

Beim Kochen mit starkem Alkali tritt unter Ammoniakabspaltung völlige Zersetzung ein.

Es soll versucht werden, auf einem Umwege auch den isomeren α -Amido- β -oxyaldehyd, den Serinaldehyd, darzustellen und die Aldehyde oder ihre Acetale in die optischen Isomeren zu spalten, um dann durch Abspaltung der Amidogruppe mit salpetriger Säure zu dem aktiven Glycerinaldehyd zu gelangen.

8. Emil Fischer: Über die Bezeichnung von optischen Antipoden durch die Buchstaben *d* und *l*.

(Eingegangen am 15. Dezember 1906).

Als es mir vor 16 Jahren gelungen war, in der Zuckergruppe eine Reihe von optischen Antipoden zu gewinnen, habe ich den Vorschlag gemacht, statt der bis dahin üblichen langen Wörter »linksdrehend« und »rechtsdrehend« die Buchstaben *d* und *l* für die optisch-aktiven und den Buchstaben *i* für die inaktiven (racemischen) Produkte zu gebrauchen¹⁾. Letzteren ließ ich später wieder fallen, weil er auch als Abkürzung des Wortes »iso« gebraucht wird, und weil er überflüssig ist, da man durch *dl* die inaktiven Kombinationen unzweideutig kennzeichnen kann.

In der Verwendung der beiden Zeichen *d* und *l* bin ich noch einen Schritt weiter gegangen, indem ich sie nicht in jedem Falle dem optischen Drehungsvermögen der betreffenden Substanz anpaßte, sondern vielmehr auch benutzte, um zwischen nahestehenden Verbindungen den gemeinsamen oder ähnlichen sterischen Aufbau zum Ausdruck zu bringen. So habe ich die natürliche Fructose, welche die gleiche Konfiguration wie die *d*-Glucose besitzt, trotz der Linksdrehung als *d*-Verbindung bezeichnet und in ähnlicher Weise auch die kohlenstoffärmeren Zucker nach ihrem Zusammenhang mit den Hexosen als *d*- und *l*-Verbindungen unterschieden, ohne auf ihr Drehungsvermögen Rücksicht zu nehmen. Dieser Vorschlag ist von der Mehrheit der Fachgenossen, die sich mit den optisch-aktiven Substanzen beschäftigen, nicht allein für die Zuckergruppe akzeptiert, sondern auch später in anderen Gruppen teilweise nachgeahmt worden. Nur für diejenigen Verbindungen, die bezüglich der Konfiguration noch nicht in Beziehung zu einander gebracht werden konnten, wählt

¹⁾ Diese Berichte **23**, 371 [1890].

man die Buchstaben *d* und *l* nach dem Drehungsvermögen der reinen Substanz oder, wenn diese nicht bestimmbar ist, womöglich nach dem Drehungsvermögen der wäßrigen Lösung. Als Beispiel für die letzte Klasse von Substanzen führe ich die Aminosäuren an.

Mein Vorschlag hat aber auch zu Mißverständnissen geführt, welche am schärfsten zum Ausdruck gekommen sind in der Publikation von A. Rosanoff¹⁾, »On Fischers Classification of Stereo-Isomers.« Hr. Rosanoff rollt darin wieder eine Frage auf, die ich durch die frühere Diskussion von seiten der HHrn. Salkowski und Neuberg²⁾, Küster³⁾ und Wohl⁴⁾ als erledigt betrachtet habe, und nötigt mich zu einer Entgegnung, da er mir fundamentale Irrtümer vorwirft und außerdem eine Abänderung der längst eingebürgerten Zeichen verlangt. Hr. Rosanoff glaubt, daß ich die Buchstaben *d* und *l* als ein Klassifikationsprinzip in der Zuckergruppe hätte verwenden wollen. Demgegenüber muß ich betonen, daß die Klassifikation der Zucker und aller damit zusammenhängenden Substanzen durch die von mir aufgestellten Konfigurationsformeln gegeben ist. Wie man diese in Namen übersetzt, ist ausschließlich eine Frage der Nomenklatur.

Schon vor 12 Jahren⁵⁾ habe ich den Vorschlag gemacht, rationelle Namen für die Glieder der Zuckergruppe zu gebrauchen und die Konfiguration durch die Zeichen + oder — auszudrücken z. B. Traubenzucker = Hexose + — + + oder Hexanpentolal + — + +. An Stelle dieser Zeichen sind später die Ausdrücke von Lespieau⁶⁾ Hexanpentol-2456.3-al und Maquenne⁷⁾ Hexanpentolal $\frac{245}{3}6$ getreten, deren Vorzüge ich gern anerkenne, die im Grunde genommen aber nur eine Modifikation meines Vorschlages sind. Meine Erwartung, daß diese rationellen Namen bald die alten empirischen Ausdrücke in den Hintergrund drängen würden, ist aber nicht eingetroffen. Im Gegenteil, für neu entdeckte Zucker mit geringerem Kohlenstoffgehalt sind seitdem immer noch empirische Namen gewählt worden, und ich ziehe daraus den Schluß, daß diese der Mehrzahl der Fachgenossen sympathischer sind, als die rationellen Ausdrücke, die man sich zum Verständnis immer erst in die Konfigurationsformel übersetzen muß. Solange aber die empirischen Namen gebraucht wer-

¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 114 [1906].

