

## Werk

**Label:** ReviewSingle

**Ort:** Braunschweig

**Jahr:** 1907

**PURL:** [https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?385489110\\_0022](https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?385489110_0022) | LOG\_0293

## Kontakt/Contact

[Digizeitschriften e.V.](#)  
SUB Göttingen  
Platz der Göttinger Sieben 1  
37073 Göttingen

✉ [info@digizeitschriften.de](mailto:info@digizeitschriften.de)

# Naturwissenschaftliche Rundschau.

Wöchentliche Berichte

über die

Fortschritte auf dem Gesamtgebiete der Naturwissenschaften.

XXII. Jahrg.

25. Juli 1907.

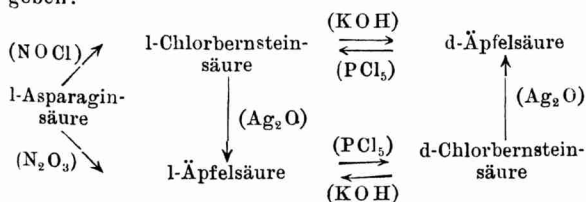
Nr. 30.

**E. Fischer:** Zur Kenntnis der Waldenschen Umkehrung. (Ber. der deutschen chem. Gesellschaft 1907, Bd. 40, S. 489—509.)

**Emil Fischer und Karl Raske:** Gegenseitige Umwandlung der optisch-aktiven Brombernsteinsäure und Asparaginsäure. (Ebenda, S. 1051—1057.)

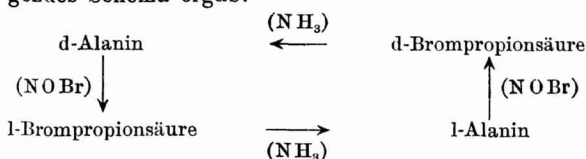
**Emil Fischer und Jacobs:** Über die optisch-aktiven Formen des Serins, Isoserins und der Diaminopropionsäure. (Ebenda, S. 1057—1070.)

Eine der interessantesten und merkwürdigsten Beobachtungen auf dem Gebiete der Stereochemie ist die vor etwa zehn Jahren von Walden konstatierte Tatsache, daß aktive Halogenfettsäure durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd eine Oxysäure gibt, die von der daraus durch Silberoxyd erhaltenen optisch verschieden, nämlich ihr Antipode ist. Dasselbe gilt für die Rückverwandlung der Oxysäuren in Halogenfettsäuren; auch hier erzeugen z. B. Phosphorpentachlorid und Nitrosylchlorid aus ein und derselben aktiven Oxysäure zwei sterisch verschiedene Halogen-säuren. Endlich ist noch die Aminosäure l-Asparaginsäure mit in die Betrachtung gezogen worden, und auf Grund der gefundenen Tatsachen hat sich folgender Kreisprozeß für die erwähnten Umsetzungen ergeben:

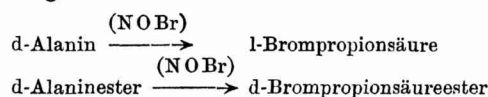


Es fragte sich nun vor allem, welche von diesen Umsetzungen ohne Änderung der Konfiguration, also ohne Umlagerung, verlaufen. Schon Walden ist zu der Ansicht gekommen, daß von den für den Übergang von Halogensäuren in Oxysäuren (und umgekehrt) in Betracht kommenden vier Reagentien wahrscheinlich Kaliumhydroxyd und Phosphorpentachlorid optisch normal, ohne Umlagerung wirken. Es fehlte hingegen noch der direkte Beweis für diese Anschauung; ferner war noch nicht festgestellt, welches von den beiden Reagentien, Nitrosylchlorid und Stickoxyd, eine normale Umsetzung herbeiführt. Diese Fragen sind nun von Herrn Fischer in Angriff genommen und gelöst worden. Er beschränkte sich dabei nicht auf die Betrachtung der Umwandlung von

Halogen- in Oxysäuren, sondern dehnte seine Untersuchungen auf die Überführung von Aminosäuren in Halogensäuren und umgekehrt aus, wobei sich folgendes Schema ergab:



Es sind hier zwei Möglichkeiten. Entweder findet der Konfigurationswechsel bei der Einwirkung des Ammoniaks oder bei derjenigen des Nitrosylbromids statt. Die Entscheidung ergibt sich daraus, daß Ammoniak unter den verschiedensten Bedingungen, und gleichgültig, ob freie Brompropionsäure oder ihr Ester zur Verwendung kommt, immer dieselbe Aminosäure erzeugt, während Nitrosylbromid in zweierlei Sinn reagieren kann und aus der freien Aminosäure und ihrem Ester optisch verschiedene Halogenverbindungen bildet:



Da durch das normal wirkende Ammoniak aus d-Brompropionsäure d-Alanin entsteht, ist hier die Umsetzung von NOBr mit dem Ester die normale, diejenige mit der freien Säure aber mit Umlagerung verbunden. Dadurch ergibt sich, daß durch das Nitrosylhalogenid die Umlagerung in dem Kreisprozeß herbeigeführt wird. Da, wie aus dem anfangs erwähnten Schema ersichtlich, Nitrosylchlorid und Stickoxyd optisch entgegengesetzte Reaktionen herbeiführen, ist somit festgestellt, daß Stickoxyd optisch normal wirkt, eine Tatsache, die für viele Konstitutionsbestimmungen von großer Wichtigkeit ist. In ganz entsprechender Weise behandelt Herr Fischer den Übergang von Halogen- in Oxysäuren; nur kommt hier aus praktischen Gründen nicht der Ester, sondern die Verbindung der Säure mit Glykokoll zur Anwendung. Es zeigt sich, daß Silberoxyd aus l-Brompropionsäure und l-Brompropionylglycin zwei optisch verschiedene Milchsäuren bildet. Wiederum ist die Reaktion mit der freien Säure als normal zu betrachten.

Die Annahme Waldens, daß Kaliumhydroxyd normal, Silberoxyd aber anomal wirkt, findet somit ihre Bestätigung. Allgemein also ist die als Waldensche Umkehrung bezeichnete Erscheinung, die