfen ergeben eine linksdrehende, die übrigen drei eine inactive Lösung.

Die Mandelsäure wurde ebenso, wie oben beschrieben wurde, gewonnen. Aus dem ätherischen Rückstand krystallisirte zuerst — erste und zweite Krystallisation — reine inactive Mandelsäure vom Schmelzpunkt 118°. Erst die folgenden Krystallisationen ergaben Gemische (schon makroskopisch an den Krystallen von zweierlei Habitus erkennbar) von inactiver und linksdrehender Mandelsäure mit den folgenden Procentgehalten an letzterer: 1) 16.8 pCt.; 2) 36.72 pCt.; 3) 37.75 pCt.; 4) 71.44 pCt. Die Schmelzpunkte der Gemische waren in derselben Reihenfolge 1) 110—120°; 2) und 3) 113—125°; 4) 122—125°. Die letzte Portion ergab eine für die Analyse zu geringe Menge, war aber jedenfalls noch reicher an Linksmandelsäure.

Es galt nun den Pilz, der die Spaltung der inactiven Mandelsäure zu Wege brachte, zu isoliren. Infektionsversuche mit den linksdrehenden Flüssigkeiten führten zu keinem Resultate. Daher wählte ich wieder eine unreine *Penicillium*cultur zur Aussaat, durch die in 2 von 3 Fällen Linksdrehung hervorgerufen wurde. Die mikroskopische Prüfung zeigte in den Flüssigkeiten neben fast vollständig verdrängten *Penicillium*sporen: *Saccharomyces ellipsoideus* und einen Spaltpilz. Was für ein Spaltpilz es ist, kann ich jetzt noch nicht mit Sicherheit angeben, ich möchte ihn jedoch für einen *Vibrio* halten; vielleicht wird es sich auch gar nicht ohne Studium der Entwicklungsgeschichte feststellen lassen. Da er so leicht zu erhalten ist, muss er wohl häufig in der Luft anzutreffen sein.

Zunächst überzeugte ich mich, dass durch Aussaat eines Tropfens der beiden Flüssigkeiten in eine für Spaltpilze geeignetere Nährlösung die inactive Mandelsäure in derselben Weise gespalten wurde. In

den schwach angesäuerten Lösungen entwickelte sich zuerst *Saccharomyces*; war hierdurch die Lösung neutral geworden, so folgte eine lebhaft spaltpilzvegetation. In allen Fällen drehten die Flüssigkeiten nach links.

Jene beiden Pilze wurden nun durch Umzüchten einerseits in eine saure, andererseits in eine neutrale oder schwach alkalische Nährlösung, die weinsaures Ammonium enthielt, unter Anwendung von Kleb's Methode der fraktionirten Cultur getrennt und rein erhalten.

Der Schlussversuch in Mandelsäure enthaltender Nährlösung ergab für *Saccharomyces ellipsoideus* in zwei Fällen, in denen die mikroskopische Untersuchung zuletzt ausschliesslich nur *Saccharomyces ellipsoideus* erkennen liess, Spaltung der Säure mit Zurücklassung der Linksmandelsäure; in zwei anderen Fällen, in denen aber neben dem Sprosspilz eine sehr reiche Spaltpilzvegetation beobachtet wurde, war die Lösung inactiv. Aus verschiedenen Gründen möchte ich den beiden letzten Versuchen keinen entscheidenden Werth beilegen.

