

Werk

Titel: Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen

Jahr: 1903

Kollektion: Mathematica

Digitalisiert: Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen

Werk Id: PPN360709532

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360709532>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360709532>

LOG Id: LOG_0201

LOG Titel: 24. Zusammenhang zwischen der Konfiguration und der Enzymwirkung

LOG Typ: chapter

Übergeordnetes Werk

Werk Id: PPN360504019

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain these Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen
Georg-August-Universität Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen
Germany
Email: gdz@sub.uni-goettingen.de

22. Spontane Spaltung (Umwandlungstemperatur). In einigen Fällen gelingt die Spaltung eines Racemkörpers in die optischen Antipoden ohne Zuhilfenahme einer aktiven Verbindung, lediglich durch Krystallisation. Aus einer Lösung von traubensaurem Natrium-Ammonium scheiden sich beim Verdunsten neben einander die enantiomorphen Krystalle des d-weinsauren und des l-weinsauren Salzes ab, sodass sie mechanisch durch Auslesen von einander getrennt werden können (*Pasteur*)¹⁰¹). Bemerkenswert ist hierbei, dass die Abscheidung der beiden aktiven weinsauren Salze neben einander nur bei Temperaturen unter 27° erfolgt (*Umwandlungstemperatur*), während oberhalb 27° das inaktive Salz, das Racemat, auskrystallisiert. Von den Fällen, in denen diese Methode angewandt worden ist, sei die Spaltung des Methylmannosids¹⁰²) und des Isohydrobenzoin¹⁰³) genannt.

23. Spaltung durch fraktionierte Veresterung und Verseifung¹⁰⁴). Die Basis für diese von *Marckwald* und *McKenzie*¹⁰⁵) entdeckte Spaltungsmethode bildet die Thatsache, dass zwei optische Antipoden einer und derselben optisch aktiven Substanz gegenüber mit verschieden grosser Geschwindigkeit reagieren, vorausgesetzt, dass „der Verlauf der betreffenden Reaktion ihrer chemischen Natur nach von der räumlichen Lagerung der Atome im Molekül abhängig ist“. Dies ist erfahrungsgemäss bei der Esterbildung in hohem Masse der Fall. Indem man nun die betreffende Reaktion nach einiger Zeit unterbricht, kann man den einen, schneller in Reaktion getretenen Antipoden von dem anderen, der an der Reaktion gar nicht oder erst in geringerem Masse Teil genommen hat, bis zu einem gewissen Grade trennen.

24. Zusammenhang zwischen der Konfiguration und der Enzymwirkung. Im Anschluss an die Methode der Spaltung von Racemkörpern durch Organismen sei hier einiges über den Zusammenhang zwischen räumlicher Anordnung im Molekül (*Konfiguration*) und der Enzymwirkung mitgeteilt, worüber besonders die Untersuchungen *E. Fischer's* die interessantesten Aufschlüsse gegeben haben.

So zeigte sich bei den Verbindungen der Zuckergruppe, die infolge der Anwesenheit mehrerer asymmetrischer Kohlenstoffatome im Molekül

101) *Ann. chim. phys.* (3) 24 (1848), p. 442; 28 (1850), p. 56; 38 (1853), p. 437.

102) *E. Fischer* und *Beensch*, *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* 29 (1896), p. 2927.

103) *Erlenmeyer*, *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* 30 (1897), p. 1531.

104) Unter „Veresterung“ versteht man die Kombinierung eines Alkohols mit einer Säure, unter „Verseifung“ die Spaltung eines „Esters“ in Alkohol und Säure.

105) *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* 32 (1899), p. 2130; 34 (1901), p. 469.

sehr komplizierte Gebilde im Sinne der Stereochemie darstellen, ein bemerkenswerter Parallelismus zwischen sterischer Ähnlichkeit und Enzymwirkung: sterisch einander sehr nahestehende Körper reagieren gewissen Enzymen, z. B. Hefe gegenüber mit gleicher Geschwindigkeit, während sterisch von einander sehr verschiedene Körper auch wesentlich von einander abweichende Reaktionsgeschwindigkeiten aufweisen¹⁰⁶), sodass andererseits das Verhalten gegen Enzyme zur Erkennung stereochemischer Differenzen dienen kann.

Eine Erklärung für das verschiedene Verhalten eines Enzyms gegen sterisch verschiedene Körper, worunter keineswegs nur Spiegelbildisomere zu verstehen sind, liegt nach *E. Fischer* in dem asymmetrischen Bau des Enzymmoleküls: wenn ein Angriff eines Enzyms auf ein Molekül erfolgen soll, muss eine Ähnlichkeit der molekularen Konfiguration des Enzyms und des Angriffsobjektes bestehen wie zwischen „Schloss und Schlüssel“¹⁰⁷).

25. Die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden. Allen optisch aktiven Verbindungen ist die Fähigkeit gemeinsam, unter gewissen Bedingungen ihre Aktivität einzubüßen und in das Racemat überzugehen.

Eine solche Inaktivierung (*Racemisierung*) wird in erster Linie durch die Wärme, ferner durch gewisse katalytisch wirkende Agentien, wie Säuren oder Basen bewirkt. Zum Verständnis dieser Thatsache hat man sich zu vergegenwärtigen, dass die Stabilität der beiden aktiven Modifikationen nur eine geringe ist. „Kinetisch ist vorauszusehen, dass, wenn die Stabilität eine geringe ist und zu Umwandlung führt, Gleichgewicht bei der inaktiven Mischung liegen muss. Da in Anbetracht der vollständigen mechanischen Symmetrie das Streben nach Umwandlung bei beiden Isomeren gleich ist, wird stets von dem im Überschuss vorhandenen Isomeren mehr zur Umwandlung gelangen, bis also gleiche Quantitäten beider Modifikationen vorhanden sind“¹⁰⁸).

Hierin liegt zugleich die Erklärung für die experimentell bewiesene Thatsache, dass aus einer Racemverbindung durch Erhitzen oder andere katalytische Einflüsse niemals ein optisch aktiver Körper entstehen kann. Die direkte Umwandlung einer optisch aktiven Verbindung in ihren Antipoden unter Vermeidung des Racemats gelang

106) *E. Fischer* u. *Thierfelder*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27 (1894), p. 2036; *E. Fischer*, Ztschr. physiol. Chem. 26 (1898), p. 60.

107) Ztschr. physiol. Chem. 26 (1898), p. 82; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27 (1894), p. 2992.

108) *van't Hoff*, Die Lagerung der Atome im Raume, 1894, p. 32; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10 (1877), p. 1620.