

Ursprünge und Entwicklung der Begriffe Chiralität und Händigkeit in der chemischen Sprache**

Pedro Cintas*

Stichwörter:

Chemische Semiologie · Chiralität · Händigkeit · Stereochemie · Wissenschaftsgeschichte

Ernest Eliel und Kurt Mislow gewidmet

„Imagine ... a musty storeroom crammed full of mannequin parts, left and right arms in rigidified plastic disarray And you, in the dark, have to sort them out. It's a left-over Fellini set It's soon done, but why is there one more right hand than left?“

Roald Hoffmann^[1]

1. Einleitung

Das Konzept der Chiralität und das Adjektiv chiral interessieren und inspirieren Wissenschaftler in der ganzen Welt. Die Entdeckung und Untersuchung von chiralen Strukturen und Morphologien sowie die bei natürlichen Vorgängen und künstlichen Reaktionen auftretende Asymmetrie fesseln unsere Aufmerksamkeit und liefern Erkenntnisse für die Spitzenforschung. Da die Steuerung der dreidimensionalen Struktur ein Hauptanliegen vieler Chemiker ist, wurde ihre Arbeit manchmal mit der von Künstlern verglichen.^[2] Und auch manchen Künstler reizte die Symmetrie (oder ihr Fehlen) bei seiner Arbeit. Der niederländische Graveur Maurits Escher (1898–1972) machte sich diese visuelle Sprache auf bewundernswerte Weise zunutze; seine Kupferstiche *Zeichnende Hände* (Abbildung 1) und

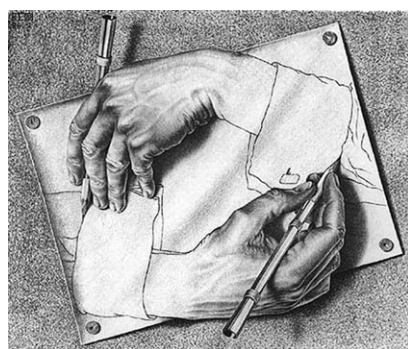


Abbildung 1. Zeichnende Hände von M. C. Escher.

Magischer Spiegel werden häufig in Texten und auf Internetseiten zur Stereochemie wiedergegeben.^[3]

Doch die wissenschaftlich ansprechenden Begriffe Chiralität, chiral sowie verwandte Bezeichnungen werden auch häufig falsch verwendet. Lord Kelvin formulierte das Konzept der Chiralität vor mehr als hundert Jahren, es dauerte aber noch mehrere Jahrzehnte, bevor der Begriff zu einem Schlüsselwort in chemischen Lehrbüchern wurde. Zudem fasst dieser Begriff einen langen Weg zusammen, der nicht von Wissenschaftlern, sondern von Philosophen, Mathematikern und Künstlern begonnen wurde, die Vermutungen über Spiegel und ihre Effekte anstellten und schließlich nach der Realität dieser unerreichbaren Universen fragten. Im Folgenden wird kurz die Spur dieser endlosen, Chemie und Sprache umfassenden Geschichte verfolgt und beschrieben, wie andere Disziplinen – von der Physik bis zur Biologie – nach und nach Chiralität (und Händigkeit oder Varianten davon) in ihre Sprachen übernommen haben, auch wenn dane-

ben der allgemeinere und ungenauere Begriff Asymmetrie weiter verwendet wird.

2. Kant im Spiegel

Ab dem 19. Jahrhundert fand der Begriff Asymmetrie bei Chemikern zuerst in der Kristallographie und später bei Molekülmodellen breite Verwendung. Symmetrie ist in vielen Teilen der Wissenschaft ein Leitprinzip,^[4] daher ist ihr Kontext von höchster Bedeutung. In der Chemie interessiert uns allerdings hauptsächlich die Spiegelbildsymmetrie,^[5] die für Struktur wie Synthese relevant ist.

Die erste erkenntnistheoretische Diskussion über die Händigkeit und ihre Abhängigkeit von der Dimensionalität des Raums ist inzwischen gut dokumentiert, von den meisten Chemikern aber nicht beachtet und beginnt mit Immanuel Kant, dem berühmten preußischen Philosophen. Ihn faszinierten die von ihm inkongruente Gegenstücke genannten Gegenstände, d. h. solche mit nicht deckungsgleichen Spiegelbildern.^[6] „Was kann wohl meiner Hand oder meinem Ohr ähnlicher, und in allen Stücken gleicher sein, als ihr Bild im Spiegel? Und dennoch kann ich eine solche Hand, als im Spiegel gesehen wird, nicht an die Stelle ihres Urbildes setzen ...“

Diese Kantsche Analyse deckt sich zweifellos mit unserer Wahrnehmung von identischen und nicht identischen Objekten und damit, dass inkongruente Formen, obwohl sie in allen geometrischen Eigenschaften exakt gleich sind, eindeutig nicht gleich sind.^[7] Obwohl Kant bereits Geometrien in höher di-

[*] Prof. Dr. P. Cintas
Departamento de Química Orgánica
Facultad de Ciencias-UEX
06071 Badajoz (Spanien)
Fax: (+34) 924-271-149
E-Mail: pecintas@unex.es

[**] Diese Arbeit wurde vom spanischen Ministerium für Erziehung und Wissenschaft (Fördernummer CTQ2005/07676) gefördert.

mensionalen Räumen vorhergesehen hatte (seine inkongruenten Hände werden im vierdimensionalen Raum tatsächlich kongruente Objekte), kam er zu dem Schluss, dass Raum und Zeit a priori Formen der menschlichen Wahrnehmung sind, die alles formen und beeinflussen, was unsere Sinne erfassen. Spiegelbildliche Festkörper im dreidimensionalen Raum sind keine Dinge an sich, sondern auf unseren Sinneswahrnehmungen und Erkenntnissen beruhende Phänomene.^[6] Fast drei Jahrhunderte früher formulierte Leonardo eine ähnliche Sicht, als er Spiegelbilder als Metaphern für seine Rivalen verwendete:^[8] „Die Männer, die Erfinder und Mittler zwischen der Natur und den Menschen sind, müssen im Vergleich mit den Nachbetern und Marktschreibern der Werke anderer so beurteilt und eingeschätzt werden wie Gegenstände vor dem Spiegel im Vergleich mit den im Spiegel erscheinenden Abbildern dieser Gegenstände. Denn die einen sind etwas für sich, die anderen nichts – Leute, die der Natur wenig verdanken, weil sie ihr Äußeres zufällig nur erhalten haben und ohne dasselbe zu den Tierherden gezählt werden können.“

Der englische Schriftsteller, Mathematiker und Oxford-Absolvent Lewis Carroll (Pseudonym von Charles L. Dodgson) erweiterte das obige Rätsel später in seinem Kinderbuch *Through the Looking-Glass and What Alice Found There*, das im Dezember 1871 erstmals erschien^[9] und vermutlich die einzige nichtwissenschaftliche Literatur ist, die im Kontext der Stereochemie häufig zitiert wird. Im Gespräch mit Alice erklärt der Philologe Humpty Dumpty, den sie durch den Spiegel entdeckte, dass „wenn ich ein Wort verwende, dann hat es zu bedeuten, was ich will – nicht mehr und nicht weniger“. Carroll geht davon aus, dass alles eine Frage der Semantik ist und wir – ähnlich dem Blickwinkel Kants – bei zwei asymmetrischen, nicht identischen Gegenständen nicht sagen können, welcher welcher ist, es sei denn, wir führen ein charakteristisches Merkmal ein, das ihre gegenseitige Beziehung in einem gegebenen Raum verändert.