Den Schlussversuch an Mandelsäure mit dem Spaltpilze habe ich bis jetzt noch nicht in voller Strenge durchführen können. Die neutrale Lösung war während des Kochens (behufs Sterilisirung) sauer geworden, und die wenigen in dem zur Aussaat benutzten Culturen nur sehr spärlich vorhandenen Hefezellen hatten das Uebergewicht über den Spaltpilz bekommen<sup>1)</sup>, der sich erst später entwickeln konnte. (Die Lösungen drehten allerdings die Polarisations ebene nach links.) Doch ist kaum zu bezweifeln, dass der Schizomycet auch aus der Mandelsäure sich nur den rechtsdrehenden Theil aneignet und den linksdrehenden übrig lässt, wie ich aus folgenden Versuchen zu schliessen mich für berechtigt halte. Dass der Mandelsäure vollkommen analoge Verhalten der Traubensäure, welche bekanntlich durch *Penicillium glaucum* in der Weise gespalten wird, dass Linksweinsäure übrig bleibt, liess vermuthen, dass mein Schizomycet die umgekehrte Erscheinung hervorrufen würde, so dass durch Entstehen von Rechtsweinsäure eine rechtsdrehende Lösung resultiren müsste. Dies trat auch ein. Ich stellte fünf, vollkommen einwandfreie Versuche mit dem Spaltpilze an Traubensäure an, nach deren Beendigung kein lebender oder abgestorbener Hefepilz unter dem Mikroskope wahrgenommen werden konnte. Sämmtliche fünf Flüssigkeiten zeigten deutlich Rechtsdrehung der Ebene des polarisirten Lichtes.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Selbst in sehr schwach sauren Lösungen entwickelt sich der Spaltpilz nicht.

<sup>2)</sup> Ich habe diese an der Traubensäure gemachte Beobachtung für neu gehalten und möchte sie auch noch dafür halten trotz folgender gegentheiliger Angabe von Schützenberger (Die Gährungserscheinungen. Leipzig. 1876, p. 186): »Beim Gähren des weinsauren Ammoniaks hat Pasteur ein dem Milchsäureferment gleichendes Ferment gefunden, bei dessen Einwirkung auf

Noch eine Thatsache, für die ich bis jetzt keine Erklärung weiss, möge hier ihren Platz finden. Während die gesammelten rechtsdrehenden Flüssigkeiten sich stets durch spontane Infektion mit Schimmelpilzen bedeckten, kamen in den gesammelten linksdrehenden Flüssigkeiten<sup>1)</sup>, wenn sie auch noch so lange neben jenen offen standen, Organismen nie zur Entwicklung, selbst dann nicht, wenn Penicilliumsporen eingesät wurden. Und doch gedeiht, wie ich mich durch besondere Versuche überzeugte, Penicillium recht gut in einer reinen Linksmandelsäure enthaltenden Nährlösung.

## II. Spaltung der inactiven Mandelsäure durch Cinchonin.

Die von Pasteur und nach ihm von Bremer<sup>2)</sup> angewandte Methode, Traubensäure resp. inactive Aepfelsäure durch Cinchonin zu spalten, gab auch bei der Mandelsäure das erhoffte Resultat.

Gleiche Moleküle inactiver Mandelsäure und reinen krystallisirten Cinchonins, 8.8g und 17g, wurden in der genügenden Menge kochenden Wassers gelöst; etwa 0.9g Cinchonin gingen dabei nicht in Lösung. Durch Hineinbringen eines Krystalles von rechtsmandelsaurem Cinchonin — der allerdings erst mit einiger Mühe zu erhalten ist — scheidet sich in prachtvollen, zu Rosetten gruppirter Nadeln eine reichliche Krystallisation von rechtsmandelsaurem Cinchonin aus. Die Ausbeute betrug ca. 10g statt 12.4g.

Das Salz ist wasserfrei; im Capillarröhrchen werden die Krystalle bei 140° gelblich und beginnen bei 150° sich zu zersetzen. Das spezifische Drehungsvermögen derselben wurde in Hesse's Chloroformmischung<sup>3)</sup> bei 20° bestimmt.

$p$	$q$	$d$	L in mm	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$
1.944	98.056	1.2516	100.123	+ 3.75°	+ 153.91

das paraweinsaure Ammoniak die linksdrehende Weinsäure zersetzt wird.« Die Originalmittheilung Pasteur's habe ich nicht auffinden können, auch sonst in der Literatur keine diesbezüglichen Angaben angetroffen. Die Stelle, auf die sich Schützenberger bezieht, scheint mir eine in den Compt. rend. 46, 615, enthaltene Abhandlung Pasteur's zu sein, wo aber gerade das Gegentheil behauptet wird, nämlich dass Linksweinsäure übrig bleibt. Eine Andeutung Pasteur's, dass er sich mit der Einwirkung von »Anaëroben« auf traubensaures Calcium beschäftigen wolle, befindet sich Compt. rend. 56, 421.

