

nur einige Stunden der Sonne ausgesetzt wird, in verdünnter oder concentrirter Lösung, es sich so weit verändert, dass die Flüssigkeit eine ausserordentlich dunkel rothbraune Farbe annimmt. Diese Veränderung ist übrigens von derselben Natur, als die, welche unter dem Einflusse einer höhern Temperatur entsteht. Ich glaube daher, dass man erhebliche Verluste an Chinin, Cinchonin etc. vermeiden und dass man eine Ausziehung dieser Basen erleichtern würde, wenn man die Chinarinden, so wie sie geerntet worden sind, vorsichtig vor dem Zutritt der Luft schützte und im Dunkeln trocknete. Der Chininfabrikant muss ebenfalls jeden Einfluss starken Lichts vermeiden.

XXI.

Umwandlung der Weinsäure in Traubensäure. Entdeckung der inactiven Weinsäure. Neue Methode der Scheidung der Traubensäure in rechte und linke Weinsäure.

Von

L. Pasteur.

(*Compt. rend. XXXVII.*)

In der vorangehenden Arbeit habe ich gezeigt, dass alle Salze von Cinchonin, Chinin, Chinidin und Cinchonidin unter dem Einfluss der Hitze umgewandelt werden können in Salze von Chinicin und Cinchonicin, neue, mit Chinin und Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin isomere organische Basen. Bedient man sich zur Untersuchung dieser isomeren Umwandlungen der weinsäuren Salze der genannten Alkalien und verfolgt die Einwirkung der Wärme weit über den Punkt hinaus, wo sich das Cinchonicin und Chinicin bildet, so erstreckt sich der verändernde Einfluss der Wärme auf die Weinsäure selbst. Um die Ideen

besser festzuhalten, betrachten wir ausschliesslich das weinsaure Cinchonin. Wird dieses Salz einer gradweise zunehmenden Temperatur ausgesetzt; so wird es anfangs weinsaures Cinchonin. Erhitzt man weiter, so verändert sich das Cinchonin; es verliert Wasser, färbt sich und verwandelt sich in Chinoidin. Die Weinsäure zeigt ihrerseits wichtige Veränderungen, und nach fünf- bis sechsstündigem Erhitzen auf 170° ist ein Theil in Traubensäure verwandelt. Man zerbricht das Gefäss, zieht die darin enthaltene harzartige schwarze Masse mit siedendem Wasser aus und setzt zur filtrirten Flüssigkeit nach dem Erkalten Chlorcalcium im Ueberschuss, wodurch alle Traubensäure sofort als traubensaurer Kalk gefällt wird, aus dem sich die Säure leicht ausziehen lässt.

Die Hauptrolle des Cinchonins in dieser Operation besteht darin, dass es der Weinsäure etwas Beständigkeit giebt und ihr gestattet, eine Temperatur zu ertragen, ohne zerstört zu werden, welche die freie Säure rasch verändern würde. Das Cinchonin und Cinchonin spielen, als auf das polarisirte Licht wirksame Substanzen, keine Rolle in dieser Umwandlung. Der Weinsäure-Aether z. B., eine Verbindung, worin Weinsäure mit einem inactiven Körper verbunden ist, und die eine hohe Temperatur ertragen kann, ohne zerstört zu werden, liefert nach der Einwirkung der Hitze beträchtliche Mengen von Traubensäure.

Die so künstlich dargestellte Traubensäure ist nach allen ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften mit der natürlichen Säure identisch. Sie besitzt insbesondere die wichtige Eigenschaft, wieder in rechte und in linke Weinsäure zerlegbar zu sein, die in ihren Verbindungen mit den Basen gleiches Rotationsvermögen in entgegengesetzter Richtung zeigen.

Diese Spaltung der künstlichen Traubensäure in rechte und linke Weinsäure führt zu dem Schluss, dass die gewöhnliche rechte Weinsäure künstlich in ihre entgegengesetzte linke Weinsäure umgewandelt werden kann; eine sehr merkwürdige Consequenz, wenn man sie insbesondere mit der ausserordentlichen Thatsache vergleicht, deren Erklärung ohne Zweifel einmal erfolgen wird, dass unter keiner Bedingung ein auf das polarisirte Licht actives Produkt erzeugt wird, wenn man von einem inactiven Körper ausgeht, während fast alle durch die Natur im

Schoosse des pflanzlichen Organismus erzeugten Substanzen nach Art der Weinsäure dissymmetrisch sind.

Was dieser Thatsache der Umwandlung der rechten Weinsäure in Traubensäure eine besondere Originalität verleiht, ist, wie ich nachgewiesen habe, dass die linke Weinsäure ihrerseits sich in Traubensäure umwandelt.

Lange Zeit hindurch hielt ich die Erzeugung von Traubensäure aus Weinsäure für unmöglich. Ich sagte mir, dass die Traubensäure eine Verbindung ist von rechter und linker Weinsäure. Das Problem der Umwandlung von rechter Weinsäure in Traubensäure ist somit dasselbe, wie das der Umwandlung von rechter Weinsäure in linke. Nun wird Alles, was mit der rechten Säure vorgenommen wird, unter den nämlichen Umständen auch mit der linken vorgenommen. Wenn daher irgend ein auf die rechte angewendeter Versuch linke gäbe, würde derselbe Versuch auf die linke angewendet rechte geben. Die Umwandlung scheint somit unmöglich. Man kann höchstens inactive Säure erhalten.

