Werk

Titel: Vergangenheit und Gegenwart der Stereochemie

Autor: Walden, P.

Ort: Berlin

Jahr: 1925

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?34557155X_0013|log292

Kontakt/Contact

Digizeitschriften e.V.
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

info@digizeitschriften.de

Tageslichtlampe hergestellt, nicht wie der Bottlingersche Glühlampenstern rot, sondern (durch Kontrast mit Stäbchenblau) gelb aussieht.

Auch das *reine* Blau von α-Lyrae neben dem nächtlichen Feuer ist *ganz* verständlich nur mit Berücksichtigung des Brückeschen Phänomens. Objektiv muß die Farbe eines *A*-Sternes noch ein ziemlich ungesättigtes, etwas grünliches Blau sein.

Könnte man die Helligkeit eines Rotsternes stark erhöhen, so müßte die Sättigung des Rot abnehmen, und es müßte eine Annäherung an Gelb stattfinden. Ich habe diese Bemerkung am *Mars* bei seiner letzten Opposition gemacht, weiß aber nicht, ob sie von normalen Trichromaten bestätigt wird. Übrigens fällt auch auf die paradoxe Tatsache, daß wir „Rotsichtigen" die Rotsterne überhaupt nur so wenig deutlich rot sehen, jetzt einiges Licht. Unsere Anomalie besteht nämlich darin, daß unsere „Grünkurve" der „Rotkurve" angenähert, d. h. gegen lange Wellen verschoben ist. Infolgedessen enthalten alle rotgelben Farbtöne für uns relativ *mehr* Grundgrün und *weniger* Grundrot, das Verhältnis der beiden Komponenten ist der Einheit näher gerückt, als für den Normalen. Da die Bezold-Brückesche Verschiebung auf der Verschiedenheit der beiden Komponenten beruht, ist es klar, daß sie für den Anomalen in diesem Spektralgebiet weniger leicht eintreten und weniger ausgesprochen sein wird, als für den Normalen.

Zusammenfassend scheint es mir, daß die subjektiven Sternfarben durch den Kontrast mit dem Stäbchenblau in Verbindung mit dem Bezold-Brückeschen Phänomen ihre vollkommene Aufklärung finden.

Nachtragsweise möchte ich zur Kontrasttheorie noch folgendes erwähnen. HELMHOLTZ bemerkt einmal in der „Physiologischen Optik", daß man von der Verschiebung des Farburteils bei künstlicher Beleuchtung sich befreien könne, indem man mittels einer innen geschwärzten Röhre ein kleines Feld einer beleuchteten „weißen" Fläche sich ausblendet. Das „Eigenlicht der Netzhaut" auf dem dunklen Hintergrund der Röhrenwand diene alsdann zum Vergleich und lasse die rotgelbe Färbung des Feldes erkennen. Ob nun bei diesem Versuch wirklich schon die Selbsterregung der Netzhaut die Hauptrolle spielt oder vielmehr eine Erregung durch das schwache von der Röhrenwand kommende Licht, möchte ich nicht entscheiden. Jedenfalls halte ich für äußerst wahrscheinlich, daß auch die Farbqualität der wirklichen Selbsterregung mit der Dämmerungsfarbe merklich übereinstimmt, so daß gegen die oben gegebene Erklärung der Sternfarben kaum der Einwand zu erheben ist, das Licht des Himmelsgrundes sei überhaupt zu schwach, um eine merkliche Erregung der Stäbchen hervorzubringen.

Auf die oben erwähnte merkwürdige Verschiedenheit der Dämmerungsfarbe für normale und anomale Trichromaten möchte ich demnächst in anderem Zusammenhang zurückkommen. Sie läßt sich, glaube ich, aus der Verschiedenheit *des Tagesapparates allein* erklären, während die Stäbchenfarbe selbst „in Wirklichkeit" für beide — und wahrscheinlich für alle — Augen die nämliche ist; wird doch auch die spektrale Anregungskurve des Stäbchenapparates bekanntlich durch Farbensinnstörungen irgendwelcher Art nicht im geringsten beeinflußt. Auch die oben am Anomalen gefundene Variation mit der Helligkeit braucht nicht echt, d. h. nicht wirklich eine Variation der Dämmerungsfarbe zu sein, sondern liegt wahrscheinlich an einer Bezold-Brückeschen Veränderung des Vergleichsfeldes. Die Unveränderlichkeit des Stäbchenapparates sowie auch der spezielle Farbcharakter der von ihm vermittelten Empfindung dürften eng mit seiner phylogenetischen Entstehung zusammenhängen[1]).

[1]) C. v. HESS, Ergebn. d. Physiol. **20**, 1. 1922 München u. Wiesbaden: J. F. Bergmann. A. VOGT, Züricher Antrittsrede vom 1. Dezember 1923, S. 14ff. (Zürich: Seldwyla Verlag); E. SCHRÖDINGER, Die Naturwissenschaften **12**, 925. 1924. Ich ergreife gern die Gelegenheit, um hinsichtlich der Phylogenie des Stäbchenapparates die *Priorität von VOGT* mir gegenüber festzustellen, die mir bei Abfassung der zitierten Note leider entgangen war.

Vergangenheit und Gegenwart der Stereochemie.

Von P. WALDEN, Rostock.

[Schluß[1]).]

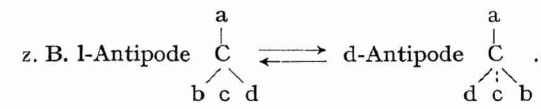
i) Racemisierung. Autoracemisierung.

Bekanntlich erleiden die optisch-aktiven Verbindungen unter mannigfachen Bedingungen eine innere Umgruppierung, infolge welcher sie ihrer optischen Aktivität verlustig gehen, d. h. während ihre chemische Zusammensetzung und Konstitution intakt bleibt, werden sie racemisiert. Diese von L. PASTEUR entdeckte Erscheinung und die von ihm geschaffenen klassischen Spaltungsmethoden der racemischen Traubensäure in die d-Weinsäure *und* die l-Weinsäure entsprechen der einfachen Gleichung: 2 d-Mole → (d + l) ← 2 l-Mole.

