

sind, bedingen dieselben ein Stehenlassen von 1—2 Tagen, während eine Trennung von Formaldehyd mit Pottasche in kurzer Zeit ausgeführt werden kann.

Noch zu bemerken wäre, dass sich der Gooch-Tiegel zur Ausführung der Trennung nicht recht bewährt hat und zwar anscheinend deswegen, weil das an dem Asbest fest angesogene Chlorsilber mit dem Reagens nicht genügend in Berührung kam und deswegen nur unvollständig reducirt wurde.

### 535. Emil Fischer: Ueber die Spaltung racemischer Verbindungen in die activen Componenten.

(Eingegangen am 23. December.)

Vor einigen Monaten haben die HHrn. Marckwald und Mc. Kenzie mitgetheilt<sup>1)</sup>, dass die *d*-Mandelsäure mit dem linksdrehenden Menthol etwas rascher zum Ester zusammentritt, als ihr optischer Antipode; denn bei Anwendung der racemischen Mandelsäure zeigte sich, dass der nicht angegriffene Theil linksdrehend war, und es gelang daraus durch systematische Krystallisation auch die *l*-Mandelsäure, allerdings in relativ kleiner Menge, zu isoliren.

Sie glauben nun mit dieser Beobachtung »eine principiell neue Methode zur Spaltung racemischer Verbindungen in die activen Bestandtheile« gefunden zu haben und stellen zu dem Zweck ihr Verfahren gegenüber den von Pasteur aufgefundenen Methoden der Spaltung racemischer Combinationen. Obschon sie bei dieser Gelegenheit auch meine Versuche über die Wirkung der Enzyme auf asymmetrische Verbindungen citiren, so ist ihnen doch die grosse Analogie meiner Beobachtungen und Schlussfolgerungen mit ihren Resultaten entgangen.

Ich habe durch das eingehende Studium der künstlichen Glucoside nicht allein festgestellt, dass ihre Zerlegung durch Enzyme ganz allgemein in auffallendem Grade von der Configuration abhängig ist, sondern auch speciell bewiesen, dass dieser Unterschied für optische Antipoden zutrifft. Dafür wurden zwei Beispiele gegeben:

Das  $\beta$ -Methylglucosid der *d*-Glucose wird von Emulsin leicht in Traubenzucker und Methylalkohol zerlegt, während sein optischer Antipode, das  $\beta$ -Methyl-*l*-glucosid, unter den gleichen Bedingungen unverändert bleibt. Genau denselben Unterschied zeigen die beiden optisch entgegengesetzten  $\alpha$ -Methyl-derivate der *d*- und *l*-Glucose,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 2130. Vergl. auch Walden, diese Berichte 32, 2703.

wenn sie mit den Enzymen der Hefe behandelt werden. Hat man also ein racemisches Gemisch von  $\beta$ -Methyl-*d*-glucosid und  $\beta$ -Methyl-*l*-glucosid, so braucht man dasselbe nur der Wirkung des Emulsins auszusetzen, um die Spaltung herbeizuführen, denn es wird dadurch die eine Form zerstört, während die andere unverändert bleibt; und dieselbe Wirkung erzielt man beim racemischen Gemenge der beiden  $\alpha$ -Methylglucoside mit den Hefeenzymen.

Es liegt auf der Hand, dass diese Methode zur Spaltung racemischer Körper im Princip die gleiche ist, wie die von Marckwald und Mc. Kenzie gewählte. Denn die Enzyme sind doch nichts anderes als chemische Agentien. Allerdings ist ihre Zusammensetzung viel complicirter, als das in den Versuchen von Marckwald und Mc. Kenzie angewandte Menthol. Aber dafür ist auch der damit erzielte Effect sehr viel vollkommener; denn mit ihrer Hülfe lässt sich die Spaltung der racemischen Verbindung leicht und vollkommen durchführen, was man von dem Verfahren jener beiden Herren gewiss nicht sagen kann. Allerdings lässt sich auch die Analogie der Enzymwirkung mit derjenigen der Mikroorganismen nicht verkennen. Aber mit der von mir erkannten Brauchbarkeit der Enzyme für diesen Zweck ist die von Pasteur beobachtete Erscheinung, dass eine racemische Verbindung durch Pilzgährung gespalten werden kann, aus dem biologischen auf das rein chemische Gebiet verlegt worden.