<sup>1)</sup> Beide waren angesäuert worden, um die Entwicklung von Spaltpilzen zu verhindern.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 352.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 176, 203. 2 Volumina Chloroform und ein Volumen Alkohol von 97 Volumprocent.

Die aus dem Cinchoninsalz gewonnene, krystallisirte Rechtsmandelsäure (durch Ausfällen des Cinchonins mittelst Ammoniak aus der wässerigen Lösung) schmolz bei  $133^{\circ}$  (corr.) und erwies sich bei der optischen Prüfung als vollkommen rein.

$p$	$q$	$d$	L in mm	$\alpha_D$ bei $20^{\circ}$	$[\alpha]_D$ gefunden	$[\alpha]_D$ berechnet	Diff.
2.864	97,136	1.0053	100.123	+ 4.504 <sup>0</sup>	+ 156.21	+ 156.40	+ 0.19

Das Filtrat vom rechtsmandelsauren Cinchonin färbte sich beim Eindampfen tief gelb; erst nach wochenlangem Stehen im Vacuum war ein kleiner Theil linksmandelsauren Cinchoninsalzes, ca. 3 g, auskrystallisirt. Die optische Analyse der daraus gewonnenen Mandelsäure ergab 94 pCt. linksdrehender Mandelsäure.

Zum Vergleich hatte ich mir aus reiner Linksmandelsäure und Cinchonin linksmandelsaures Cinchonin dargestellt. Dasselbe krystallisirt ebenso wie das rechtsmandelsaure Salz und ist ebenfalls wasserfrei. In Wasser ist es viel löslicher als letzteres; im Haarröhrchen wird es bei  $160^{\circ}$  gelblich und zersetzt sich bald darauf. In Chloroformmischung polarisirt lieferte es folgende Werthe:

$q$	$p$	$d$	L in mm	$\alpha_D$ bei $20^{\circ}$	$[\alpha]_D$
1.946	98.054	1.2575	100.123	+ 2.245 <sup>0</sup>	+ 91.64

Das Filtrat von jenen 3 g Cinchoninsalz schied keine Krystalle mehr während achtstägigen Verweilens im Vacuum ab; beim weiteren Eindampfen traten schmierige Produkte auf. Von diesen wurde abfiltrirt und die ganze Flüssigkeit auf Mandelsäure verarbeitet. Der mit Wasser aufgenommene Rückstand enthielt Linksmandelsäure und inactive Mandelsäure. Ebenso wie früher schied sich zuerst in ausgebildeten, bei  $117^{\circ}$ — $118^{\circ}$  schmelzenden Krystallen, vollkommen inactive Mandelsäure ab. Die Mutterlauge, welche sehr starke Linksdrehung zeigte, habe ich bis jetzt noch nicht untersucht.

Die inactive, aus Bittermandelöl bereitete Mandelsäure besteht demnach wie im Obigen zur Genüge bewiesen ist, aus je einem Molekül Rechts- und Linksmandelsäure. Dass ich aus gleichen Theilen der beiden Isomeren ein inactives Gemisch erhalten habe, ist schon früher erwähnt worden; es bleibt mir nur übrig hinzuzufügen, dass diese synthetisirte Mandelsäure bei  $118^{\circ}$  schmolz und auch sonst sich der inactiven Mandelsäure vollkommen gleich verhielt.

Es besteht demnach *mutatis mutandis* eine vollständige Analogie zwischen den Mandelsäuren und den Weinsäuren; hier wie dort haben wir die beiden activen Säuren und die aus gleichen Theilen beider bestehenden inactiven Verbindungen: die Traubensäure und die künstliche Mandelsäure.

Für letztere möchte ich den Namen Paramandelsäure vorschlagen, einmal, um dadurch die Aehnlichkeit mit der Traubensäure oder Paraweinsäure auszudrücken, dann aber, weil ich den Namen »inactive Mandelsäure« für eine vierte, nicht spaltbare Mandelsäure — analog der inactiven Weinsäure — reserviren möchte.