²⁾ Zeitschr. für physiol. Chem. **36**, 261 [1902] und **37**, 464 [1903].

³⁾ Ebenda **37**, 221 [1903].

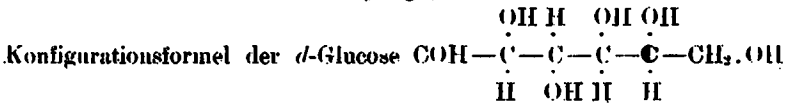
⁴⁾ Privatmitteilung an v. Lippmann, Chem. d. Zuckerarten, 3. Aufl., S366

⁵⁾ Diese Berichte **27**, 3222 [1894]. ⁶⁾ Bull. Soc. Chim. [3] **13**, 105 [1895].

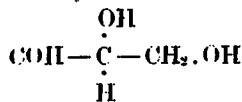
⁷⁾ Les sucres et leur principaux dérivés. Paris 1900.

den, ist die Unterscheidung der optischen Antipoden durch besondere Zeichen notwendig. Bei der großen Anzahl von asymmetrischen Kohlenstoffatomen in den Zuckern ist es vielfach Geschmackssache, welche Form man als *d*- bzw. *l*-Verbindung bezeichnen will. Ich habe den Buchstaben *d* gewählt für die natürliche Glucose und Galaktose, weil sie nach rechts drehen. Dann aber habe ich mich bemüht, für die übrigen Glieder der Zuckergruppe die Wahl der Buchstaben *d* oder *l* ihren Beziehungen zu den oben erwähnten Hexosen oder deren Antipoden möglichst anzupassen. Daß bei einzelnen Zuckern, z. B. der Xylose, trotzdem eine gewisse Willkür blieb, liegt in der Natur der Sache. Ich habe sie *l*-Xylose genannt, weil sie zuerst experimentell mit der *l*-Glucose verknüpft wurde. Wäre die Beobachtung von Salkowski und Neuberg über die Entstehung der natürlichen Xylose aus *d*-Glucuronsäure meinen Beobachtungen vorangegangen, so würde ich nicht gezögert haben, sie als *d*-Verbindung zu bezeichnen.

In vollständiger Verkennung dieser Verhältnisse hat nun Hr. Rosanoff mir hier den Vorwurf eines Irrtums gemacht, indem er selbst von der falschen Voraussetzung ausgeht, daß man bei Systemen mit 4 asymmetrischen Kohlenstoffatomen im streng geometrischem Sinne von einer *d*- und *l*-Reihe reden könne. Um dies zu ermöglichen, macht er allerdings den Vorschlag, nur ein einziges asymmetrisches Kohlenstoffatom und zwar dasjenige, welches in der beistehenden



fett gedruckt ist, zum Ausgangspunkt der Einteilung zu wählen; zum gleichen Zweck konstruiert er weiter eine Synthese aller Glieder der Zuckerreihe aus den beiden optisch-aktiven Glycerinaldehyden, von denen derjenige mit der Konfigurationsformel



als *d*-Verbindung bezeichnet wird.

Wäre die Synthese der Zucker wirklich auf diese Art erfolgt, so hätte ich sehr wahrscheinlich die Buchstaben *d* und *l* ebenso angewandt, wie es Rosanoff jetzt tun will. Aber die aktiven Glycerinaldehyde sind bekanntlich heute noch nicht entdeckt, und es liegt deshalb sicher kein Grund vor, ihrem asymmetrischen Kohlenstoffatom besondere Berücksichtigung bei der Nomenklatur der Zucker zu schenken. Vielmehr verrät es einen Mangel an historischem Sinn, wenn Hr. Rosanoff jetzt seiner willkürlichen Auswahl zu Liebe längst eingebürgerte Namen wie *l*-Xylose, *d*-Weinsäure durch andere Ausdrücke ersetzen will.

Eine solche Änderung könnte man nur dann billigen, wenn damit ein erheblicher Vorteil verbunden wäre. Aber das muß ich entschieden bestreiten. Die Hauptwirkung, welche die Annahme des Vorschlags von Hrn. Rosanoff haben würde, ist eine erhebliche Verwirrung der Nomenklatur.

In einem Punkte muß ich allerdings Hrn. Rosanoff recht geben. Daß die gleichen Buchstaben *d* und *l* in einigen Gruppen gemeinsame Konfiguration und in anderen Fällen nur das Drehungsvermögen ausdrücken, kann hier und da zu Mißverständnissen führen und ist von mir selbst immer als ein Mangel dieser Bezeichnungsweise empfunden worden. Ich habe auch längst daran gedacht, ob es nicht zweckmäßig sei, andere Zeichen für die Markierung der Konfiguration einzuführen, etwa »*j*« und »*s*« als Anfangsbuchstaben des hebräischen *jāmîn* (rechts) und *semól* (links).