Die Erscheinungen der Racemisation bieten in mehrfacher Hinsicht ein besonderes Interesse dar, das bis auf die letzte Zeit vorgehalten hat. Einesteils sind es die Phänomene der Racemisierung in ihrer großen Mannigfaltigkeit, in ihrer Abhängigkeit von der Natur der optisch-aktiven Stoffe selbst und von dem Lösungsmittel und den Lösungsgenossen, sowie von den äußeren physikalischen Umständen (Wärme, Licht, Konzentration usw.);

[1]) A. Zur Vorgeschichte. Pasteur. S. 301. B. Das Werk von I. H. VAN'T HOFF und I. A. LE BEL. S. 304—312, 331—336. C. Stereochemie in ihren allgemeinen Folgewirkungen. S. 352.

andernteils ist es aber die theoretische Erfassung der inneren Vorgänge bei dem Vorgang der Racemisation. Formal stellt sich derselbe als der denkbar einfachste Substitutionsvorgang am asymmetrischen Atom dar, bei dem nur eine Ortsänderung oder ein Platzwechsel, ohne einen stofflichen Wechsel der Substituenten, stattfindet,



Es liegt nahe, die Racemisierung mit den durch Temperatursteigerung bewirkten erhöhten Schwingungen der am asymmetrischen Atom befindlichen Gruppen zu verknüpfen (z. B. A. WERNER). Doch gibt es Verbindungen, die selbst durch mehrtägiges Erhitzen auf 200° nicht racemisiert werden, z. B. Weinsäurediisobutylester (A. F. HOLLEMAN, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **17**, 66. 1898), und umgekehrt kennen wir Stoffe, die schon bei gewöhnlicher Temperatur im homogenen Zustande sich racemisieren [*Autoracemisierung* der aktiven Halogenbernsteinsäureester, (WALDEN 1898), aktiven Ammoniumsalze (E. WEDEKIND, 1903), aktiven Metallkomplexsalze (A. WERNER, 1912)]. Die Racemisierungsgeschwindigkeit hängt demnach ab: von der chemischen Natur des aktiven Stoffes, von der Natur des optisch-inaktiven Lösungsmittels und des Lösungsgenossen (ob Salz, Säure oder Base u. ä.), von der Temperatur, Ionenkonzentration u. ä. Ihre Größe kann demnach schwanken zwischen $K > 0$ bis $< \infty$.

Schließlich dürfte eine Erkenntnis des Vorganges der Racemisierung eine Rückwirkung ausüben auf die Erkenntnis der optischen (Waldenschen) Umkehrerscheinungen, worauf bereits MCKENZIE und WIDDOWS (Journ. of the Lond. chem. soc. **107**, 708. 1915) hingewiesen haben.

Eine besondere Betrachtung verdient die Racemisierung der Verbindungen mit einer CO-Gruppe und einem beweglichen H-Atom, sowie die Rolle der Hydroxylionen bzw. Alkalien.

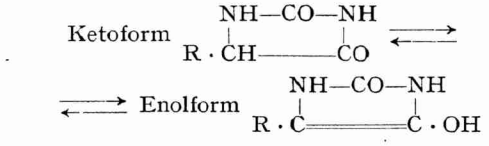
Die von MEISSNER (Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **30**, 1574. 1897) an der Weinsäure entdeckte katalytische Racemisierung wurde von HOLLEMAN (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **17**, 66. 1898) nachgeprüft, auch auf Mandelsäure ausgedehnt und messend verfolgt. Gleichzeitig hat BÖESEKEN (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **17**, 224. 1898) das Problem bearbeitet. Ausführlich hat dann CHR. WINTHER die Frage behandelt (Zeitschr. f. physikal. Chem. **56**, 465, 719. 1906).

Die Racemisierungsvorgänge erwiesen sich als Reaktionen erster Ordnung mit Temperaturkoeffizienten von der gewöhnlichen Größenordnung; bei der Alkalikatalyse erschien die Racemisierung durch eine Alkoholatbildung wahrscheinlich. Den eigenartigen Unterschied in der Racemisierungsgeschwindigkeit zwischen *wässerigem* und *alkoholischem* Alkali entdeckte AL. MCKENZIE (Journ. of the Lond. chem. soc. **107**, 1681. 1915; **115**, 602. 1919): während wässerige KOH den l-Mandelsäureäthylester praktisch ohne Racemisierung zum l-mandelsauren Kalium führt, gibt alkoholisches C_2H_5OK total racemisierten d-, l-Ester.

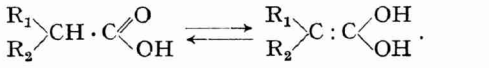
Zur Erklärung des innermolekularen Vorganges der Racemisierung sind zwei Hypothesen ergiebig herangezogen worden, erstens *die desmotrope* Umlagerung und zweitens die Bildung *von Additionsprodukten*. Die *Arbeitshypothese von der desmotropen Umlagerung* bei Racemisierungen ist seit längerer Zeit im Gebrauch. Es sei nur an KIPPING und HUNTER (Journ. of the Lond. chem. soc. **83**, 1009. 1903) erinnert, welche die Racemisierung der α-Benzylpropionsäure folgendermaßen deuteten $CH_2 \cdot C_6H_5 \cdot CH(CH_3)COOH \rightarrow CH_2C_6H_5 \cdot C(CH_3) : : C(OH)_2$. (Vgl. auch LOWRY, Brit. Assoc. Report. 1904). Besonders ist durch AL. MCKENZIE und WREN (s. nachher) diese Anschauung entwickelt worden und auch FRANKLAND (Journ. of the Lond. chem. soc. **103**, 725. 1913) hat sie vor der Ansicht *über Ionisation* bevorzugt, z. B. im Falle des d-Tropasäureesters:

$$OH \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5)COOR \rightarrow$$
$$\rightarrow OH \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5) : C(OH)OR .$$

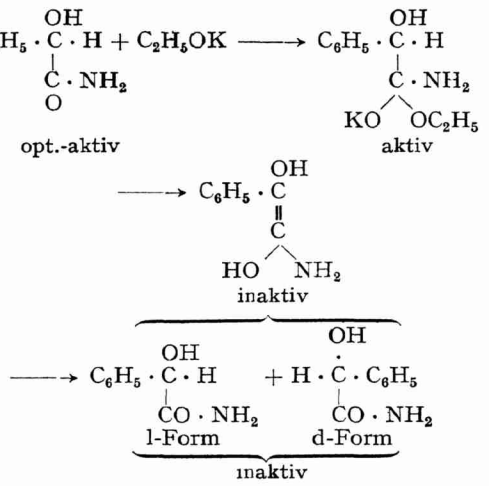
Auf diese Bildung von räumlich symmetrischem Enol, bzw. der Isomerisation Keto $\rightleftarrows$-Enolform läßt sich auch die leichte Racemisierung von optisch-aktiven Hydantoinen (DAKIN, Chem. Zentralbl. 1910, II, 553) zurückführen:



Weitere Beispiele lieferten LEUCHS und WUTKE (Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **46**, 2426. 1913 und **54**, 832. 1921), LENANDER (Sv. kem. Tidskr. **29**, 61. 1917), BAGGESGAARD-RASMUSSEN (1917), LOVÈN und AHLBERG (Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **54**, 227. 1921), S. KALLENBERG (Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **56**, 316. (1923), s. auch **50**, 90. 1917). Ebenso hatte O. ROTHE (Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **47**, 843. 1914) die Racemisierung der Mandelsäure durch eine Enolbildung gedeutet:



Eingehend hat AL. MCKENZIE (mit BATE, Journ. of the Lond. chem. soc. **107**, 1681. 1915), mit H. WREN, (Journ. of the Lond. chem. soc. **115**, 602. 1919), bzw. mit J. A. SMITH (Journ. of the Lond. chem. soc. **121**, 1348. 1922) diese Hypothese an den aktiven Mandelsäureestern, Amiden usw. durch die Racemisierung mit Hilfe von Alkali und Alkaliäthylat studiert. Die Annahme der intermediären Bildung von *Additionsprodukten* bzw. die Enolisierung der CO-Gruppe stehen mit den Versuchsergebnissen im besten Einklang. Sie geben das folgende Reaktionsschema:



Auch für die α-Sulfondifettsäuren — ähnlich wie es FRANCHIMONT (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **39**, 689. 1920) für die Sulfonpropionsäure gezeigt hatte — ist Alkaliüberschuß ein die Racemisierung beschleunigender Katalysator, und R. AHLBERG (Journ. prakt. Chem. **107**, 241. 1924) nimmt ebenso die Zwischenbildung einer Enolform — unter zeitweiliger Aufhebung der asymmetrischen Atome an:

Ketoform → Enolform → Ketoform.
aktiv (symmetr.) inaktiv

Ein wertvolles und eingehendes Studium der Racemisierungserscheinungen, insbesondere bei optisch-aktiven Sulfidsäuren, hat jüngst P. FITGER[1]) durchgeführt. Auf Grund einer kritischen Durchsicht der bereits bekannten Daten und der eigenen Messungen findet FITGER, daß die Racemisierung z. B. der Säuren, erfolgt 1. durch alkalische Medien in Wasser (oder durch Na-Äthylat in alkoholischer Lösung) gewöhnlich infolge einer Keto-Enolumlagerung, wobei die Asymmetrie durch Addition eines Hydroxylions an den Carbonylsauerstoff und nachherige Abspaltung von Wasser zeitweilig aufgehoben wird (s. o. MCKENZIE), 2. in neutraler Lösung hauptsächlich infolge der ionisierten Carboxylgruppe und der dadurch ermöglichten Enolisierung der α-Carbonylgruppe, während 3. in saurer Lösung (z. B. bei Zusatz von HCl) die optisch-aktive Säure weniger ionisiert, daher die Racemisierung erschwert ist.

Über die Rolle des *Lösungsmittels* gibt P. WALDEN (in seiner zit. Monographie, p. 160—183) zahlreiche Beispiele, ebenso auch A. GORIS und COSTY (Chem. Zentralbl. **3**, 268. 1922).

Über den Einfluß der *Ionisation des optisch-aktiven Körpers auf die Racemisierung* liegen Beiträge vor von GADAMER[2]) sowie neuerdings von H. MEERWEIN und MONTFORT[3]); die letzteren bringen auch Daten über den Einfluß des indifferenten Lösungsmittels und die Abhängigkeit der Racemisierungsgeschwindigkeit (von Isobornylchlorid) von der Dielektrizitätskonstante des Solvens, also von dessen dissoziierender Kraft. — Während für die Racemisierung der optisch-aktiven *Kohlenstoff*-verbindungen ein umfangreiches Untersuchungsmaterial vorliegt, sind die Racemisierungserscheinungen der *anderen optisch-aktiven Elemente*, sowie der *anorganischen Komplexsalze* bisher kaum systematisch durchforscht worden.

k) Besondere Fälle. Spaltungsversuche ergeben 100% nur des einen Antipoden. Asymmetrische Umlagerung (LEUCHS).

Erfahrungsgemäß liefert ein racemischer Körper bei der Spaltung (Krystallisation) mit Hilfe einer optisch aktiven Verbindung neben dem einen (schwerer löslichen) Antipoden auch den anderen leichter löslichen Antipoden. Auffallenderweise erhielten POPE und PEACHEY (Chem. Zentralbl. **1**, 655; **2**, 34. 1900) bei der Spaltung des inaktiven *Methyl-äthyl-n-propyl-Zinn-d-Camphersulfonats* durch fortgesetztes Eindampfen nur das krystallinische Salz der Rechts-Zinnbase, so daß die zugehörige l-Base vollständig in die d-Base umgewandelt wurde. Auch GADAMER (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. **258**, 171 ff. 1919) erhielt bei der Spaltung der inaktiven *Cantharolsäure* durch das Brucinsalz nur die l-Säureform.

Die ähnliche Erscheinung haben auch W. H. MILLS und A. M. BAIN beim Oxim der 4-Cyclohexanon-carbonsäure (Journ. of the Lond. chem. soc. **97**, 1866. 1910) und A. WERNER (Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **45**, 3061. 1912) beim Trioxalato-chromiat $[Cr(C_2O_4)_3]R_3$ beobachtet.

Zur Deutung dieser Fälle wurde eine leicht erfolgende Autoracemisierung der Alkaloid-(oder Säure-)salze der betreffenden Stoffe in gelöstem Zustande, etwa bei erhöhter Temperatur, angenommen. Eine theoretische Aufklärung dieser interessanten Fälle hat R. WEGSCHEIDER (Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **55**, 764. 1922) gegeben, indem er bei der stattfindenden Umlagerung des einen asymmetrischen Bestandteils in den anderen zwei Arten unterscheidet. Entweder tritt die Umlagerung bei den Verbindungen der optischen Antipoden mit dem aktiven Reagens ein, oder diese Verbindungen sind in Lösung teilweise dissoziiert, und die Umlagerung vollzieht sich an den vorhandenen freien Antipoden, was dann einer eigentlichen Racemisierung entspricht.

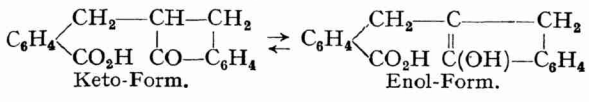
Einen tieferen Einblick in den *inneren* Vorgang solcher Umlagerung gewähren die interessanten Fälle „asymmetrischer Umlagerung", die H. LEUCHS (Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **46**, 2425. 1913 und **54**, 830. 1921) entdeckt hat. LEUCHS und WUTKE (1913) fanden, daß das Brucinsalz des α-(Benzoyl-o-carbonsäure)-β-hydrindons beim Krystallisieren aus kaltem Aceton ausschließlich die nach rechts drehende Säure gab. In diesem Körper ist ein bewegliches Wasserstoffatom am asym-

[1]) P. FITGER, Racemisierungserscheinungen usw., Lund, 1924 (Verlag Chemie, Leipzig).

[2]) GADAMER, Journ. prakt. Chem. (II) **87**, 312. 1913.

[3]) H. MEERWEIN und MONTFORT, Liebigs Ann. d. Chem. **435**, 207. 1923.

metrischen C-Atom vorhanden, das letztere ist mit einer Ketogruppe verbunden, — es liegt demnach die Möglichkeit einer Enolisierung vor, und zwar unter Verlust des asymmetrischen C-Atoms:



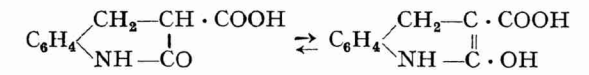
Keto-Form. Enol-Form.