Auf dieser vollkommenen Analogie fussend, glaube ich zu der Annahme berechtigt zu sein, dass die Linksmandelsäure durch Paramandelsäure hindurch sich wird in Rechtsmandelsäure umwandeln lassen. Nach dieser Richtung hin habe ich erst einige Versuche angestellt, doch bis jetzt schon gefunden, dass sich die Linksmandelsäure in eine inactive Säure umwandeln lässt. 4 g Linksmandelsäure im zugeschmolzenen Rohre 26 Stunden auf 160° erhitzt, gaben neben etwas Bittermandelöl etwa noch 2 pCt. linksdrehender Mandelsäure. Ohne Zweifel wird durch längeres Erhitzen die Umwandlung eine vollständige werden.

Zum Schluss möchte ich mir noch einige Bemerkungen über die beiden von mir bei der Spaltung der Paramandelsäure angewendeten Methoden erlauben. Die zweite Methode, die Spaltung durch Cinchonin ist sicherlich eine allgemeine, um solche Verbindungen wie Traubensäure, Paraäpfelsäure, Paramandelsäure in ihre Componenten zu zerlegen. So kann man voraussehen, dass die inactive oder Paracamphersäure, die bei der Oxydation von inactivem (Lavendel) Campher mit Salpetersäure entsteht, sich mit Hilfe jenes Alkaloïdes in die beiden (bekannten) activen Camphersäuren wird spalten lassen. Doch erleidet diese Methode insofern eine beschränkte Anwendung, als sie sich naturgemäss nur bei Säuren wird brauchen lassen.

Dagegen scheint mir die Spaltung durch Pilze bei der in Bezug auf Nahrung wenig wählrischen Natur derselben eine Methode von ganz allgemeiner Anwendbarkeit zu sein. Sie wird vielleicht ein Mittel abgeben, um den van't Hoff'schen Satz: »Alle optisch activen Substanzen enthalten stets ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome« auf seine Umkehrbarkeit zu prüfen. Man wird auf diese Weise sehen können, ob Verbindungen, die ein asymmetrisches C-Atom enthalten und die Ebene des polarisirten Lichtes nicht drehen, wie: Glycerinsäure, Brenzweinsäure, Secundärer Butylalkohol, die  $\alpha$ -Alanine u. s. w. ihre optische Inactivität einer ähnlichen Constitution wie



die Paramandelsäure und die Traubensäure verdanken<sup>1)</sup>. Sicherlich wird sich diese Methode mit Erfolg bei allen denjenigen künstlich dargestellten Kohlenstoffverbindungen anwenden lassen, deren eines optisch actives Isomeres bekannt ist. So glaube ich ohne Bedenken behaupten zu können, dass sich z. B. aus dem unlängst synthetisch dargestellten Tyrosin<sup>2)</sup> (welches optisch inactiv sein wird), aus der gewöhnlichen, inactiven Aethylidenmilchsäure<sup>3)</sup>, aus der Paraäpfelsäure vielleicht auch aus der Camphersäure u. s. w. durch Pilzwachsthum werden optisch actives Tyrosin, optisch active Milchsäure u. s. w. darstellen lassen.

Schliesslich dürfte sich vielleicht mit Hilfe dieser Methode ein kleiner Beitrag zu der in letzter Zeit wieder lebhafter discutirten Benzolformel geben lassen. Nach dem Kekulé'schen Schema ist wegen der sogenannten doppelten Bindungen, ein asymmetrisches C-Atom im Kern nicht vorhanden und daher nach Le Bel-van't Hoff ein optisch actives Benzolderivat — wenn nicht etwa wie bei der Mandelsäure die Asymmetrie in der Seitenkette vorhanden ist — unmöglich und in der That auch unbekannt. Die Ladenburg'sche Prismenformel dagegen lässt in einem trisubstituirten Benzolderivat solch ein C-Atom und somit nach jener Hypothese Activität zu. Ein derartiges Triderivat, welches in die geläufigere Sechseckformel übertragen ein (1) (2) (3) Derivat mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom in der Stellung (5) wäre, wie z. B. *m*-Toluidin-*o*-Sulfonsäure, benachbarte *o*-Nitrooxybenzoësäure u. s. w., würde zwar selbst, wie bisher noch alle künstlich dargestellten Körper, die Polarisations ebene nicht drehen, dürfte sich aber vielleicht durch Pilze in zwei active Isomere spalten lassen.

