

halte ich zur Zeit für ganz unnütz<sup>1)</sup>; dass alle gemessenen Geschwindigkeiten stark durch Convection gestörte Diffusionsgeschwindigkeiten sind, ist wohl sicher nachgewiesen, ebenso dass ihnen gegenüber die chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten sehr gross sind. Dies aber sind zweifellos die interessanten und merkwürdigen, und eben wegen ihrer Grösse werden wir sie nicht weiter verfolgen können als es bisher geschehen ist.

Weiter: meine »nach der alten Formel der monomolekularen Reaktionsgeschwindigkeiten berechneten Geschwindigkeitscoëfficienten lassen . . . nur sehr schwierig die wirkliche Geschwindigkeitszunahme beurtheilen«. Ich habe überall die originalen Versuchsdaten mitgetheilt, aus denen man ohne jede Schwierigkeit die von  $t_n$  bis  $t_{n+1}$  berechneten Geschwindigkeiten abnehmen kann.

Endlich habe ich nicht nur aus der Temperatur des Kühlwassers auf eine etwaige Temperaturerhöhung am Platin geschlossen, ein Vorwurf, den man aus dem Wortlaut auf S. 915 herauslesen muss, sondern ich habe das viel empfindliche Characteristicum der Reaktionsgeschwindigkeit im Verein mit der Temperatur des Kühlwassers zur Beurtheilung der Frage verwendet<sup>2)</sup>.

Leipzig, Physikalisch-Chemisches Institut.

## 209. W. Marckwald: Ueber asymmetrische Synthese.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 28. März 1904.)

In dem soeben ausgegebenen Hefte dieser »Berichte« beanstanden die HHrn. J. B. Cohen und T. S. Patterson auf Seite 1012 die Bezeichnung der von mir kürzlich<sup>3)</sup> durchgeführten Synthese der optisch-activen Valeriansäure als »asymmetrische Synthese«. Ich sehe mich dadurch um so mehr veranlasst, auf den Gegenstand zurückzukommen, als mir gegenüber privatim von einigen Fachgenossen ähnliche Bedenken bereits früher geltend gemacht worden sind.

<sup>1)</sup> Speciell die auf S. 914 unten vorgeschlagenen Messungen würden an sich leicht durchführbar sein: bei Sauerstoffüberschuss ändert das Platin seine Wirksamkeit nicht. Auch sonst ist es mit der Constanz meines Katalysators ausser bei den Vergiftungsversuchen nicht so »schwach bestellt«, dass die Beobachtung irgend einer der vorhandenen Thatsachen unmöglich gewesen wäre.

<sup>2)</sup> Die obigen Darlegungen sollen bald in etwas erweiterter Form auch in der Zeitschrift für physikalische Chemie erscheinen.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 37, 349 [1904].

»Asymmetrische« Synthesen sind solche, welche aus symmetrisch constituirten Verbindungen unter intermediärer Benutzung optisch-activer Stoffe, aber unter Vermeidung jedes analytischen Vorganges, optisch-active Substanzen erzeugen. Welcher Art die Reactionen sind, die im Uebrigen bei den Synthesen zur Verwendung gelangen, ob es sich um Salzbildung, Bromirung, Reduction o. a. m. handelt, ist irrelevant, und die Definition in dieser Hinsicht zu beschränken, fehlt jeder Anlass. Wissen wir doch über den Verlauf der asymmetrischen Synthesen in den Organismen, welche erst die Anregung gegeben haben, die Lösung dieses Problems ausserhalb biochemischer Vorgänge zu versuchen, überaus wenig.

Auf Grund dieser Definition hielt ich mich und halte mich noch für berechtigt, die von mir beschriebene Synthese der optisch-activen Valeriansäure als die erste »asymmetrische Synthese« zu bezeichnen. Denn sie geht aus von der symmetrisch constituirten Methyläthylmalonsäure, welche quantitativ in das saure Brucinsalz übergeführt wird. Aus diesem entsteht wiederum quantitativ das Salz der Valeriansäure und aus diesem die Säure selbst.

