

Geschwindigkeit der gegenseitigen Zersetzung des Peroxyds und der unterchlorigen Säure.

Diese Beobachtungen erfordern eine allseitige Prüfung der Frage: ob es nöthig ist, eine tief gehende (constitutionelle) Verschiedenheit der Peroxyde anzunehmen. Vielleicht genügen thermochemische Gründe allein, um die Verschiedenheit ihrer Reactionen verständlich zu machen.

Odessa, Chem. Laboratorium der Neuruss. Universität.

**25. W. Marckwald und Alex. McKenzie:
Ueber die Spaltung racemischer Verbindungen in
die activen Componenten.**

(Eingegangen am 11. Januar.)

Die soeben¹⁾ unter obigem Titel erschienene Abhandlung von E. Fischer richtet sich gegen unsere vorläufige Mittheilung²⁾: »Ueber eine principiell neue Methode zur Spaltung racemischer Verbindungen in die activen Bestandtheile.« Herr E. Fischer bestreitet die principielle Neuheit unserer Methode und findet, dass unsere Beobachtungen ganz in den Rahmen der Ideen fallen, welche er bei dem Studium der Enzymwirkungen verfolgt habe.

Wir haben unsere Methode deshalb als principiell neu bezeichnet, weil unseres Wissens die von uns ausgeführte Spaltung der Mandelsäure den ersten und überhaupt einzigen Fall darstellte, in welchem eine optisch-active Verbindung aus der Racem- bzw. *dl*-Verbindung nach einer wesentlich anderen, als einer der drei Pasteur'schen Methoden isoliert worden war. Hr. E. Fischer führt hiergegen seine früheren, berühmten Versuche über das Verhalten gewisser Glucoside gegen Enzyme an. Dazu bemerken wir: 1. Ein Verfahren zur Spaltung inactiver Verbindungen in die activen Componenten durch Enzymwirkung giebt es bisher nicht. Auf die oben erwähnten Versuche E. Fischer's würde wahrscheinlich ein solches Verfahren sich gründen lassen, aber weder hat Hr. E. Fischer ein solches Verfahren damals durchgeführt, noch auf die Absicht oder Möglichkeit der Durchführung hingewiesen. 2. Eine solche Spaltung, selbst wenn sie verwirklicht worden wäre, würde kaum als wesentlich verschieden von der Pilzspaltung zu bezeichnen sein mit Rücksicht auf die auch von Hrn. E. Fischer hervorgehobene »Analogie der Enzymwirkung mit derjenigen der Mikroorganismen«. Jedenfalls würden

¹⁾ Diese Berichte 32, 3617.

²⁾ Diese Berichte 32, 2131.

wir uns auch dann für berechtigt erachtet haben, unsere Spaltung mittels durchsichtiger Reactionen zwischen Substanzen von bekannter Structur als »principiell neu« zu bezeichnen.

Den befruchtenden Einfluss, den die Schöpfungen E. Fischer's jetzt und noch lange Zeit auf diejenigen ausüben werden, die sich am Ausbau der Stereochemie zu bethätigen suchen, kann niemand verkennen, und wir sind uns selbst dieser allgemeinen Wirkung auf unsere bescheidene Thätigkeit dankbar bewusst. Die Auffassung, dass wir uns ganz im Rahmen der Ideen E. Fischer's gehalten haben, vermögen wir indessen nicht zu theilen. Hr. E. Fischer gründet seine Auffassung auf seinen Versuch über die Inversion des Rohrzuckers, welcher in einer Ende October 1898 erschienenen Publication in der Zeitschrift für physiologische Chemie beschrieben ist. Die Veranlassung zu unserer Untersuchung bildet eine von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit A. Chwolle im Jahre 1897 ausgeführte Arbeit, deren Ergebnisse zuerst auf der deutschen Naturforscherversammlung jenes Jahres und erheblich später in diesen Berichten¹⁾ veröffentlicht worden sind. Im Eingange dieser Abhandlung ist ein Satz aus Pasteur's: »Recherches sur la dissymétrie moléculaire des produits organiques naturels« citirt, welcher lautet:

»Den beiden Weinsäuren gegenüber verhält sich das Chinin nicht wie das Kali, und zwar nur deshalb nicht, weil es asymmetrisch ist und das Kali nicht. Die Asymmetrie zeigt sich also, wie gesagt, hier als eine Eigenschaft, die an sich fähig ist, die chemischen Affinitäten zu verändern.«