Der englische Schriftsteller und Geistliche Edwin A. Abbott (1838–1926) gab eine metaphorische Erklärung des Rätsels, für das Kant geglaubt

hatte, sich auf einen idealen und subjektiven Raum berufen zu müssen. In *Flatland*,^[10] einer 1884 erschienenen Satire auf die stark hierarchische viktorianische Gesellschaft, schlüpft Abbott selbst in die Rolle des Erzählers A. Square und führt den Leser durch eine zweidimensionale Welt (das erinnert etwas an die Geschichten von Alice). A. Square träumt von einem Besuch im Linienland (einer eindimensionalen Welt) und versucht, den ignoranten Monarchen dieses Königreichs von der Existenz einer zweiten Dimension zu überzeugen. Später erhält Square Besuch von einer Kugel, die er erst begreifen kann, als er selbst die dritte Dimension erkennt. Abbotts Erzählung war eine Inspiration für moderne Mathematiker und Physiker, die sich für höhere Dimensionen und String-Theorien interessieren.^[11]

Flatland lehrt uns, dass zwei Objekte wie das ungleichseitige Dreieck oder ein gerichteter Kreis nicht identisch oder enantiomorph sein könnten. Abbotts phantastischen Erzählungen ging eine strengere mathematische Studie voraus: August F. Möbius (1790–1868), nach dem das Möbius-Band benannt ist, bewies, dass zwei im dreidimensionalen Raum nicht deckungsgleiche Gegenstände identisch werden, wenn einer von ihnen in einer vierten, physikalisch jedoch nicht erreichbaren Dimension rotiert (in anderen Worten: umgedreht) wird.^[12] Demzufolge sind durch Spiegelung im n -dimensionalen Raum erhaltene enantiomorphe Spiegelbilder bei Rotation in einer $(n + 1)$ ten Dimension tatsächlich homomorph (oder vollständig kongruent).

Ein weiteres Meisterstück in Sachen Händigkeit lieferte der amerikanische Mathematiker Martin Gardner mit dem Ozma-Problem: Wie können sich zwei intelligente Zivilisationen über die Beschreibung eines asymmetrischen Objekts als links- oder rechtshändig verständigen, ohne diese Begriffe vorher zu kennen?^[13] Tatsächlich können sie es nicht, es sei denn, wir können den Begriff Händigkeit als universell und konstant, wie die Paritätsverletzung, zusammen mit einer zugehörigen nachweisbaren Größe einführen.^[14]

Auf molekularer Ebene beschreiben Chemiker die Richtung der Händigkeit (oder die Konfiguration) relativ zu einer

allgemein akzeptierten Referenz (z. B. im oder gegen den Uhrzeigersinn), die folglich zwei enantiomorphe Objekte unterscheidet. Beispiele hierfür sind das CIP-Nomenklatursystem für starre Moleküle,^[15] die topologischen Objekten zugewiesenen Deskriptoren^[16] und die menschliche Lateralität (siehe Abschnitt 6), in der die Position des Herzens willkürlich als links definiert ist.

3. Pasteur und die Dissymmetrie

Diese linguistische und begriffliche Analyse kann Pasteur nicht ignorieren, der die molekulare Asymmetrie in seinen kristallographischen Untersuchungen vorhersah. Pasteurs größte Leistung – die mechanische Trennung von Tartrat-Enantiomeren im Jahr 1848 – war ein Meilenstein auf der Suche nach dem Ursprung der optischen Aktivität von Kristallen, der sich seit Beginn des 19. Jahrhunderts eine Vielzahl an Wissenschaftlern gewidmet hatte.^[17] Wichtig waren hierbei Pasteurs Mentor Biot (dessen tatsächliche Rolle weitgehend übersehen wurde)^[18] und der britische Astronom Herschel,^[19] der einen Zusammenhang zwischen der optischen Drehung und der Hemiedrie von Kristallen (in Kristallen wie Quarz sind die Kristallflächen so angeordnet, dass nicht deckungsgleiche Spiegelbilder entstehen) feststellte.

Das Übrige aus diesem Kapitel der Stereochemie ist recht gut bekannt.^[20] Indem er die Hemiedrie – eine bei Kristallen optisch aktiver Substanzen normalerweise nicht auftretende Eigenschaft – der Tartratkristalle mit nach rechts oder links geneigten Kristallflächen nutzte, gelang Pasteur die erste Racematspaltung (linksdrehende Weinsäure war zur damaligen Zeit unbekannt). Nach getrenntem Auflösen der beiden Kristallarten bestimmte er ihre optische Aktivität als identisch, jedoch mit entgegengesetztem Vorzeichen. Pasteur konnte für dieses Experiment ebenso wie für vorherige Versuche eine befriedigende Erklärung geben,^[18] indem er das Konzept der hemiedrischen Kristallflächen auf die Welt der Moleküle in Lösung ausdehnte: „Ich betrachte es als äußerst wahrscheinlich, dass sich die rätselhafte, unbekannte Anordnung stofflicher Moleküle in ei-

nem ganzen und endlichen Quarzkristall in (optisch) aktiven Körpern, diesmal aber in jedem einzelnen Molekül findet.“^[*]^[21] Später prägte er den Begriff *dissymétrie moléculaire* (molekulare Dissymmetrie) zur Beschreibung der in Quarz nachgewiesenen strukturellen Anordnung, die er auf Tartratmoleküle extrapolierte.^[22] „Weinsäure und alle ihre Verbindungen haben dissymmetrische Formen ... All diese Tartratformen haben jede für sich ein nicht deckungsgleiches Spiegelbild ... die Dissymmetrie der Tartratform korreliert mit ihrer optischen Dissymmetrie.“^[**]

Manche Stereochemiker behaupten, dass Pasteurs Dissymmetrie (ebenso wie Kants inkongruente Gegenstücke) heute gut als Chiralität oder Händigkeit (Abschnitt 4) zu interpretieren ist, weil sie das Wesentliche der Enantiomorphie, nicht deckungsgleiche Spiegelbilder, enthält.^[16] Stereochemiehistoriker weisen allerdings darauf hin, dass Pasteur leider nicht an Moleküle im Sinne der damals aufkommenden Strukturtheorie gedacht hatte. Seiner Ansicht nach ließen sich dissymmetrische Moleküle als Anordnungen von Atomen betrachten, deren Geometrien zu nicht deckungsgleichen Spiegelbildern wie Wendeltreppen oder sogar einer Ansammlung von Tetraedern führen konnten!^[23] Das Nichtbeachten der Valenztheorie und der Frage der Stereoisomerie allgemein verhinderte, dass Pasteur zur endgültigen Lösung gelangte.^[24] Beispielsweise versuchte er nicht, Äpfelsäure zu trennen, weil ihre Kristalle keine Hemiedrie zeigen. Daraus lässt sich schließen, dass Pasteur die Dissymmetrie auf molekularer Ebene im Wesentlichen mit dem assoziierte, was er makroskopisch an Kristallformen beobachtete.