Krystallisiert nun das Brucinsalz der vorhandenen oder aus der Enolform entstandenen d-Ketosäure aus, so kann nur das Salz der l-Ketosäure enolisiert werden.

Krystallbildung ← d-{Ketosäure-Salz}-l → → Enolsäure-Salz.

Das Enolsäure-Salz kann aber nur zu d-Salz ketisiert werden, da das Gleichgewicht l-Ketosäure-Salz ⇄ Enolsäure-Salz ⇄ d-Ketosäure-Salz → → Krystallbildung stets zugunsten der Bildung des schwer löslichen d-Salzes verschoben wird. Die Umwamdlung der l- in die d-Form erfolgt also *nicht* über den Racemkörper, sondern über einen Stoff ohne asymmetrisches C-Atom.

Einen ähnlichen Fall fand LEUCHS (1920) bei der *Hydrocarbostyril-β-Carbonsäure*, bei der die Bildung von Ketoform neben Enolform möglich ist:



Ketoform[1]) (asymm. C). Enolform.

Das Chininsalz gab hier beim Auskrystallisieren aus Methylalkohol zu 100% nur die rechtsdrehende Säure ($[\alpha]_D = +56{,}4°$).

Beide Säuren unterliegen leicht einer Autoracemisierung (wohl infolge der Enolbildung).

l) Sterische Hinderungen.

In aller Kürze sei hier auch des Fragenkomplexes gedacht, für welchen V. MEYER (1894) die Bezeichnung „sterische Hinderungen" gegeben hat (Zeitschr. f. physikal. Chem. **21**, 149. 1896, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **27**, 1586. 1894). Bekanntlich schloß V. MEYER aus der verschiedenen Schwierigkeit der Esterbildung aromatischer Säuren, daß die Erschwerung eine Folge der Raumerfüllung der dem COOH benachbarten Gruppen sei. Die sehr zahlreichen Einzelbeobachtungen und Serienmessungen haben in der Folgezeit jene „sterische Hinderung" an vielen Stellen, bei den verschiedenartigsten Reaktionen und in den mannigfaltigsten Körperklassen als hemmendes Moment erblickt. Teils beim Eintritt oder unzulänglichen Verlauf von chemischen Reaktionen, teils für die labile Natur gegebener Verbindungen. Das wissenschaftliche Interesse für diese Frage ist lebendig und nimmt mit der Ausdehnung der experimentellen Forschung immer zu. Die Zahl der anzuführenden Fälle nur aus der jüngsten Zeit würde schon zu viel Raum beanspruchen. Man fand sie in überbrückten Ringen (Campher, J. BREDT), bei der Metylierung der Kohlenhydrate (Polyamylosen, IRVINE, H. PRINGSHEIM und MACDONALD, 1924), bei der Addition an tertiäre aromatische Amine (J. v. BRAUN, 1913ff.), bei der Oximbildung aus Ketonen (E. BECKMANN 1923), bei der katalytischen Hydrierung (G. VAVON 1923), bei der Nitrierung (A. FORSTER 1922), bei der Veresterung von Carbonsäuren (W. A. NOYES 1921) und Sulfosäuren (C. F. VAN DUIN 1921) usw., wobei teils eine befriedigende, teils eine der theoretischen Forderung entgegengesetzte Wirkung beobachtet wurde.

Trotz der Fülle der Beobachtungen fehlt noch immer eine gesetzmäßige Form für diesen Zusammenhang zwischen Raumerfüllung und Reaktionsverminderung. Es liegt auch wohl wenig Aussicht vor, diese quantitative Form der Abhängigkeit zu finden, da ja das sterische Moment nur eines der zahlreichen mitbestimmenden ist. Die *chemische* Natur der Gruppen, das Lösungsmittel, der chemische Charakter des Endproduktes, molek. Deformationen usw. spielen sicherlich mit.

Es liegt kein Grund vor, diese sterischen Faktoren nicht auch auf die Vorgänge in der lebenden Zelle zu übertragen. H. PRINGSHEIM (Naturwissenschaften **7**, 319. 1919) hat die spezifischen Anpassungen der *Mikroorganismen* diskutiert. Es wurde auch versucht, *biochemische* Prozesse zu den sterischen Hinderungen und zur Komplexsalzbildung in dem Organismus in Beziehung zu bringen (O. BAUDISCH, 1921).

m) Asymmetrische Synthese[1]).

In seinen im Jahre 1860 gehaltenen Vorträgen sagt L. PASTEUR u. a. folgendes, das die Beziehung der optisch-aktiven Weinsäuren zur Physiologie beleuchtet: „Et ainsi se trouve introduite dans les considérations et les études physiologiques l'idée de l'influence de la dissymétrie moléculaire des produits organiques naturels, de ce grand caractère qui établit peut-être la seule ligne *de démarcation bien tranchée que l'on puisse placer aujourd'hui entre la chimie de la nature morte et celle de la nature vivante* . . ." Und im Jahre *1874* (Cpt. rend. de l'Acad. des Sc. **78**, 1517. 1874) kommt der Meister wieder auf den wesentlichen Unterschied zwischen den Synthesen in den Pflanzen und im chemischen Laboratorium zurück, indem er gleichzeitig auf die Ursachen hinweist: „Les végétaux produisent des substances dissymétriques simples à *l'exclusion de leurs inverses* (d. h. der racemischen Formen), *contrairement à ce qui a lieu dans les réactions dans nos laboratoires* . . . Quelle peut être la nature de ces actions dissymétriques? Je

[1]) Hier kommt noch ein asymmetrisches 3-wertiges N-Atom vor.

[1]) Literaturnachweise finden sich z. B. bei K. FAJANS, Zeitschr. f. physikal. Chem. **73**, 25. 1910; W. PASTANOGOFF, Zeitschr. f. physikal. Chem. **112**, 448. 1924; AL. MCKENZIE und N. WALKER, Journ. of the Lond· chem. soc. **121**, 349. 1922; G. BREDIG, Zeitschr. f. angew. Chem. **36**, 456. 1923. S. a. BYK, Naturwissensch. **13**, 17. 1925.

pense, quant à moi qu'elles sont de *l'ordre cosmique* . . ." —

Diese Werte erschienen im Gründungsjahre der Stereochemie. Was hat nun diese zur Bestätigung oder Widerlegung der obigen Ansichten PASTEURS aufzuweisen?

Zuerst wollen wir die *kosmischen Kräfte* besprechen, die nach PASTEUR jene Asymmetrie hervorrufen sollen. Es ist nun zu notieren, daß PASTEUR sie im Sonnenlicht und im starken magnetischen Felde vermutete; die von ihm angestellten Versuche ergaben aber ein negatives Resultat (erst viel später teilte PASTEUR dieselben mit: Rev. scientif. (3) **7**, 3. 1884).