Der Versuch hat glücklicherweise die Unrichtigkeit dieser theoretischen Deductionen ergeben. Sie haben mir indess als Führer gedient, und so wenig ich darauf ausging, die Umwandlung der Weinsäure in Traubensäure zu suchen, so sehr vielfältigte ich die Prüfungen zur Darstellung inactiver Weinsäure. Diese schien mir nicht nur vom theoretischen Standpunkte aus möglich zu sein; ich kannte ja die innige Beziehung zwischen Weinsäure und Aepfelsäure, und ich hatte früher inactive Aepfelsäure erhalten. Indem ich die inactive Weinsäure suchte, fand ich die Traubensäure. Aber dieselbe Operation lieferte mir ebenfalls sehr bedeutende Mengen inactiver Weinsäure. Mit andern Worten, ich habe zugleich mit der Traubensäure eine Weinsäure ohne irgend eine Einwirkung auf das polarisirte Licht erhalten, welche niemals unter denselben Umständen wie die Traubensäure in rechte und linke Weinsäure zerlegbar ist, eine äusserst merkwürdige Säure, welche vollkommen krystallisirt ist und Salze giebt, welche hinsichtlich der Schönheit ihrer Formen weder den weinsäuren noch den traubensäuren nachstehen. Ich sagte oben, dass nach Behandlung des mehre Stunden auf 170° erhitzten weinsäuren Cinchonins mit Wasser und Zusatz von Chlor-

calcium, die auf Kosten der Weinsäure gebildete Traubensäure als traubensaurer Kalk gefällt werde. Wenn man dann sofort die Flüssigkeit zur Abscheidung des traubensauren Salzes filtrirt, so scheidet sich nach 24 Stunden eine neue Krystallisation ab, welche aus inactivem weinsauren Kalk besteht, aus dem die inactive Weinsäure leicht abgeschieden werden kann.

Endlich habe ich erkannt, dass die inactive Weinsäure in dem vorstehenden Versuch nur auf Kosten der schon gebildeten Traubensäure entstehen kann. Dies wird dadurch bewiesen, dass wenn das traubensaure Cinchonin einige Stunden auf 170° erhalten wird, eine bedeutende Menge sich in diese inactive Weinsäure umwandelt.

Die Chemie besitzt jetzt also vier Weinsäuren: rechte Säure, linke Säure, die Verbindung der beiden oder die Traubensäure und die inactive Säure, welche weder rechte noch linke, noch eine aus rechter und linker gebildete Verbindung ist. Es ist gewöhnliche *nicht drehende* Weinsäure (*détordu*).

Gewiss ist diese Reihe der vier isomeren Weinsäuren ein Typus, an welchen sich in der Folge eine Menge anderer anreihen werden.

Man möchte indessen in der weiteren Anwendung dieser neuen Resultate eine bedeutende Schwierigkeit befürchten. Um von dem rechten zum linken Grenzpunkte zu kommen, muss man die Traubensäure, welche die Verbindung der beiden ist, passiren, und diese weiter zerlegen. Mein Verfahren der Zersetzung ist folgendes: ich bilde das Doppelsalz von Natron und Ammoniak, die Krystalle, welche entstehen, sind zweierlei Art; ich trenne diese durch Auslesen nach dem Charakter ihrer hemiëdrischen Form. Es giebt hier nichts Allgemeines. Diese Zerlegung erscheint hier wie ein Zufall. Sie ist ein sehr sonderbares Phänomen, dessen nächste Ursache man aber nicht einsieht; im Uebrigen zeigt nur ein einziges traubensaures Salz diese Zerlegung; somit würde man in einer andern Reihe als der der Weinsäure eine neue Traubensäure erhalten, aber es vielleicht unmöglich sein, sie zu spalten und das Entgegengesetzte von dem Produkt, von welchem man zur Darstellung desselben ausginge, würde unbekannt bleiben. Dies war noch unlängst der Zustand der Frage; aber ich habe vor Kurzem ein

Verfahren gefunden, das nicht mehr auf dem Auslesen mit der Hand und der mechanischen Zerlegung der Traubensäure, sondern auf ganz allgemeinen chemischen Principien beruht.

Schon vor einem Jahre habe ich gezeigt, dass die absolute Identität der physikalischen und chemischen Eigenschaften der rechten und linken sich nicht deckenden Körper zu existiren aufhört, wenn man diese Produkte mit activen Körpern zusammenbringt. So sind die rechten und linken weinsauren Salze ein und desselben activen organischen Alkalis durch ihre Krystall-Formen, ihre Löslichkeit etc. gänzlich verschieden; es war daher zu erwarten, dass man diese Unähnlichkeit zur Isolirung der beiden die Traubensäure bildenden Weinsäuren benutzen könnte; nach vielen mit verschiedenen Alkaloiden fruchtlos angestellten Versuchen fand ich die beiden Basen Chinicin und Cinchonicin dem Zweck entsprechend. Bereitet man z. B. das traubensaure Cinchonicin, so enthält bei einer gewissen Concentration der Lösung die erste Krystallisation zum grössern Theil immer linkes weinsaures Cinchonicin; das rechte weinsaure Salz bleibt in der Mutterlauge. Ein ähnliches Resultat liefert das Chinicin, nur setzt sich in diesem Falle das rechte weinsaure Salz zuerst ab. Wenn man daher in einem organischen Produkt eine der Traubensäure ähnliche binäre Constitution vermuthet, so wird man es mit einer activen Substanz zusammenbringen müssen, welche wegen der nothwendigen Ungleichheit der Eigenschaften der Verbindungen, die sie mit den Gliedern der zusammengesetzten Gruppe zu bilden fähig ist, die Trennung dieser letztern erlaubt.

Die so eben mitgetheilten Resultate öffnen den Untersuchungen, welche ich seit einigen Jahren verfolge, eine neue Zukunft. Man kann jetzt als gewiss annehmen, dass es allgemeine Verfahren giebt, nach welchen man von einem rechten Körper zu dem umgekehrten und ihn nicht deckenden linken, und dem inactiven gelangen kann.