[*] „Je regarde comme extrêmement probable que la disposition mystérieuse, inconnue, des molécules physiques, dans un cristal entier et fini de quartz, se retrouve dans les corps actifs, mais, cette fois, dans chaque molécule prise en particulier.“

[**] „L'acide tartrique et toutes ses combinaisons ont des formes dissymétriques ... Toutes ces formes tartriques ont individuellement une image dans la glace qui ne leur (est) pas superposable ... la dissymétrie de la forme du tartrate correspondra à sa dissymétrie optique.“

An dieser Stelle ist eine kurze Wiederholung der historischen Entwicklung der organischen Chemie um 1874 angebracht (diese kann aus nahe liegenden Gründen hier nicht eingehend behandelt werden, der Leser sei daher unter anderem auf eine neue Monographie von Ramberg verwiesen^[25]). Vor diesem „Annus mirabilis“ hatte die organische Chemie eine leise Revolution erlebt und sich von einem Zweig der Naturgeschichte zu einer experimentellen Wissenschaft entwickelt, die auf einer steigenden Zahl synthetischer Verbindungen und der in den 1860er Jahren aufkommenden Strukturtheorie basierte. Anfangs waren die Strukturformeln als eine symbolische Darstellung gedacht.^[26,27] Die Einführung einer physikalischen Geometrie für das Kohlenstoffatom durch van't Hoff änderte den Blick der Chemiker auf chemische Formeln grundlegend, und eine konventionelle Symbolsprache wurde in eine ikonische Sprache umgewandelt. Dabei muss betont werden, dass die räumliche Notation die Aussagekraft von Strukturformeln nicht ersetzt, sondern einfach um eine weitere Verständnisebene ergänzt hat. Wislicenus, in gewisser Weise van't Hoff's hartnäckigster Befürworter, erklärte um 1890, dass es unmöglich sei, sich Atome nicht als dreidimensionale Objekte vorzustellen.^[28] Folglich enthielten die Formeln nun ein hypothetisch-deduktives Verständnis, das Chemikern theoretische Vorhersagen erlaubte.

Obwohl Pasteur als Erster einen Zusammenhang zwischen der optischen Aktivität und der Dissymmetrie auf molekularer Ebene nachgewiesen hatte, konnte er nicht genau sagen, wie ein Molekül rechts- oder linksdrehend sein konnte. Das schmälert seine Leistung jedoch nicht. Buckingham erinnert daran, dass nicht das individuelle Genie am meisten zählt, sondern vielmehr das intellektuelle Klima und die praktische Umgebung, die es den lediglich Begabten ermöglichen, aufzublühen und zum gegenseitigen Erfolg beizutragen.^[29]

Gegen Ende des 19. Jahrhunderts wurde im Verlauf weiterer Diskussionen über Pasteurs Entdeckung und ihre Auswirkungen der Begriff Dissymmetrie nach und nach durch den Ausdruck Asymmetrie ersetzt.^[30] Jedoch überdauerte die Dissymmetrie, die in der

modernen Stereochemie-Nomenklatur obsolet ist und nicht mehr empfohlen wird, in wegweisenden Lehrbüchern (siehe unten) als semantische Unterscheidung zwischen zwei Arten optisch aktiver Substanzen.^[31]

Man kann Pasteurs Geschichte nicht beenden, ohne zu Lewis Carroll zurückzukehren. Der am häufigsten angeführte und oft in wissenschaftlichen Arbeiten über asymmetrische Synthese und Stereochemie zitierte Satz aus *Alice im Spiegelreich* ist der, den Alice zu ihrer Katze sagt: „Möchtest du ins Spiegelhaus, Mohrrchen? ... und vielleicht bekommst dir Spiegelmilch nicht?“ Carroll konnte kaum gewusst haben, was diese Frage impliziert, da er die chemische und stereochemische Zusammensetzung von Milch nicht kannte.^[32] Alices Frage scheint ein literarisches Mittel zu sein, denn Carrolls Phantasiewelt hinter dem Spiegel reflektiert die reale Welt eigentlich nicht, und man kann sich daher ungewöhnliche Eigenschaften und Verhaltensweisen bei Gegebenheiten und Substanzen vorstellen. Einer Anekdote zufolge hat allerdings ein Kollege Carrolls von der Universität Oxford, der in Chemie ausgebildet war und Pasteurs Versuche wie seine manuelle Trennung der Tartrat-Enantiomere (1848) sowie die Tatsache, dass nur das rechtsdrehende Enantiomer durch Hefe fermentiert wird (1857), gut kannte, Carroll auf diese Entdeckungen hingewiesen (*Through the Looking-Glass* erschien 1871). Dass gespiegelte Milch veränderte physiologische Wirkungen haben könnte, wäre also doch nicht so dumm.

4. Kelvins Konzept: Warum so spät?

Die Bedeutung des Konzepts der Chiralität muss nicht betont werden; der Blick in eine beliebige Fachzeitschrift genügt, um zu erkennen, wie viel Forschung im Zusammenhang mit diesem Schlüsselwort betrieben wird. Weniger bekannt sind den meisten Forschern jedoch der Ursprung und die Weiterentwicklung des Begriffs chiral (aus dem Griechischen: *kheir* = Hand), wie er in Kelvins berühmtem Zitat verwendet wird: „I call any geometrical figure or group of points, chiral, and say that it has

chirality, if its image in a plane mirror, ideally realized, cannot be brought to coincide with itself. Two equal and similar right hands are homochirally similar. Equal and similar right and left hands are heterochirally similar or allochirally similar (but heterochirally is better). These are also called enantiomorphs, after a usage introduced, I believe, by German writers. Any chiral object and its image in a plane mirror are heterochirally similar."

Die Herkunft dieses Zitats und des Begriffs chiral selbst ist unklar und lässt sich nicht exakt zurückverfolgen. In seinem ausgezeichneten Text über molekulare Chiralität hat Mislow diese Geschichte genauer ausgeführt.^[16] Kurz gesagt, die Definition war in einem Anhang zu Kelvins 1884 in Baltimore gehaltenen Vorträgen enthalten, wurde aber erst 1904 veröffentlicht.^[33] In dieser Vortragsreihe an der Johns-Hopkins-Universität befasste sich William Thomson, Lord Kelvin (Abbildung 2),

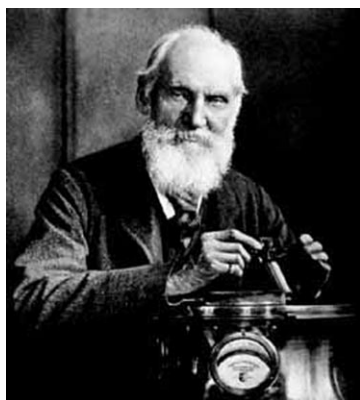


Abbildung 2. William Thomson (1824–1907), der 1866 von Königin Victoria für seine Arbeiten zum Ritter geschlagen und 1892 zum Baron Kelvin of Largs erhoben wurde. Er fasste das Wesentliche der Enantiomorphie im Konzept der Chiralität zusammen, was als Randbemerkung veröffentlicht wurde. Kelvin dürfte kaum erkannt haben, wie fesselnd dieses Konzept wirklich ist.

mit dem wissenschaftlichen Kenntnisstand und stellte Hypothesen auf, warum sich bestimmte Phänomene nicht mit der Wellentheorie des Lichts erklären ließen.^[34]

Offenbar wurde der Begriff chiral in den Vorträgen in Baltimore nie verwendet, sondern erst bei deren Veröffentlichung hinzugefügt – vermutlich

von Kelvin selbst, der 1907 starb. Die Prägung dieser aus dem Griechischen abgeleiteten Begriffe durch Kelvin ist aber früher zu datieren, denn bereits 1873 hielt er bei der Royal Society of Edinburgh einen Vortrag, dessen Text nie veröffentlicht wurde: „*Note on Homoechiral and Heteroechiral Similarity*“^[16] (auffallend ist, dass sich diese Bezeichnungen strikt vom griechischen Wort *kheir* ableiten). Bemerkenswerterweise griff der schottische Physiker und Mathematiker Peter Guthrie Tait (1831–1901), der ab 1860 Professor für Naturphilosophie an der Universität von Edinburgh war und mit Kelvin zusammengearbeitet hatte,^[35] den Ausdruck *cheiral* auf. Tait befasste sich mit einigen grundlegenden Fragen der Knotentheorie wie *Cheiralität* und Kreuzungszahl und führte den Graphen eines Knotens ein. Der um diese Zeit geprägte Begriff *amphicheiral* (von *amphi* = „auf beiden Seiten“ sowie *kheir* = Hand) bedeutet topologisch achiral.^[36]