Aber ich bin davor zurückgescent, unsere Nomenklatur mit weiteren Zeichen zu belasten. Hr. Rosanoff hat dieses Bedenken weniger empfunden und vorgeschlagen, *δ* und *λ* für diesen Zweck zu gebrauchen.

Unglücklicher hätte die Wahl nicht ausfallen können; denn die griechischen Buchstaben werden bekanntlich zur Unterscheidung von anderen Isomeren benutzt, und nachdem man bereits eine α -, β - und γ -Glucose hat, wird der Ausdruck » δ -Glucose« der Mehrzahl der Fachgenossen als der Name für eine vierte Form des Traubenzuckers erscheinen.

Will man hier eine Neuerung einführen, so scheint es mir am zweckmäßigsten, die eingebürgerten Zeichen *d* und *l* beizubehalten, ihnen aber als besonderes Merkmal einen Strich zu geben, wenn sie im Gegensatz zum Drehungsvermögen die Konfiguration andeuten sollen, z. B. *d'*-Fructose für den linksdrehenden Fruchtzucker und *l'*-Xylose für die natürliche, rechtsdrehende Xylose.

Wo die Zeichen für Drehungsvermögen und Konfiguration zusammenfallen, ist das Stricheln überflüssig. Der Traubenzucker und die natürliche Mannose können also wie früher einfach *d*-Glucose und *d*-Mannose heißen ¹⁾).

¹⁾ Allerdings ist im letzten Falle aus dem Zeichen nicht zu ersehen, ob es sich auch auf die Konfiguration bezieht. Sollte hierfür ein Bedürfnis vorliegen, was ich einstweilen bezweifeln möchte, so könnte man noch die Zeichen *d^o* und *l^o* hinzunehmen. Dann würde sein

d und *l*: Zeichen nur für Drehungsvermögen (z. B. *d*-Milchsäure, *l*-Leucin),
d^o und *l^o*: Zeichen für Drehungsvermögen und Konfiguration (z. B. *d^o*-Mannose, *d^o*-Weinsäure),

d' und *l'*: Zeichen für Konfiguration, wenn das Drehungsvermögen entgegengesetzt ist (z. B. *d'*-Fructose, *l'*-Xylose).

Was endlich die allgemeine Systematik der optisch-aktiven Substanzen betrifft, so hege ich die Hoffnung, daß es im Laufe der Zeit gelingen wird, alle aliphatischen Substanzen mit den Gliedern der Zuckergruppe zu verknüpfen und dadurch ihre Konfigurationsformel festzustellen, wie es für die Weinsäure schon gelungen ist.

Besondere Wichtigkeit hat dieses Problem für die Aminosäuren und damit zusammenhängende Stoffe des lebenden Organismus. Ich beschäftige mich schon längere Zeit mit der experimentellen Behandlung der Frage, die leider eine erhebliche Komplikation durch die keineswegs seltene Waldensche Umkehrung erfährt. Ich hoffe aber, daß es möglich sein wird, diese Schwierigkeit zu beseitigen und ein einheitliches, sterisches System für alle wichtigen optisch-aktiven Produkte der Fettreihe, einschließlich mancher cyclischen Stoffe, wie Diketopiperazine, Hydrofurane etc., aufzustellen.

9. Emil Fischer und Herbert Blumenthal: Synthese der α -Amino- γ -oxy-buttersäure.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 2. Januar 1907.)

In ähnlicher Weise wie die gewöhnlichen Aminosäuren lassen sich auch manche ihrer Oxyderivate mittels der substituierten Malonsäuren bereiten, indem man diese bromiert, dann Kohlensäure abspaltet, und die resultierende Bromfettsäure mit Ammoniak behandelt. Als erstes Beispiel für diese Art Synthese wollen wir die Gewinnung der α -Amino- γ -oxybuttersäure beschreiben. Wir benutzten dabei als Ausgangsmaterial die von W. H. Perkin, Bentley und Haworth¹⁾ dargestellte Phenoxyäthyl-malonsäure, $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(COOH)_2$. Sie läßt sich leicht bromieren und durch Abspaltung von Kohlensäure in α -Brom- γ -phenoxybuttersäure, $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot COOH$, verwandeln. Daraus entsteht dann durch die Behandlung mit wäßrigem Ammoniak die entsprechende Aminosäure, die durch Kochen mit starker Bromwasserstoffsäure in Phenol und α -Amino- γ -oxybuttersäure, $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$, gespalten wird. Diese geht ebenso wie ihr Homologes, die α -Amino- γ -oxyvaleriansäure²⁾ leicht in das Lacton über, und dessen Bromhydrat krystallisiert aus dem Verdampfungsrückstand der bromwasserstoffsäuren Lösung ziemlich rasch heraus. Aus ihm konnten wir die freie Aminosäure und einige ihrer Derivate bereiten.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. **69**, 165 ff.

²⁾ E. Fischer und H. Leuchs, diese Berichte **35**, 3787 [1902].