Wenn Cohen und Patterson am Schluss ihrer Abhandlung diese Synthese in dieselbe Kategorie, wie die Darstellung der activen Aepfelsäure aus Weinsäure stellen, so übersehen sie, dass die optisch-active Weinsäure synthetisch nur dadurch erhalten worden ist, dass man synthetische Traubensäure analytisch durch Spaltung nach einer der Pasteur'schen Methoden zerlegte. Durchaus vergleichbar ist allerdings die Ueberführung der Weinsäure in Aepfelsäure mit einem Theil der von mir durchgeführten Reactionen, nämlich mit der Umwandlung des sauren methylmalonsauren Brucins in das valeriansaure Brucin.

Cohen und Patterson construiren ferner einen theoretisch möglichen Fall, den sie als ein Analogon meiner Synthese ansehen. Durch Krystallisation des sauren methyläthylmalonsauren Kaliums könnte man die Salze der Rechts- und Links-Form in enantiomorphen Formen erhalten, solche durch Auslesen trennen und nun die ausgelesenen Antheile durch Erhitzen in die activen valeriansauren Salze umwandeln. Auch eine solche Reaction würde nicht die Kriterien der asymmetrischen Synthese zeigen, weil das Auslesen der Krystalle einen analytischen Vorgang darstellt.

Nur einem der von Cohen und Patterson erhobenen Einwände kann eine gewisse, formelle Berechtigung nicht abgesprochen werden. Die asymmetrische Synthese soll nach obiger Definition von einer symmetrisch constituirten Verbindung ausgehen. Die Methyläthylmalonsäure ist unzweifelhaft eine solche. Aber in der wässrigen Lösung befinden sich, wie die Autoren mit Recht betonen, asymmetrisch con-

stituirte Ionen, wenn auch in untergeordneter Menge. Ich hatte in meiner früheren Mittheilung nicht verfehlt zu erwähnen, dass ich die Ionenfrage als nebensächlich ausser Betracht liesse. Dazu berechtigt der Umstand, dass die Bildung des sauren Brucinsalzes ebensowohl wie in wässriger Lösung auch in Aether, Chloroform u. s. w. also in nicht dissociirenden Lösungsmitteln erfolgen kann, womit jedes Bedenken nach dieser Richtung schwindet. Dass die »eigentliche Activirung schon vor der Kohlendioxidabspaltung bewirkt« wird, bemerken Cohen und Patterson ganz zutreffend. Die Brucinsalzbildung ist ein wesentlicher Theil der asymmetrischen Synthese.

Die genannten Autoren heben ferner hervor, dass das active Radical durch Krystallisation erzeugt werde. Sie können sich hierbei auf einen Passus meiner ersten Mittheilung stützen, den ich nicht in vollem Umfange aufrecht erhalten möchte. Allerdings würde ich darin kein Bedenken gegen die asymmetrische Synthese sehen, weil ja die Krystallisation nicht etwa zu analytischen Zwecken verfolgt, sondern beim völligen Eintrocknen der Lösung. Aber ich glaube doch die Meinung nicht aufrecht erhalten zu sollen, dass in der Lösung die beiden, theoretisch möglichen, sauren Brucinsalze in »nicht erheblich verschiedener Mengen enthalten« sind, eine Frage, die experimentell kaum zu entscheiden sein dürfte. Der von mir früher herangezogene Vergleich mit der Vertheilung des Brucins zwischen *d*- und *l*-Mandelsäure lässt sich auf die Methyläthylmalonsäure nicht uneingeschränkt übertragen. Deren saures Brucinsalz hat in der stabilen Form, in welcher es sich aus der Lösung ausscheidet offenbar den grösseren Energieinhalt. Damit auch in der Lösung das Maximum der Entropie erreicht ist, dürfte auch dort das stabile Salz überwiegen.

#### 210. A. E. Tschitschibabin: $\alpha$ - und $\gamma$ -Phenyl-pyridyl-carbinole.

(Eingegangen am 23. März 1904.)

Die Reduction der von mir durch Oxydation von Benzylpyridinen dargestellten  $\alpha$ - und  $\gamma$  Phenyl-pyridyl-ketone<sup>1)</sup> zu den ihnen entsprechenden secundären Alkoholen, den Phenyl-pyridyl-carbinolen, wurde nach der Methode ausgeführt, die für diesen Zweck in der aromatischen Reihe angewandt wird, und zwar mittels Zinkpulver in alkalischer Lösung. Die Bedingungen, unter welchen die Ausbeuten an den rohen Alkoholen so gut wie quantitativ waren, sind folgende:

<sup>1)</sup> Journ. der Russ. phys.-chem. Gesellsch. 33, 300; Chem. Centralblatt 1902, I, 206.