Cheiralität (und später Chiralität) war somit auf algebraische und topologische Fragestellungen beschränkt, so dass leicht zu verstehen ist, warum Chemiker den Begriff fast ein Jahrhundert lang ignorierten. Die topologische Chiralität weicht aber eindeutig von Kelvins Definition ab, die für nicht verformbare, isometrische Spezies gilt (ein Gegenstand ist dann und nur dann topologisch chiral, wenn er nicht durch kontinuierliche Verformung in einem gegebenen *n*-dimensionalen Raum in sein Spiegelbild überführt werden kann).^[37]

Als ich Anfang der 1980er Jahre mein Grundstudium beendete, hatte ich einen inspirierenden Lehrer für organische Chemie, der mir die Lektüre von Eliels 1962 erstmals erschienenem Buch *Stereochemistry of Carbon Compounds*^[31] empfahl. Mich faszinierte dieses Thema so sehr, dass ich mich für eine Forschungslaufbahn mit dem Schwerpunkt Stereochemie entschied. Eliels Lehrbuch füllte in der Tat eine Lücke in der organischen Chemie und hatte auf viele Chemiker großen Einfluss. Denn bis zu seinem Erscheinen hatte es zum Thema Stereochemie nur einige Lehrbücher in deutscher Sprache und wenige spezielle Kapitel in englischen Büchern gegeben.^[38,39] Da ich

bereits mit dem Konzept der Chiralität vertraut war, verblüffte mich, dass dieser Ausdruck in Eliels Buch weggelassen und stattdessen auf die molekulare Dissymmetrie aufmerksam gemacht wurde. Es ist Mislow, der den Begriff Chiralität in seiner *Introduction to Stereochemistry* (ein Buch, von dem mein Mentor zunächst als Anfängerlektüre abgeraten hatte)^[40] verwendet hat, zu verdanken, dass er für künftige Generationen von Studenten und Dozenten gerettet wurde. In Mislaws Worten (welch wundervolle Passage, voller stereochemischer Synonyme!): „*Der Schraubensinn (rechts oder links), der eine gegebene dissymmetrische Konformation oder Helix charakterisiert, ist die Chiralität (oder ‚Händigkeit‘). Diese Bezeichnung kann auf jeden chiralen Gegenstand und jedes chirale Molekül angewendet werden.*“

Der Fairness halber muss gesagt werden, dass Lancelot Whyte (1896–1972) den Begriff chiral schon früher in zwei Briefen verteidigt hat, die beide mit der Überschrift „Chirality“ in *Nature* erschienen sind.^[41]

Kelvins Definition wiederholt auch die Kantsche Abhandlung über inkongruente Gegenstände. Es überrascht nicht, dass Prelog beide Argumente zu einer modernen Definition vereinte, die auch das berücksichtigt, was sonst erlaubt wäre, um beide Gegenstände im euklidischen Raum identisch zu machen, nämlich starre Rotationen und Translationen.^[42] Die Chemiker, die sich mit topologischen Strukturen beschäftigen, haben sich allerdings lange schwer getan, ihre Sprache an Denkmodelle anzupassen. Es ist daher unumgänglich, die tatsächlichen Zusammenhänge zwischen den Modellen und den physikalischen Erscheinungen, die sie beschreiben sollen, zu betrachten. Dieser Punkt ist von praktischer Bedeutung, denn Naturstoffe wie Polypeptide oder Nucleinsäuren sind ebenso wie komplizierte synthetische Verbindungen topologisch chiral.^[37,43,44]

Ein chemisches Molekül lässt sich durch eine mathematische Struktur, einen Graphen, darstellen, der nichts anderes ist als eine bestimmte Sammlung von Punkten (Knoten), die durch Linien (Kanten) verbunden sind. In einer Ebene liegende Graphen ohne Überschneidung von Kanten werden planare

Graphen genannt, andernfalls sind sie nichtplanar. Bei den üblichen chiralen Molekülen, beispielsweise einem, das ein mit vier verschiedenen Liganden verbundenes tetraedrisch umgebenes Kohlenstoffatom enthält, ist der zugehörige Graph planar mit allen Knoten in einer Ebene. Das ist zwar stereochemisch unrealistisch, aber topologisch äquivalent zum Molekül. (Wir brauchen nur eine Geometrie, die eine realistische Anordnung wiedergibt.) Bei großen und flexiblen Molekülen ist die Situation anders, und dies führt zur Frage: Könnte es gelingen, den Graphen in die Form seines Spiegelbilds zu verformen? Ein Graph, der nicht kontinuierlich in sein Spiegelbild verformt werden kann, wird als topologisch chiral bezeichnet. In der Topologie werden allerdings alle möglichen Verformungen eines gegebenen Graphen berücksichtigt, und nicht alle diese Verformungen müssen bei einem tatsächlichen Molekül realisierbar sein; anders ausgedrückt könnte entweder die rechtsgängige oder die linksgängige Seite dem Experiment unzugänglich sein.

Flapan betont, dass topologische Chiralität und chemische Chiralität nicht das Gleiche sein müssen.^[37] Im Gegensatz zu einem Mathematiker könnte ein Chemiker diesen Satz verwirrend finden, denn schließlich können Moleküle mit flexibler Form, z.B. ein Kleeblattknoten, synthetisiert und in ihre Enantiomere getrennt werden und liefern damit den Beweis für ihre Chiralität. Steht diese Chiralität im Widerspruch zu Kelvins Auffassung oder erzeugt das Bild das Konzept?

Ohne darauf einzugehen, dass die Strukturen realer Moleküle zeitgemittelt und keine statische Anhäufung von Punkten sind, ergänzt Mislow vernünftigerweise, dass die Symmetrie eines Molekülmodells von den Bedingungen der physikalischen oder chemischen Messung abhängt. Folglich hängt die Chiralität oder Achiralität des Modells von den Beobachtungsbedingungen ab.^[45] Während sich die topologische Chiralität oder Achiralität eines Moleküls ausschließlich auf seinen Graphen bezieht, können wir weitere Einblicke erhalten, indem wir zur Darstellung von Bildern als lesbaren Zeichen zurückkehren,^[46] etwas Wesentliches in den modernen Biowissenschaften.

Betrachten wir beispielsweise die Mikraufnahme einer Herzmuskelzelle. Als eine von mehreren Substrukturen lassen sich die Mitochondrien der Zelle ausmachen, die manchmal oval, manchmal gebogen sind (Abbildung 3).

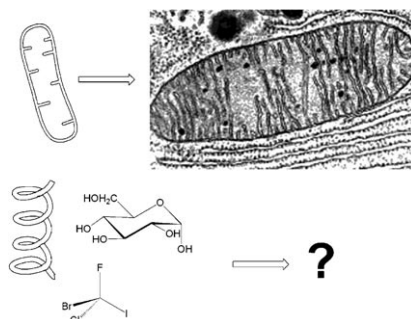


Abbildung 3. Linguistische oder optische Rätsel: Wie real sind molekulare (topologische wie nichttopologische) Objekte? Formale Darstellungen (unten) umfassen mehrere Ebenen des Wissens gerade so wie die überreduktionistische Darstellung eines (realen) Mitochondrions (oben).