Um zu zeigen, dass ich diese Auffassung schon vor 5 Jahren, also noch vor der Entdeckung der Zymase durch Buchner klar ausgesprochen habe, will ich einen Satz aus meiner ersten Mittheilung über diesen Gegenstand<sup>1)</sup> hier citiren:

»Die Ueberzeugung, dass der geometrische Bau des Moleküls selbst bei Spiegelbildformen einen so grossen Einfluss auf das Spiel der chemischen Affinitäten ausübe, konnte meiner Ansicht nach nur durch neue thatsächliche Beobachtungen gewonnen werden. Die bisherige Erfahrung, dass die aus zwei asymmetrischen Componenten gebildeten Salze sich durch Löslichkeit und Schmelzpunkt unterscheiden können, genügte dafür sicher nicht. Dass man die zunächst nur für die complicirten Enzyme festgestellte Thatsache bald auch bei einfacheren asymmetrischen Agentien finden wird, bezweifle ich ebensowenig, wie die Brauchbarkeit der Enzyme zur Ermittlung der Configuration asymmetrischer Substanzen.«

Denselben Gedanken habe ich nochmals wiederholt in einer zusammenfassenden Abhandlung: »Bedeutung der Stereochemie für die Physiologie«<sup>2)</sup>. Denn bei der Discussion der von mir aufgestellten Hypothese, dass zwischen Enzymen und ihrem Angriffsobject eine

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2992.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 26, 60.

Aehnlichkeit der molekularen Configuration bestehen müsse, etwa wie zwischen Schloss und Schlüssel, wenn eine Reaction erfolgen soll, findet sich folgende Bemerkung:

»Sie (die Hypothese) hat mich veranlasst, die bei der alkoholischen Gährung der Monosaccharide gemachten Erfahrungen bei den Glucosiden zu verfolgen; sie stellt der experimentellen Forschung weiter das ganz bestimmte und angreifbare Problem, dieselben Unterschiede, welche wir in der enzymatischen Wirkung beobachteten, bei einfacheren, asymmetrisch gebauten Substanzen von bekannter Constitution aufzusuchen, und ich zweifle nicht, dass schon die nächste Zukunft uns hier werthvolle Resultate bringen wird.«

Im Anschluss daran habe ich auch einen Versuch über die Hydrolyse des Rohrzuckers einerseits durch *d*-, andererseits durch *l*-Camphersäure beschrieben, den ich unternahm, weil es mir möglich schien, dass schon hier ein Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit hervortrete. Derselbe ist allerdings negativ ausgefallen, und ich gestehe gerne, dass die HHrn. Marckwald und Mc. Kenzie glücklicher in der Wahl des Versuches gewesen sind. Aber es geht daraus doch deutlich hervor, dass ihre Beobachtungen ganz in den Rahmen der Ideen fallen, welche ich bei dem Studium der Enzymwirkungen verfolgt habe.

Ich benutze diese Gelegenheit, um ein schon älteres Versehen meinerseits zu berichtigen. Bei der Beschreibung des racemischen Methylmannosids, welches ein geringeres spec. Gewicht als die activen Componenten hat, haben Beensch und ich bemerkt<sup>1)</sup>, dass man die Verminderung der Dichte bei der Racemisirung bis dahin nicht beobachtet habe. In Wirklichkeit waren aber schon einige Monate früher von Walden<sup>2)</sup> solche Fälle bekannt gemacht worden.

### 536. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

[Vierundzwanzigste, vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 27. December.)

#### Ueber $\epsilon$ -Lactone.

Da der Satz, dass aliphatische Oxysäuren nur dann ein Lacton geben, wenn die Oxygruppe in der  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Stellung befindlich ist, bis vor Kurzem für allgemein gültig gehalten und vielfach zur Constitutionsbestimmung von Oxysäuren benutzt wurde, haben alle Ausnahmen von dieser Regel eine besondere Wichtigkeit.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2931.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 1692.