Es war dann J. H. VAN'T HOFF, der das Problem der asymmetrischen Synthese, insbesondere *„der absoluten asymmetrischen Synthese"* neu belebte. Können wir optisch dauernd aktive Stoffe aus optisch inaktiven Komponenten und ohne Anwendung schon vorhandener optisch-aktiver Stoffe oder stereochemischer spezifischer Katalysatoren, lediglich durch Einwirkung asymmetrischer äußerer physikalischer Kräfte darstellen? VAN 'T HOFF wies darauf hin, daß eine solche Synthese möglich sein dürfte „. . . bei unsymmetrischen Versuchsbedingungen, bei Umwandlungen z. B., die durch die Wirkung des rechts — oder links — zirkular — polarisierten Lichtes stattfinden . . ."

Die seitdem, im Laufe von 3 Jahrzehnten angestellten Versuche haben uns *keine* Bestätigung dieser Ansicht gebracht. Die Wirkung des *magnetischen Feldes* benutzten BOYD (1896), J. MEYER (1904), Ph.-A. GUYE (1909) die Resultate waren negativ. Das *zirkularpolarisierte Licht* wurde, z. B. von MCKENZIE, zur Spaltung von racem. Salzen herangezogen (1895). HENLE und HAAKH (1908) wiederum erstrebten eine Aktivierung beim asymmetrischen Abbau, FREUNDLER (1907) und PIRAK (1922) suchten die asymmetrisch-aktivierende Beeinflussung beim Aufbau, am ausführlichsten untersuchte G. BREDIG (l. c. 1923) dieses Phänomen, indem er die *asymmetrische Molekel* selbst [nicht die farbigen Metallradikale, wie bei COTTON (1896) und BYK (1904)] zum primären Empfänger und Träger der zersetzenden Wirkung des polarisierten Lichtes machte. In allen Fällen traten wohl die erwünschten Abbaureaktionen auf, jedoch zeigten die synthetisierten (asymmetrischen) Endprodukte *keine* Spur von optischem Drehungsvermögen[1]).

[1]) *Photosynthese von Zuckern.* Durch die Untersuchungen von MOORE und WEBSTER (1914, 1918), insbesondere von E. Ch. C. BALY und Mitarbeitern (Journ. of the Lond. chem. soc. **119**, 1025. 1921) ist erwiesen worden, daß aus Kohlensäure CO_2 und Wasser photokatalytisch, durch Licht von der Wellenlänge $\lambda = 350\,\mu\mu$, in Stufenreaktion Formaldehyd und daraus reduzierender *Zucker* synthetisiert werden kann. Hiernach hat es fast den Anschein, daß wir dem in der Pflanze sich vollziehenden synthetischen Aufbau von asymmetrischen Molekeln im Modell äußerst nahe gekommen sind. Ist dieses nun eine totale asymmetrische Synthese? Dazu fehlt noch *ein* Beweisglied, nämlich die Bestimmung der *optischen Aktivität* dieser synthetischen Zucker. Bis dieser Beweis erbracht ist, müssen wir die Frage nach der *„totalen asymmetrischen Synthese"* als *noch nicht* gelöst betrachten. — Unlängst hat BALY mit seinen Mitarbeitern HEILBRON und STERN (Journ. of the Lond. chem. soc. **123**, 185. 1923), s. auch (**121**, 1078. 1922), photosynthetisch aus Kohlensäure und Ammoniak (bzw. Ammoniumnitrat), bzw. aus aktivierten Formaldehyd mit Ammoniak, neben Pyridin, Piperidin, Methylamin auch ein typisches Alkaloid erhalten. Dieses erwies sich auf Grund eingehender chemischer und physiologischer Prüfung als Coniin. Die Autoren sagen: „. . . das photosynthetische Alkaloid und das natürliche Alkaloid (Coniin) sind genau ähnlich (exactly similar) in all ihren Eigenschaften und Reaktionen" (l. c. 194). Und doch müssen wir auch hier die für uns so wesentliche Angabe als fehlend hervorheben, nämlich: die optische Aktivität. Bekanntlich ist das natürliche Coniin meist rechtsdrehend. — H. A. SPOEHR (Journ. of the Lond. chem. soc. **45**, 1184. 1923) konnte bei Wiederholung der Versuche BALYS *keine* Formaldehydbildung nachweisen. Vgl. dazu BALY (Nature **111**, 323. 1923.)

Im Angesicht dieser Mißerfolge kann die Frage aufgeworfen werden: ist die Problemstellung überhaupt richtig? Ist die Voraussetzung den Tatsachen entsprechend, daß die Natur (Pflanze) nur die optischen Individuen und nicht zugleich die racemischen Formen produziert? Vollzieht die Natur tatsächlich ihre Synthese nur aus optisch-inaktiven Komponenten ohne Mitwirkung von *schon vorhandenen*, in den Zellen von Anfang an gegebenen optisch-aktiven Stoffen?

Die Antwort auf diese Fragen wird aus dem Folgenden sich ergeben:

Von J. H. VAN 'T HOFF (Lagerung der Atome im Raume, 2. Aufl., S. 30. 1894) war als Weg zur asymmetrischen Synthese einer aktiven Verbindung aus *symmetrischem* Material die Anwendung eines optisch-aktiven *Lösungsmittels* in der Rolle eines Katalysators vorgeschlagen worden.

E. FISCHER wiederum wies auf die *„stereochemische Spezifizität" der Fermente* hin, die auf struktur-chemisch identische, aber stereochemisch verschiedene Substrate verschieden wirken, indem sie etwa wie *ein Schloß zum Schlüssel* passen müssen, und erhoffte von der experimentellen Prüfung dieses Bildes für die nächste Zukunft greifbare Resultate (Zeitschr. f. physiol Chem. **26**, 60. *1898* und Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **27**, 2992. 1894).

Beide Ideen haben als wissenschaftliche Keime für eine ganze Reihe bedeutsamer Untersuchungen gedient. Das *optisch-aktive Lösungsmittel* wurde z. B. von TOLLOCZKO (1896), H. GOLDSCHMIDT und COOPER, P. WALDEN, F. S. KIPPING, E. und O. WEDEKIND, R. W. BALCOM (1908) zu den teils aufbauenden, teils abbauenden Versuchen benutzt, hierbei wurden aber *keine* optisch-aktiven Produkte erhalten.