Sie variieren, allerdings innerhalb derselben Größenordnung, und haben eine charakteristische Textur, die sich von der ihrer Umgebung unterscheidet. Solche Daten aus einer Vielzahl von Mikrophotographien eignen sich für eine rechnerische Analyse. Die Daten werden auf quantitative Messungen reduziert und zu Aussagen in Form einer Theorie zusammengefasst. Die in solchen Darstellungen auftretenden Muster sollten hinsichtlich der Ähnlichkeitsgruppen Invarianzen zeigen und sind topologisch anhand ihrer Verknüpfungsarten charakterisiert. Theoretische Konzepte sind folglich eine formale Darstellung von Wissen.^[47] In Kelvins Worten erscheint Chiralität als mathematische Analogie, in der die Begriffe „Objekt“ und „ideal verwirklicht“ einen geometrischen Wert haben und nicht zur Beschreibung eines physikalischen Phänomens gedacht sind. Genau das ist auch von einem Wissenschaftler mit einer außergewöhnlichen Ausbildung in Mathematik, aber nur geringem oder keinem Kontakt mit den Strukturtheorien seiner Zeit zu erwarten.

Für Stereochemiker war es Ende der 1980er Jahre ein weiterer Angriff auf Kelvins Definition, als Laurence Barron

versuchte, die Bezeichnung Chiralität auf die submolekulare Welt und auf Fachgebiete auszudehnen, in denen skalare oder vektorielle Größen eine Rolle spielen, und dabei die Begriffe wahre und falsche Chiralität einführt.^[48] „True chirality is exhibited by systems that exist in two enantiomorphic states that are interconverted by space inversion, but not by time reversal combined with any proper spatial rotation.“

Auf den ersten Blick hat diese Definition, allein mit Ausnahme der räumlichen Drehung, wenig mit der klassischen Definition der Chiralität von Kelvin zu tun. Wie wir später sehen werden, ist diese Inkonsistenz scheinbar, weil das Merkmal der Chiralität, wie erwähnt, die Inkongruenz von zwei Spiegelbildern ist, wobei es keine Rolle spielt, wie deren Nichtäquivalenz erkannt werden kann. Barron entlehnt aus der Physik die so genannten diskreten Symmetrien wie die Rauminversion (oder Parität, P) und die Zeitumkehr (T), die die physikalischen Gesetze kennzeichnen, und entwickelt auf diese Weise fundamentalere Operationen. Das hat häufig zu Verwirrung geführt, selbst wenn z.B. der Begriff Paritätsverletzung zunehmend populär und von Anwendern in ihre Sprache übernommen wurde. Einige linguistische Hürden erschweren Chemikern allerdings oft das rasche Verstehen:

- 1) Rauminversion ist nicht das Gleiche wie Spiegelung; erstere überführt ein System mit (x,y,z) -Koordinaten vor dem Spiegel in ein idealisiertes Bild mit $(-x,-y,-z)$ -Koordinaten, während bei der Spiegelung ein Gegenstand in der y,z -Ebene hinter dem Spiegel ein Bild mit $(-x,y,z)$ -Koordinaten hat. Betrachtet man ein ortsfestes Objekt, beispielsweise eine endliche Helix, ist das Ergebnis gleich: eine Spiegelung und anschließende 180° -Drehung um eine Achse senkrecht zur Spiegelebene.
- 2) Die Zeitumkehr (d.h., jede Bewegung würde ihre Richtung umkehren) ist offensichtlich irrelevant. Wenn die Bewegung aber ein Hauptaspekt ist, sollte die in einem gegebenen Raum zu beobachtende Enantiomorphie zeitinvariant sein. Demnach ist T eine Geometrieoperation für ein wahres chirales System, während bei einem falschen

chiralen System weder P noch T eine Symmetrioperation ist, sondern die Kombination von P und T.^[48c]

Auch wenn die Zuordnung von wahrer und falscher Enantiomorphie nicht immer einhellig erfolgt^[16] und „wahr“ und „falsch“ starke dialektische Nebenbedeutungen haben, liefert eine Neuinterpretation von Kelvins Aussage bei Berücksichtigung eines räumlich-zeitlichen Hintergrunds in gewisser Weise die versteckten Elemente der Spiegelung, nach denen Kant lange gesucht hatte.

Die P/T-Neuformulierung verschiebt die Chiralität – wenn wir es so ausdrücken wollen – vom Labortisch zum Mikroskop. Dadurch lernen wir subtile Äußerungen zu schätzen wie die Tatsache, dass Achiralität per se angesichts der Paritätsverletzung in Materie eigentlich nicht existiert. Ob ein bestimmtes Molekül oder Objekt als chiral oder achiral angesehen wird, ist vom Kontext abhängig. Dies kann zu der Ansicht führen, dass manche Widersprüche wahr sind, eine Auffassung, die der von Philosophen Dialetheismus genannten Logik zuwiderläuft.^[49] Wir brauchen aber eine gewisse, für die menschliche Sprache charakteristische Verschommenheit, die zu der physikalischen Welt, in der wir uns befinden, ebenso gehört wie zu jedem Versuch, miteinander über ihre Merkmale zu kommunizieren. Am besten hat das vielleicht John Polanyi ausgedrückt: „*Scientia is knowledge. It is only in the popular mind that it is equated with facts.*“^[50]

5. Was ist chiral und was nicht?

Die eindrucksvolle Entwicklung der asymmetrischen Synthese führte dazu, dass wir chiral und Chiralität zwangsläufig mit Reaktionen und Verfahren assoziieren. Eliel und Wilen rufen in ihrer maßgeblichen Abhandlung über Stereochemie zum richtigen Gebrauch dieser Begriffe auf:^[51] „*[The] use of the word chiral should be restricted to molecules (or models thereof) and substances as in chiral substrate, chiral catalyst, chiral stationary phase, and so on. However, we strongly discourage the application of the word to processes, as in*

chiral synthesis, chiral catalysis, chiral recognition, chiral chromatography, and so on.“

Man kann sicherlich eine Umwandlung als asymmetrisch bezeichnen, weil sie selektiv einem Reaktionsweg folgt.^[52,53] In ihrer Diskussion zur Unterscheidung von Stereoisomeren (Enantiomeren- und Diastereomeren-diskriminierung),^[54] was oft fälschlich als chirale Diskriminierung und/oder chirale Erkennung bezeichnet wird, betonen Eliel und Wilen erneut den geometrischen Charakter der Chiralität: „*We prefer the term stereoisomer discrimination to the more widely used expression chiral discrimination (or chiral recognition) to emphasize its nature. There is nothing chiral about the discrimination per se; and while it is exhibited by chiral substances, it is caused by diastereomer, not enantiomer differences.*“

Der letzte Teil dieses Zitats ist besonders angebracht, da Mislow an die Unterschiede zwischen Enantiomeren und Diastereomeren erinnert. Das Verhältnis zwischen Enantiomeren wird allein durch die Symmetrie bestimmt und erfordert keinerlei Kenntnis der Konstitution. Diastereomere sind dagegen nicht symmetrieverwandt, ihre Beziehung lässt sich nur bestimmen, indem zuerst ihre Konstitutionen als gleich spezifiziert werden. Diastereomere haben mehr mit Konstitutionsisomeren gemeinsam als mit Enantiomeren.^[55]

Man kann überdies die Richtung der Chiralität festlegen und eine homochirale Klasse definieren als eine, in der alle Objekte die gleiche Händigkeit oder Konfiguration haben. So seltsam es scheinen mag, Chiralität und Händigkeit sind keine perfekten Synonyme. Wenn ein Molekül chiral ist, muss es entweder rechtshändig oder linkshändig sein. Bei einer Vielzahl chiraler Moleküle oder chiraler Gegenstände ergibt sich eine offensichtliche Verteilung der Objekte zwischen zwei Untergruppen. Angenommen alle chiralen Objekte sind Schuhe, dann lassen sich ohne weiteres zwei üblicherweise als linke und rechte Schuhe bezeichnete Untergruppen bilden, die beide homochirale Klassen sind, unabhängig davon, ob sich die Schuhe in anderen Merkmalen wie Form, Größe oder Farbe unterscheiden. Bei anderen chiralen Objekten, z.B. Kartoffeln, ist die Situation aber nicht so

klar. Für jede Kartoffel, die weder mit einer bereits in einer Untergruppe vorhandenen Kartoffel identisch noch deren Spiegelbild ist, ist eine zusätzliche Richtlinie erforderlich. Links- oder rechtshändig ist bei Kartoffeln ohne Bedeutung, auch wenn sie im Allgemeinen chiral sind (anders ausgedrückt wäre es äußerst schwierig, die entgegengesetzte Händigkeit in der gleichen Weise zu bestimmen wie bei Schuhen).