In der Abhandlung von W. Marckwald und A. Chwolle wird dann der Nachweis erbracht, dass diejenigen Gründe, durch welche Pasteur die Ungleichheit der chemischen Affinitäten entgegengesetzt optisch-activer Säurepaare gegenüber einem asymmetrischen Reagens bewiesen zu haben glaubte, vor unseren heutigen theoretischen Anschauungen nicht bestehen können. Es lag für uns demnach nahe, die von Pasteur benutzte Reaction der Salzbildung, welche, wie es in unserer vorläufigen Mittheilung heisst,²⁾ »lediglich von der Affinitätsgrösse der Säure und Base abhängt«, durch solche Reactionen zu ersetzen, bei denen der Verlauf »ihrer Natur nach von der räumlichen Lagerung der Atome im Moleküle der reagirenden Verbindungen abhängig ist.« Als geeignete Reactionen fassten wir u. a. die Esterbildung und Verseifung in's Auge.

Der von Hrn. E. Fischer citirte Versuch über die Inversion des Rohrzuckers durch *d*- und *l*-Camphersäure, welcher nicht das er-

¹⁾ Diese Berichte 31, 783.

²⁾ Diese Berichte 32, 2132.

hoffte Ergebniss einer Verschiedenheit der Reactionsgeschwindigkeiten lieferte, musste gerade deshalb zu einem Misserfolg führen, weil bei der Inversion ganz analog, wie bei der von Pasteur benutzten Reaction der Salzbildung, das Ergebniss lediglich von der Affinitätsgrösse der Säure abhängt.

Es war also nicht nur ein glücklicher Zufall, wenn unsere Versuche ein erwünschteres Resultat lieferten, sondern dieses ergab sich aus der Verfolgung eines Gedankens, der nicht ganz in den Rahmen der Ideen fällt, die Hr. E. Fischer vor uns ausgesprochen hat.

Wir benutzen diese Gelegenheit, um auf eine Beobachtung von P. Frankland und Th. Slater Price¹⁾ hinzuweisen, welche diese Autoren bereits im Jahre 1897 veröffentlicht haben. Sie fanden bei der Darstellung des *d*-Glycerinsäureesters des künstlich racemisirten Amylalkohols, dass der unverestert gebliebene Alkohol eine ganz schwache Linksdrehung von $[\alpha]_D = -0.085^\circ$ zeigte. Die weitere Verfolgung dieser Erscheinung haben die Verfasser zwar in Aussicht gestellt, doch ist dieselbe nicht erfolgt. Dass diese Beobachtung im Rahmen einer umfangreicheren Abhandlung über: »Die Amyl-(Secundärbutylmethyl-)derivate der activen und inactiven Glycerinsäuren, Diacetyl-glycerinsäuren und Dibenzoyl-Glycerinsäuren« auf wenigen Zeilen mitgetheilt ist, ist wohl die Ursache, dass sie nicht nur uns, sondern offenbar auch E. Fischer und P. Walden²⁾ entgangen ist. Nur durch einen Zufall haben wir erst lange nach dem Abschluss unserer vorläufigen Mittheilung von jener Beobachtung Kenntniss genommen, die wir hiermit in Erinnerung bringen wollen.

26. H. Erdmann: Eine neue Reaction zur Erkennung und Bestimmung minimaler Mengen salpetriger Säure.

[Mittheilung aus dem Unterrichtslaboratorium für angewandte Chemie zu Halle.]
(Eing. am 28. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Schon vor 12 Jahren wurde von verschiedenen Seiten die Beobachtung gemacht, dass in Culturen des Cholera bacillus auf Zusatz von Mineralsäuren schön violett gefärbte Lösungen entstehen³⁾. Bujvid, der diese Reaction näher untersuchte, fand, dass hier die violetten Salze einer wohl charakteristischen Farbbase vorliegen, welche sich der alkalisch gemachten Lösung durch Ausschütteln mit Benzol entziehen lässt und in braunrothen Blättchen krystallisirt. Durch Lösen in

¹⁾ Journ. chem. Soc. 71, 253—275.

²⁾ Diese Berichte 32, 2703.

³⁾ Brieger, Deutsche Medicinische Wochenschrift 1887, 303 und 469.