Dann hat insbesondere W. MARCKWALD (1899, 1901) einen *neuen Weg* gewiesen: unter intermediärer Verwendung von optisch-aktiven Stoffen wird auf Grund der Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit dieses aktiven Stoffes mit den

einzelnen Komponenten der racemischen (d-, l-) Verbindung die *eine* Form des letzteren schneller, in vorwiegender Menge sich bilden, z. B. inaktive (d-, l-) Mandelsäure wird mit l-Menthol verestert, wobei die d-Mandelsäure schneller reagiert, demnach im Reaktionsgemisch, nach Entfernung des l-Menthols, eine optisch-aktive (d-)Mandelsäure vorwaltet. MARCKWALD und AL. MCKENZIE haben dieses Prinzip vielfach variiert und mit Erfolg verwendet (s. auch das Verfahren von SHIMOMURA und J. B. COHEN (1921), und die optische Spaltung der Traubensäure durch aufgelöste aktive Äpfelsäure: AL. MCKENZIE und Mitarbeiter [1922 u. 1923][1]). Daß eine solche partielle asymmetrische Synthese auch bei den Wernerschen Komplexsalzen gelingt, kann aus den Versuchen von A. SMIRNOW (1920) gefolgert werden.

Das Prinzip der *spezifischen Fermentwirkung* ist von besonderer Bedeutung geworden.

Daß die *Ferment*molekeln optisch-asymmetrisch gebaut sein dürften, ist eine Ansicht, die heute nach dem Vorgange von E. FISCHER (1894) und VAN 'T HOFF als festbegründet gelten kann. Diese stereochemische Spezifizität der Fermente kann sowohl in deren *abbauenden*, als auch in der *aufbauenden* synthetischen Wirkung sich äußern (vgl. z. B. die Untersuchungen von E. FISCHER, ABDERHALDEN, L. ROSENTHALER).

Schon *1894* (Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **27**, 2993. 1894) *konnte* E. FISCHER, als er vom Enzym und Glucosid das Bild vom Schloß und Schlüssel prägte, auf Grund seiner Versuche sagen, „... *daß der früher vielfach angenommene Unterschied zwischen der chemischen Tätigkeit der lebenden Zelle und der Wirkung der chemischen Agentien in bezug auf molekulare Asymmetrie tatsächlich nicht besteht.*"

Biochemische Spaltungsversuche von inaktiven d-, l-Verbindungen durch Pilzwucherungen u. a. haben nun ergeben, daß von ein und demselben Pilz beide optischen Antipoden angegriffen werden, jedoch nur mit verschiedener Geschwindigkeit (vgl. die Untersuchungen von AL. MCKENZIE und HARDEN (1903), s. a. E. SCHULZE und BOSSHARD; R. O. HERZOG und MEIER; F. EHRLICH; H. PRINGSHEIM; CONDELLI u. a.)

Nach S. CONDELLI wird l-Äpfelsäure vom Hühnercholerabacillus leicht zerstört, während die racemische Form erst nach 2 Monaten angegriffen wird; die racemische Glycerinsäure wird von Penic. glauc., Rhycopus nigricans, Bac. Fitzianus u. a. asymmetrisch abgebaut, indem rechtsdrehende Säure nachbleibt, dagegen hinterlassen B. coli commune, B. acidi lactici Hueppe, Aspergillus nigr. u. a. mehr oder weniger stark linksdrehende Gemische. Von den 2 enantiomorphen Asparaginen wird vorwiegend das süßschmeckende rechtsdrehende angegriffen, während bei der racemischen Asparaginsäure umgekehrt die linksdrehende Säure zerstört wird. Bei genügend *langer „Anpassungszeit"* wird von der inaktiven Mandelsäure durch Asperg. n. vorwiegend die l-Säure zerstört. *Auf Grund seiner Untersuchungen verneint der Verf. die Theorie* PASTEURS *über die Asymmetrie der Lebensfunktionen und nimmt an, daß der Organismus stets beide Antipoden in gleichem Verhältnis synthetisiert und nur beim Abbau Konfigurationsunterschiede berücksichtigt* (Chem. Zentralbl. **1**, 1202. 1922).

Daß es *nicht direkt die Lebensfunktionen*, sondern die chemischen Affinitätskräfte der Molekeln des Bakterieninhalts sind, welche asymmetrische Effekte hervorrufen, dürfte auch aus den Versuchen von TOKIO MITO (Chem. Centralbl. **3**, 130. 1923) gefolgert werden: *abgetötete* Bakterien vermochten ebenfalls die asymmetrische Spaltung von racemischen Polypeptiden hervorzurufen.

Und noch ein anderes, das für die Rolle der Gewöhnung und Anpassung der lebenden Zellen spricht. Mit Hilfe der *nicht* in der Natur vorkommenden synthetischen Aminosäuren mit $>$ 6 C-Atomen haben E. ABDERHALDEN und S. GLAUBACH (Fermentforsch. **6**, 348. 1923) den Nachweis geführt, daß die spezifische Einstellung der Zellen auf nur eine optisch-aktive Komponente racemischer *Aminosäuren nicht auf die in der Natur* vorkommenden Verbindungen beschränkt ist, da die Hefezellen die α-Aminoheptansäure unter *Schonung der C-Verbindung zerlegten.*

Schließlich noch einige Tatsachen, die der Annahme PASTEURS von der *ausschließlichen Produktion nur der asymmetrisch-aktiven Formen* durch die Pflanzen widersprechen. Man trifft in der Natur oftmals *beide* optischen Antipoden, d. h. die d-Form ebenso wie die l-Form, z. B. bei den beiden aktiven Asparaginen, oder bei dem d- *und* l-Pinen; oder aber die optisch aktiven Formen kommen neben der inaktiven (d, l) Form vor: aktives natürliches Limonen und natürliches (inaktives) Dipenten, oder aktives und inaktives Coniin (oder auch Methylconiin), oder die Natur synthetisiert *nur* die racemische Form (z. B. Atropin) und überläßt der Chemie die Synthese der aktiven Modifikation.

Wir können aus allem den Schluß ableiten, daß die „Natur" keine besonders bevorzugten Formen hat, oder *kein Privileg auf die ausschließliche Herstellung* von nur d- oder nur l-Formen optischer Individuen kennt. *Bakterien, Enzyme* u. a. vermögen beide Antipoden zu assimilieren, und entsprechend den äußeren Bedingungen — sich vorzugsweise an die eine oder die andere zu gewöhnen.

Eine Stütze dieser Anschauungen können wir in den Forschungen G. BREDIGS und seiner Mitarbeiter, insbesondere K. FAJANS erblicken. G. BREDIG hat nachgewiesen, *daß ganz ähnliche stereochemisch spezifische Wirkungen*, wie sie infolge der stereochemischen *Spezifizität der Enzyme* hervortreten, auch von *gewissen chemischen Individuen* (deren Zusammensetzung bekannt ist, z. B. optisch-aktive Basen) ausgeübt werden, d. h. *dass optisch-aktive Katalysatoren als chemisches Modell für die Enzymwirkung dienen können.* Da nun für

[1]) S. a. H. WREN und HUGHES, Journ. chem. soc. **125**, 1739. 1924.