Chirale Moleküle mit vier nicht äquivalenten Liganden in tetraedrischer Anordnung können als schuhähnliche Objekte gesehen werden, während bei manchen chiralen Molekülen mit anderen polyedrischen Gerüsten die eindeutige Unterteilung in homochirale Klassen nicht ohne weiteres möglich ist (kartoffelähnliche Objekte).^[56] Eine zum Nachdenken anregende Schlussfolgerung ist, dass alle händigen Objekte chiral, aber nicht alle chiralen Objekte händig sind.^[56b] Händigkeit bezieht sich demnach auf die Möglichkeit, chirale Objekte als rechts- oder linkshändig zu klassifizieren. Nichthändige Objekte entsprechen Kartoffeln, die wegen ihrer unregelmäßigen Formen keine Symmetrie haben und deshalb die Bedingungen für Chiralität erfüllen.

Auch wenn die Übertragung dieser auf Händigkeitsalgebra beruhenden Vorstellungen in eine alltäglichere Sprache nicht einfach ist, vertritt Mezey eindeutig die Auffassung, dass achirale Strukturen für eine natürliche Trennung homochiraler Klassen sorgen.^[57] Bei chiralen tetraedrischen Molekülen resultiert jede Formänderung einer zu einer homochiralen Klasse gehörenden Struktur zunächst in einer achiralen Zwischenstufe, bevor die spiegelbildliche, zur anderen homochiralen Klasse gehörende Struktur erhalten wird. Bei anderen chiralen Gerüsten gibt es jedoch Pfade der Formänderung, um die Spiegelbilder ineinander überzuführen, bei denen alle Anordnungen chiral sind. Daher ist nicht offensichtlich, welche Strukturen entlang des Pfads als zu einer bestimmten homochiralen Klasse gehörig anzusehen sind. Die geometrische Definition von Homochiralität führt zu Mehrdeutigkeit. Es entbehrt nicht einer gewissen Ironie, dass sich die Chemiker im 19. Jahrhundert anfangs weder für die optische Aktivität von oktaedrischen Komplexen interessierten noch

die spontane Racematspaltung dieser Substanzen erwarteten.^[58]

6. Coda: Chemie und darüber hinaus

Die Chiralität wurde zu einem fundamentalen Konzept, das für Chemiker von erheblicher Bedeutung ist, und Physikern verursacht die Asymmetrie einige Mühe beim Versuch zu erklären, warum unsere Welt unter bestimmten Operationen nicht symmetrisch ist. Auch wenn zwischen Teilchenphänomenen und dem Verhalten von Molekülen kein direkter Zusammenhang bestehen muss, hat man in der Physik der kondensierten Materie erkannt, dass quantitative Messungen von Phasenübergängen und mathematische Modelle praktische Anwendungen in der Chemie haben können. Bis vor kurzem war Chiralität bei Physikern eine recht ungewöhnliche Bezeichnung, vor allem weil sich Symmetrieverletzungen in verschiedene Begriffe fassen lassen (siehe unten). Ihre zunehmende Verwendung verdeutlicht eine Erläuterung des Nobelpreisträgers Frank Wilczek zur Händigkeit von Quarks: „If the spin axis is aligned with the direction of motion, then the sense of the rotation defines a handedness, known as chirality. The two possible states of chirality of a quark, left and right, are essentially the same concept as left and right circular polarization of photons.“^[59]

Umgekehrt hat die Chemie Erkenntnisse über den Ablauf von Phasenübergängen (von racemischen zu chiralen Zuständen) gewonnen und kann fundierte Erklärungen, beispielsweise für das Verhalten von nicht zentrosymmetrischen Stoffen, anbieten. Dennoch sind beide Gebiete noch weit entfernt von einer gemeinsamen Sprache. Wie manche Autoren anmerken, sollte man besonders vorsichtig mit der Bezeichnung Symmetriebruch sein^[60] und vor allem den Begriff chirale Symmetrie vermeiden,^[61] weil Chemiker und Physiker darunter im Allgemeinen verschiedene Dinge verstehen. Die von Walba^[53a] vorgeschlagenen Begriffe Reflexionssymmetriebruch oder Spiegelbildsymmetriebruch (den die meisten Chemiker bei Racematspaltungen und stereoselektiven Reaktionen wirklich

entdecken) dagegen sind eindeutig. Der von Physikern häufig verwendete Begriff Spiegelasymmetrie^[62] wiederum scheint mit dem Begriff Chiralität auf einer Linie zu sein.

Die wohl wichtigste Verbindung zwischen Asymmetrie und Leben findet sich aber in der tierischen Embryogenese (die Biochiralität).^[63] Paläobiologen bezeichnen in diesem Zusammenhang mit dem Begriff Symmetriebruch die morphologische Entwicklung und phylogenetische Lage von Spezies mit verschiedenen Symmetriearten: sphärisch, radial und bilateral.^[64] Diese Symmetrien können weiter in chirale und pseudo-bilaterale Formen gebrochen werden, wobei letztere aus der ungleichen Stellung mancher innerer Organe oder der ungleichen Entwicklung gepaarter Organe resultieren. In der Biologie und Psychologie ersetzt der Begriff Lateralität übrigens den Ausdruck Händigkeit zur Bezeichnung eines Überwiegens links- oder rechtshändiger Systeme.^[65]

Die Lateralität von Organismen ließe sich mit möglichen evolutionären Argumenten begründen (optimale Packung während der Entwicklung usw.); es gibt aber keinen plausiblen Grund, warum Organismen alle im gleichen Sinn asymmetrisch sein sollten. Ein bemerkenswerter, aber seltener Fall von natürlicher Enantiomorphie liegt bei Lebewesen mit vollständig spiegelbildlicher Lage der inneren Organe vor (*Situs inversus*), die ansonsten phänotypisch nicht beeinträchtigt sind.^[64c] Den Zustand des *Situs inversus* hat der englische Arzt T. Watson zunächst als *Heterotaxie* beschrieben, nachdem er eine Person mit dem Herz auf der rechten Seite untersucht hatte. Überraschenderweise war dieser Patient Rechtshänder.^[66] Da die meisten Menschen rechtshändig sind und das Herz auf der linken Seite haben, könnte man bei Personen mit *Situs inversus* Linkshändigkeit erwarten. Die moderne biologische und psychologische Forschung belegt jedoch, dass diese Annahme oft falsch ist, und sie erweitert bemerkenswerterweise den Begriff Lateralität über die traditionellen Auffassungen von Händigkeit und Chiralität hinaus.

Mit den Chemikerbegriffen Chiralität und Händigkeit lässt sich natürlich noch viel mehr beschreiben. Den Epilog

soll Escher liefern. Abbildung 4 zeigt seine Version eines berühmten topologischen Objekts, des Möbius-Bands. Ähnlich wie in der griechischen Sage von Sisyphos werden die Ameisen bestraft, indem sie unaufhörlich auf einem ungerichteten zweidimensionalen Objekt krabbeln müssen und damit eine Vorstellung von Unendlichkeit geben. Vielleicht wurden die Verfasser der ersten Arbeit über Möbius-Annulene von Eschers Werk inspiriert, da sie für die Titelseite einer neueren Ausgabe von *Chemistry—A European Journal* eine ganz ähnliche Darstellung wählten (Abbildung 5).^[67]



Abbildung 4. Möbiusband II von M. C. Escher.