Ich bin mir selbst sehr wohl bewusst, dass diese Raisonnements zum Theil auf sehr schwachen Füßen ruhen, glaube aber doch, dass es sich immerhin verlohnen dürfte, nach diesen Richtungen hin, wie ich es beabsichtige, Versuche anzustellen. Vielleicht wird es durch derartige und ähnliche Untersuchungen gelingen, dem bis jetzt noch

<sup>1)</sup> Methylpropylcarbinol und Propylenglykol sind bereits nach dieser Methode in einer activen Modifikation gewonnen worden.

<sup>2)</sup> Erlenmeyer und Lipp. Diese Berichte XV, 1545. Friedländer und Mähly *ibid.* XVI, 854.

<sup>3)</sup> Die Ueberführung der activen Milchsäure durch Erhitzen in die inactive Modification, sowie die von Klimenko gefundene Thatsache, dass beim Aetherificiren der ersteren ein optisch activer Aethylester der gewöhnlichen Säure entsteht (Beilstein. Handbuch S. 428) scheinen mir ganz entschieden darauf hinzudeuten.

der Lösung harrenden Probleme, optisch active Substanzen synthetisch, — nicht durch Spaltung — darzustellen, näher zu kommen und die Lebenskraft aus dem letzten Schlupfwinkel, den ihr Pasteur bereitet hat, zu vertreiben.

Berlin. Chem. Laborat. d. landwirthsch. Hochschule.

### 301. Paul Wispek: Untersuchungen über die Derivate des Mesitylens.

(Eingegangen am 25. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als Fortsetzung zu den im XV. Jahrgange dieser Berichte (S. 1743) von Hrn. Prof. Radziszewski und mir veröffentlichten Untersuchungen über die Substitutionsprodukte der Xylole wurde der nächste homologe Kohlenwasserstoff — das Mesitylen — einem eingehenden Studium unterworfen. Die erhaltenen Resultate sind im Folgenden zusammengestellt.

Mesitylbromid,  $C_6H_3[1]CH_3[3]CH_3[5]CH_2Br$

bildet weisse, lange Prismen, die bei  $37.5-38^{\circ}C.$  schmelzen und bei  $229-231^{\circ}C.$  (bei 740 mm) unter geringer Zersetzung sieden. Es ist in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich und krystallisirt aus heissem Aether in langen Nadeln, die tafelförmige Aggregate bilden. Durch Destillation wird es in langgestreckten Prismen erhalten. Seine Dämpfe reizen die Augen sehr heftig zu Thränen. Die Analyse gab 40.00 pCt. Brom statt 40.20 pCt. berechnet für  $C_9H_{11}Br$ .

Bei der Destillation des rohen Bromirungsproduktes bleibt immer eine sehr ansehnliche Menge verkohlter Massen im Kolben zurück. Ungleich bessere Resultate werden erhalten, wenn man auf das Mesitylen eine unzureichende Menge Brom ( $\frac{2}{3}$  des theoretischen Gewichts) einwirken lässt und nachher das unangegriffene Mesitylen abdestillirt. Die Temperatur des Oelbades darf nie  $150^{\circ}C.$  überschreiten; als beste habe ich die zwischen  $135-145^{\circ}C.$  liegende gefunden. Man bekommt auf diese Weise beinahe die theoretische Ausbeute.

Essigsäuremesityläther,  $C_9H_{11} \cdot C_2H_3O_2$ , bildet eine farblose, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, die bei  $228-231^{\circ}C.$  (bei 745 mm) siedet, und ein specifisches Gewicht 1.0903 bei  $16.5^{\circ}C.$  besitzt. Wenn es Spuren von Wasser enthält, so zersetzt es sich damit theilweise bei der Destillation, wobei der Geruch von Essigsäure wahrgenommen wird. Bei der Analyse wurden:

	Gefunden	Berechnet
H	7.60	7.86 pCt.
C	73.99	74.16 »