Katalysatoren in mehrfachen Fällen die Bildung von *Zwischenverbindungen* aus Katalysator und Substrat wahrscheinlich gemacht worden ist, so kann auch die Fermentwirkung in analoger Weise über die Bildung von Zwischenverbindungen verlaufen. Da ferner die *optisch*-aktiven Isomeren in ihrem Verhalten zu den *optisch*-aktiven Katalysatoren nur dem Grade, nicht dem Wesen nach verschieden sind, so folgt, daß auch die stereochemische Spezifizität der Fermente zu den verschiedenen optischen Isomeren (in der d-, l-Verbindung) nur *in Graduntersch*ieden bestehen, also *nicht* ausschließlich — wie Schloß und Schlüssel — nur den *einen* Antipoden betreffen kann. (Vgl. die Untersuchungen von G. BREDIG, K. FAJANS, CREIGHTON, FISKE, PASTANOGOFF).

Und nun zurück zu den anfangs zitierten Ansichten PASTEURS und zur Frage *nach der „absoluten asymmetrischen Synthese."* Die „Natur" synthetisiert dann ihre optisch-aktiven Körper unter Bedingungen, die dem obigen Modell durchaus ähneln: sie arbeitet in einem Milieu, *das von vornherein optisch-aktive* (asymmetrische) *Komponenten — als Bausteine der Zellen* — enthält, und mit *diesen optisch-aktiven Katalysatoren dirigiert sie die Synthese optisch-asymmetrisch. Lassen wie dies gelten, dann fallen die Schranken zwischen der Natur und der Chemie in der Synthese,* dann gilt *nicht* das obige Wort PASTEURS, sondern dasjenige DIDEROTS:

„La chimie est imitatrice et rivale de la nature; son objet et presque aussi étendu que celui de la nature même."

n) Induzierte Asymmetrie.

Eine ganz abweichende Methode der asymmetrischen Synthese, die zugleich eine abweichende Theorie der Isomerie von Äthylenderivaten in sich schließt, wollen die Versuche von E. ERLENMEYER jun. dartun. Dieselben rufen hinsichtlich der experimentell-technischen Seite (meist handelt es sich nicht um einheitliche Reaktionsprodukte), sowie der theoretischen Schlußfolgerungen zahlreiche Bedenken hervor. ERLENMEYER nimmt in den asymmetrischen Molekeln „eine der magnetischen Energieform zu vergleichende Kraft" an, „die einerseits induzierend, andererseits durch Anziehung oder Abstoßung auslesend wirkt." Mit Hilfe dieser „asymmetrischen Induktion" will ERLENMEYER rechts- bzw. linksdrehende *Zimtsäure* (z. B. beim Zusammenschmelzen mit Weinsäure) erhalten haben, ebenso einen optisch-aktiven Benzaldehyd darstellen usw. (Vgl. Biochem. Zeitschr. **43**, 445. 1912; **64**, 296, 366, 382. 1914; **97**, 198, 245, 255. 1919; **103**, 79. 1920; **133**, 52. 1922.)

Wenngleich diese Versuche nicht unschwer eine andere Deutung finden können, ohne die bisherigen stereochemischen Grundvorstellungen dabei zu verlassen, so sollten sie immerhin nachgeprüft werden, um die „asymmetrische Induktion" entweder als überflüssig, oder als befruchtend zuerweisen. Die von E. WEDEKIND (Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **47**, 3172. 1914) ausgeführte Nachprüfung des aktiven Benzaldehyds hat dessen Nichtexistenz ergeben, indem die beobachtete Linksdrehung durch eine Verbindung des Benzaldehyds mit Weinsäure bewirkt wird. Infolgedessen hat E. ERLENMEYER (Biochem. Zeitschr. **66**, 509. 1914) die Annahme von einer dauernden Existenz aktiver Benzaldehydmolekeln nahezu fallen lassen.

Die Hypothese von der induzierten „Asymmetrie" hat jedoch in allerletzter Zeit eine eigenartige Wiederbelebung erfahren, und zwar durch die Abhandlung von T. M. LOWRY und E. E. WALKER (Nature **113**, 565. 1924) über *„induzierte Asymmetrie von ungesättigten Radikalen in optisch-aktiven Verbindungen."* Es können chromophore Gruppen eine „induzierte Asymmetrie" aufweisen, indem sie selbst optisch aktiv werden, wenn sie genügend eng mit einem asymmetrischen Komplex verbunden sind. Alsdann können chromophore Gruppen direkt zu dem optischen Drehungsver-, mögen der Molekel beitragen. Die Ungleichheit der zwei Bindungen einer Doppelbindung (wie z. B. in den Campherserien ersichtlich ist) im Zusammenhang mit der polaren Auffassung, daß die Aktivierung einer Doppelbindung schließlich zu einer vollen Sprengung oder Ionisation einer der zwei Bindungen führt, ergibt ein Verschwinden der Symmetrie. BOHRS Atomtheorie sieht ebenfalls Möglichkeiten für die Entwicklung der Asymmetrie bei gesättigten Gruppen ($: CH_2$; $: C(CH_3)_2$; $: CBr_2$), sowie in ungesättigten Gruppen $: CO$, $: C : C :$ vor, wenn sie in eine asymmetrische Umgebung gebracht werden, wobei die optische Aktivität nur unter Bedingungen auftreten wird, die zur Bildung einer ungleichen Menge der zwei enantiomorphen Formen führen. Induzierte Asymmetrie kann nur dann eine beträchtliche Rotation hervorbringen, wenn sie auf ungesättigte oder chromophore Gruppen sich erstreckt[1]).

D. Schlußbetrachtung.

Noch einige Fragen drängen sich uns auf und fordern eine Antwort: Sind die stereochemischen Theorien gegenwärtig, vom Standpunkt *der Atomphysik* und der Lehre von der *Elektronen* noch berechtigt? Sind sie in der Hand der *Chemiker* noch produktiv?

Wenn wir heute, nach Ablauf von 50 Jahren exakten naturwissenschaftlichen Fortschrittes, zurückblicken auf das im Jahre 1874 von J. H. VAN 'T HOFF rein apriorisch aufgestellte räumliche Modell des Kohlenstoffatoms, d. h. auf das *reguläre Tetraëder*, das als Symbol diente, und gleichzeitig uns vergegenwärtigen, daß durch die Entdeckungen eines V. LAUE und BRAGGS mit Hilfe der wunderbaren *Röntgenstrahlen* auf physikalischem Wege Photogramme der inneren Anordnung der Atome in einem Krystall erhalten werden können, so ist

[1]) Vgl. auch die Betrachtungen von J. LIFSCHÜTZ, Zeitschr. f. physikal. Chem. **105**, 27. 1923.