Abbildung 5. Eine an Escher angelehnte graphische Darstellung eines Möbius-Annulens.

Unsere natürliche Welt ist voller Strukturmotive, die eine intrinsische Händigkeit^[68] und die kognitive Wahrnehmung ihrer Nichtidentität bei Betrachtung „hinter dem Spiegel“ offenbaren. Unabhängig von ihrer Existenz oder Nichtexistenz in Welten, die möglich oder unmöglich sein können, sind derartige Objekte stets eine optische und linguistische Herausforderung und ein Bindeglied zwischen Wissenschaft und Kunst, das nie enttäuschend sein wird.

Online veröffentlicht am 28. Februar 2007

Übersetzt von Dr. Kathrin-M. Roy,
Langenfeld

- [1] R. Hoffmann, *Catalista. Selected Poems*, Huerga & Fierro, Madrid, **2002**, S. 64 (englisch/spanische Ausgabe; Übersetzung ins Spanische durch F. García Olmedo).
- [2] R. Root-Bernstein, *HYLE* **2003**, 9, 35–53.
- [3] D. Schattschneider, *M. C. Escher: Visions of Symmetry*, Harry N. Abrams, New York, **2004**. Bei wiederholten Besuchen der Alhambra, des Maurenpalastes von Granada, wurde Escher von den prächtigen, Ordnung und Symmetrie aufweisenden Arabesken inspiriert. Eine mathematische Untersuchung solcher Ornamente hat ergeben, dass sie exakt mit den 17 für alle zweidimensionalen Muster möglichen Ebenengruppen übereinstimmen: A. F. Costa González, B. Gómez García, *Arabescos y Geometría (Videoband)*, UNED, Madrid, **1995**.
- [4] J. Sivadrière, *La Symétrie en Mathématiques, Physique et Chimie*, Presses Universitaires de Grenoble, **1995**.
- [5] In der Chemie verweisen wir oft auf Links-rechts-Symmetrie (oder linkshändige/rechtshändige Formen), um genau das auszudrücken, was ein Spiegel tut. Das heißt, herkömmliche Spiegel verkehren nur die rechten und linken Seiten der Dinge, nicht aber oben und unten. Aus mathematischer Sicht ist aber auch diese Annahme falsch: Der Spiegel verkehrt nämlich gar nicht links und rechts, sondern er kehrt vorne und hinten um! Dies ist einfach eine Folge der bilateralen Symmetrie (die nicht nur bei Menschen, sondern auch bei anderen Lebewesen und Gegenständen weit verbreitet ist), die bedeutet, dass die linke Seite ein Spiegelbild der rechten ist. Wenn man die rechte Hand bewegt, sieht man, dass das Spiegelbild seine linke Hand bewegt. Die Links-rechts-Umkehr ist demnach eine praktische Terminologie, die wir zur Unterscheidung eines bilateral symmetrischen Objekts von seinem Enantiomorph entwickelt haben. Der große Physiker Richard Feynman hat diese Vorstellung vielleicht am treffendsten beschrieben: „It is the same with a book. If the letters are reversed left and right in a mirror, it is because we turned the book about a vertical axis to face the mirror. We could just as easily turn the book from bottom to top instead, in which case the letters will appear upside down.“ (J. Gleick, *Genius: Richard Feynman and Modern Physics*, Abacus, London, **1994**, S. 331).
- [6] I. Kant, *Prolegomena zu einer jeden künftigen Metaphysik die als Wissenschaft auftreten können*, bey Johann Friedrich Hartknoch, Riga, **1783**; der vollständige Text der Prolegomenen ist beispielsweise unter http://www.fh-augsburg.de/~harsch/germanica/Chronologie/18Jh/Kant/kan_pr00.html online verfügbar.
- [7] R. Hoffmann, *The Same and Not the Same*, Columbia University Press, New York, **1995**.
- [8] *Das Da Vinci Universum* (Hrsg.: E. Dickens), Ullstein Buchverlage, Berlin, **2006**, S. 34.
- [9] Das Buch ist allerdings auf 1872 datiert und wurde von Macmillan, London, herausgebracht, demselben Verlag, der 1864 *Alice's Adventures in Wonderland* herausgebracht hatte. Beide Bücher wurden von John Tenniel illustriert. Die deutschen Zitate stammen aus L. Carroll, *Alice im Spiegelreich*, Dressler Verlag, Hamburg, **1990**, S. 99 bzw. 21.
- [10] E. A. Abbott, *Flatland—A Romance of Many Dimensions*, Dover Publications, **1956** (Nachdruck der 6. Auflage). Deutsche Ausgabe: E. A. Abbott, *Flächenland*, Franzbecker, Hildesheim, **1982**.
- [11] a) I. Stewart, *The Annotated Flatland: A Romance of Many Dimensions*, Basic Books, New York, **2001**; b) I. Stewart, *Flatland: Like Flatland, Only More So*, Basic Books, New York, **2002**.
- [12] A. F. Möbius, *Der barycentrische Calcul*, J. Ambrosius Barth Verlag, Leipzig, **1827**.
- [13] M. Gardner, *The New Ambidextrous Universe*, 3. Aufl., W. H. Freeman, New York, **1990**, Kapitel 18, S. 165–171.
- [14] Das Problem wurde wiederholt behandelt, vor Gardners Hypothese unter anderem von R. Feynman: *The Feynman Lectures on Physics, Vol. 1*, Addison-Wesley, Reading, MA, **1965**, Kapitel 52. Jüngste Gedankenexperimente lassen auf eine glaubwürdige Lösung des Ozma-Problems schließen, indem sie zeigen, dass die Paritätsverletzung die Summenfrequenzerzeugung ändert, was dann zwei verschiedene Konfigurationen unterscheiden würde: N. Ji, R. A. Harris, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 18744–18747.
- [15] S. R. Buxton, S. M. Roberts, *Guide to Organic Stereochemistry*, Prentice, **1996**, Kapitel 2–4, S. 25–59.
- [16] K. Mislow, *Top. Stereochem.* **1999**, *22*, 1–82.
- [17] J. Rosmorduc, *Bull. Union Physiciens* **1984**, *667*, 85–99, zit. Lit.
- [18] Eine lange verbreitete irrtümliche Ansicht ist, dass Pasteur die optische Aktivität von Weinsäure entdeckt habe. Dieses Phänomen wurde erstmals von Jean-Baptiste Biot (1774–1862) beobachtet, der von 1812 bis zu seinem Tod polarimetrische Untersuchungen durchführte. Biot erkannte, dass die Drehung von polarisiertem Licht durch Quarz eine inhärente Eigenschaft des Kristalls ist („Mémoire sur un nouveau genre d'oscillation que les molécules de lumière éprouvent en traversant certains cristaux“: J.-B. Biot, *Mem. Inst.* **1812**, *13*, 1–371; zu rechts- und linksdrehendem Quarz siehe dort S. 262–263), während dieses Verhalten mancher natürlicher Flüssigkeiten oder Feststofflösungen (Terpentinöl, Zitronenschalenöl, Campher in Alkohol, Zucker in Wasser) eine Eigenschaft einzelner Moleküle zu sein scheint („Phénomènes de polarisation successive, observés dans les fluides homogènes“: J.-B. Biot, *Bull. Soc. Philomath. Paris* **1815**, 190–192). Später entwickelte er eine „molekulare“ Erklärung, allerdings sollte der Begriff Molekül zu damaliger Zeit in einem breiten, flexiblen Sinn, verwandt Newtons Korpuskulartheorie, interpretiert werden: „[das Phänomen] ist eine Eigenschaft der Moleküle unabhängig von ihrem Aggregatzustand“ („... une faculté propre à ces molécules indépendamment de leur état d'agrégation“; „Mémoire sur les rotations que certaines substances impriment aux axes de polarisation des rayons lumineux“: J.-B. Biot, *Mem. Acad. Sci. Inst. Fr.* **1817**, *2*, 41–136).
- [19] J. F. W. Herschel, *Cambridge Phil. Soc. Trans. I* **1822**, 43–52.
- [20] P. Ball, *Elegant Solutions. Ten Beautiful Experiments in Chemistry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2005**, S. 101–118. Die bemerkenswerte Entdeckung wurde in späteren Hagiographien Pasteurs in einem heureka-ähnlichen Stil beschrieben, sie hat sich vermutlich aber nicht auf diese Weise ereignet.
- [21] L. Pasteur, *Œuvres de Pasteur, Vol. 1*, Masson, Paris, **1922**, S. 21 (La dissymétrie moléculaire).
- [22] Auszug aus einer von Pasteur abgehaltenen Sitzung bei der Société Chimique de Paris am 22. Dezember **1883**; siehe auch: L. Pasteur, *Œuvres de Pasteur, Vol. 1*, Masson, Paris, **1922**, S. 370–372.