die Frage selbstverständlich: *wie stimmt dieses mit dem geistigen Auge geschaute tetraëdrische Grundbild des Kohlenstoffatoms mit* dem realen *Röntgenphotogramm* überein? Dank den Untersuchungen von DEBYE lautet die Antwort kurz und bündig: *„Es gibt nur zwei chemische Erscheinungsarten des Kohlenstoffs: das tetraëdrisch strukturierte Diamantgitter, der Urtypus der aliphatischen Verbindungen des Kohlenstoffs, und das sechseckig aufgebaute Graphitgitter, das Urbild aller aromatischen Kohlenstoffverbindungen*[1])!" Tiefe Ehrfurcht erfüllt uns gegenüber dem genialen Geist, der als ein Seher 1865 das Modell des aromatischen Benzolrings der Chemie schenkte, und vor seinem nicht minder großen Schüler, der 1874 das Kohlenstofftetraëder ersann: In stiller Dankbarkeit gedenken wir heute beider toten Schöpfer, KEKULÉS und VAN 'T HOFFS. Stolze Freude empfinden wir über diese Macht der chemischen Phantasie, und mit Zuversicht wollen wir Lebenden der Weiterentwicklung unserer schönen chemischen Wissenschaft entgegensehen! Doch gehen wir noch weiter.

Das räumliche Bild des asymmetrischen Kohlenstoffatoms in LE BEL-VAN 'T HOFFS Theorie ist noch in anderer Hinsicht bedeutsam. *Die vier Affinitäten des Kohlenstoffatoms sind gerichtete Größen, unter bestimmten Winkeln* (109° 28') von dem *Kohlenstoffatom ausgehende Kraftlinien,* und zwar derart, daß das Zentrum des regulären Tetraëders vom C-Atom eingenommen wird, während die vier Affinitäten nach den vier Ecken dieses Tetraëders gerichtet sind. Wie stellt sich nun die jüngste Phase der Atomforschung diesen Problemen gegenüber? Was läßt sich auf Grund der Röntgendarstellungen und der Elektronentheorie hierüber aussagen?

Der berühmte Atomphysiker A. SOMMERFELD[1]) gelangt zu folgendem Schluß:

„Die alte chemische Vorstellung von den tetraëdrischen Kohlenstoffvalenzen (VAN 'T HOFF und LE BEL's) findet somit im Krystallmodell des Diamanten ihre schönste Bestätigung".

Hinsichtlich der Valenzkräfte wollen wir die aus der Betrachtung der Elektronenhüllen sich ergebende Ansicht von K. FAJANS[2]) anführen: „Die chemischen Kräfte sind in allen Fällen als gerichtet anzusehen."

Schließlich sei noch angeführt, daß unlängst W. T. ASTBURY[3]) in Braggs Laboratorium Untersuchungen typischer optisch-aktiver Verbindungen (mit asymmetrischem C-Atom) mittels der Röntgenstrahlen ausgeführt hat, um die räumliche Struktur derartiger Molekeln zu ermitteln. An dem historischen Typus der Weinsäure-Traubensäure ergab sich, daß die Rechtsdrehung der Weinsäure einzig und allein der Anwesenheit (in der Doppelmolekel) eines Systems von vier C-Atomen zuzuschreiben ist, wobei die letzteren eine irreguläre Spirale bilden, ganz allgemein: *„Daß die van't Hoff-Le Belsche Theorie der Stereoisomerie in ihren wesentlichen Grundlagen bestätigt wird."* —

Nach JOHN STUART MILL kann „niemand ein großer Denker sein, der es nicht vor allem für seine Pflicht erkennt, seinem Verstande zu folgen, zu welchen Ergebnissen er ihn auch immer führen mag." Dieses Charakteristicum können wir ohne Bedenken auch auf die Schöpfer der Stereochemie anwenden, denn was sie unternahmen und wozu sie durch die konsequente mentale Vertiefung und Verbreiterung ihrer Ideen geführt wurden, war trotz aller früheren theoretischen Andeutungen so kühn, daß nur ein besonderer Mut des Denkens und jugendliches Kraftgefühl solches vollbringen konnte. Vor diesen letzten Konsequenzen waren vorher andere chemische Denker — darunter (nach E. FISCHERS Worten) *auch* ADOLF V. BAEYER — zurückgeschreckt, und auch ein BUTLEROW und KEKULÉ hatten diesen Schritt nicht gewagt.

Im sonderbaren Gegensatz zu diesem jugendlichen Wagemut im Denken steht die große Vorsicht in den Schlußfolgerungen und die Sorgfalt in der Prüfung derselben an der Hand des Tatsachenmaterials. Und mit Recht sagt E. FISCHER (1911) von J. H. VAN 'T HOFF: *„Nur so ist es möglich gewesen, daß kaum eine seiner Voraussagungen zurückgenommen werden mußte, und erst in allerletzter Zeit haben sich Erscheinungen gezeigt, die eine kleine Abänderung seiner Vorstellungen nötig machen."* (1911.)

Diese Erscheinungen sind: Das Auftreten der optischen Aktivität in besonderen Fällen — bei cyclischen und anorganischen (Komplex-) Verbindungen — ohne Anwesenheit eines asymmetrischen Zentral*atoms*, wobei der räumlich unsymmetrische Aufbau der *Molekel* maßgebend ist.

Wie stellt sich die moderne *organische Chemie* bei der theoretischen Deutung ihrer Forschungsergebnisse zu den stereochemischen Grundlagen? Sind die letzteren etwa heute unbrauchbar und unfruchtbar, oder — wie man gelegentlich vielleicht sagen hört: falsch? Blicken wir hinein in das bewundernswerte, überaus rege Getriebe chemischer Tagesforschung, in die großen Probleme, die im Brennpunkte des gegenwärtigen Interesses der organischen und Biochemie stehen, sind es nicht gerade die optisch-aktiven Naturprodukte: Terpene und Campher, Alkaloïde, Eiweißstoffe (Polypeptide), Zucker, Stärke, Polyamylosen, Cellulose, Chlorophyll, Gerbstoffe (Depside, Catechine) usw.? *Teils ist es altes stereochemisches Ackerland,*

[1]) S. A. SOMMERFELD, Atombau und Spektrallinien, 1919, S. 135f.

[2]) K. FAJANS, Die Naturwissenschaften 1923, S. 172.

[3]) W. T. ASTBURY, Proc. of the roy. soc. of London (A.) **102**, 506; **104**, 219. 1923. — Gegenüber diesen modernsten physikalischen Bestätigungen der stereochemischen Grundanschauungen, die einen Triumph der chemischen Intuition eines PASTEUR, LE BEL und VAN 'T HOFF darstellen, beschleicht uns doch ein Gefühl der Bitterkeit, wenn wir uns erinnern, daß man einst, beim Erscheinen dieser Theorien, sie als dreiste „Halluzinationen" bezeichnete (H. KOLBE 1877). Die Biologie genialer wissenschaftlicher Theorien ist nicht immer eine Ruhmesgeschichte der wissenschaftlichen Unfehlbarkeit der Zeitgenossen dieser Theorien.