- [23] Siehe L. Pasteur, *Œuvres de Pasteur*, Vol. 1, Masson, Paris, **1922**, S. 329, 372–374.
- [24] O. B. Ramsay, *Stereochemistry*, Heyden, London, **1981**, Kapitel 4, S. 72–78.
- [25] P. J. Ramberg, *Chemical Structure, Spatial Arrangement. The Early History of Stereochemistry, 1874–1914*, Ashgate, Burlington, VT, **2003**.
- [26] Siehe: O. B. Ramsay, *Stereochemistry*, Heyden, London, **1981**, Kapitel 5, S. 92–94.
- [27] P. Cintas, *Found. Chem.* **2002**, 4, 149–161.
- [28] P. Ramberg, *Bull. Hist. Chem.* **1994**, 15/16, 45–53.
- [29] J. Buckingham, *Chasing the Molecule*, Sutton Publishing, **2004**, S. 75–76 und Kapitel 14.
- [30] Beispielsweise erschien 1898 in *Nature* eine Reihe von Leserbriefen als Antwort auf einen vorausgegangenen Artikel von F. R. Japp mit dem Titel „Stereochemistry and Vitalism“, der Pasteurs Arbeit zusammenfasste und von asymmetrischen Molekülen und Asymmetrie spricht. Eine detaillierte Analyse dieser Korrespondenz ist nachzulesen bei: M. Gardner, *The New Ambidextrous Universe*, 3. Aufl., W. H. Freeman, New York, **1990**, S. 141, 144.
- [31] E. L. Eliel, *Stereochemistry of Carbon Compounds*, McGraw-Hill, New York, **1962**, S. 9–10: „An asymmetric molecule lacks both simple and alternating axes of symmetry, whereas a dissymmetric molecule lacks an alternating axis of symmetry (it may or may not be asymmetric).“
- [32] Ende der 1860er Jahre war bekannt, dass Milchsäure aus Sauermilch optisch inaktiv ist, während die so genannte Fleischmilchsäure aus Muskelgewebe trotz ihrer ähnlichen Eigenschaften optisch aktiv ist. Da kein Versuch unternommen wurde, racemische Milchsäure chemisch zu trennen, wurde nie festgestellt, ob ein Enantiomer von Fleischmilchsäure in Milch vorliegt. Siehe: O. B. Ramsay, *Stereochemistry*, Heyden, London, **1981**, S. 78–80.
- [33] W. Thomson Kelvin, *Baltimore Lectures on Molecular Dynamics and the Wave Theory of Light*, C. J. Clay, London, **1904**.
- [34] H. I. Sharlin, *The New Encyclopaedia Britannica*, Vol. 22, 15. Aufl., Encyclopaedia Britannica, Chicago, IL, **1990**, S. 503–505.
- [35] Das von den beiden Wissenschaftlern verfasste Werk *Treatise on Natural Philosophy* (1867) führte das Konzept der Energieerhaltung auf Isaac Newtons Arbeiten zurück und hatte bedeutenden Einfluss auf künftige Physiker. *The Elements of Natural Philosophy* wurde ebenfalls von Kelvin und Tait gemeinsam verfasst und erschien 1872.
- [36] *Amphicheirale* Knoten (d.h. Knoten, deren enantiomorphe Darstellungen sich durch kontinuierliche Verformung ineinander umwandeln lassen) hatte der deutsche Mathematiker J. B. Listing schon früher beschrieben; er erkannte, dass Kleeblattknoten in zwei nicht identischen Spiegelbildern existieren; siehe Lit. [16].
- [37] E. Flapan, *When Topology Meets Chemistry. A Topological Look at Molecular Chirality*, Cambridge University Press, Cambridge, **2000**.
- [38] a) R. L. Shriner, R. Adams, C. S. Marvel in *Organic Chemistry*, Vol. I, 2. Aufl. (Hrsg.: H. Gilman), Wiley, New York, **1943**, Kapitel 4; b) der erste Band von *Progress in Stereochemistry*, herausgegeben von W. Klyne, erschien 1954 bei Academic Press; die Bände II (1958) und III (1962) wurden von W. Klyne und P. B. D. De La Mare gemeinsam herausgegeben.
- [39] Einen historischen Überblick bietet: E. L. Eliel, *Abstracts of Papers*, 230th National Meeting of the American Chemical Society, Washington, DC, **2005**, HIST9.
- [40] K. Mislow, *Introduction to Stereochemistry*, Benjamin, Reading, MA, **1965**, S. 51–52; deutsche Ausgabe: K. Mislow, *Einführung in die Stereochemie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1967**, S. 48.
- [41] a) L. L. Whyte, *Nature* **1957**, 180, 513; b) L. L. Whyte, *Nature* **1958**, 182, 198; c) es gibt auch eine interessante posthume Arbeit: *Leonardo* **1975**, 8, 245–248.
- [42] „An object is chiral if it cannot be brought into congruence with its mirror image by translation and rotation. Such objects are devoid of symmetry elements which include reflection: mirror planes, inversion centers, or improper rotational axes“: V. Prelog, *J. Mol. Catal.* **1975/76**, 1, 159–172 (Nobel-Vortrag).
- [43] D. M. Walba, *Tetrahedron* **1985**, 41, 3161–3212.
- [44] Vor kurzem wurden chirale Borromeeate synthetisiert, deren eines Enantiomer in festem Zustand isoliert wurde: C. D. Pentecost, A. J. Peters, K. S. Chichak, G. W. V. Cave, S. J. Cantrill, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4205–4210; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4099–4104.
- [45] Da Molekülverformungen in manchen Schwingungszuständen sogar einem Methanmolekül Chiralität verleihen, sind zu jedem Zeitpunkt fast immer einzelne Moleküle chiral. Die Aufhebung von zwei exakt spiegelbildlichen Strukturen lässt sich nur auf statistischer Basis feststellen; siehe Lit. [16] und dort besonders die Diskussion auf S. 22–26.
- [46] M. Hampe, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1044–1048; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1028–1031.
- [47] U. Grenander, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1997**, 94, 783–789.
- [48] a) L. D. Barron in *New Developments in Molecular Chirality* (Hrsg.: P. G. Mezey), Kluwer, Dordrecht, **1991**, S. 1–55; b) L. D. Barron, *Chirality in Natural and Applied Science* (Hrsg.: W. J. Lough, I. W. Wainer), Blackwell, Oxford, **2002**, S. 53–86; c) L. D. Barron, *Molecular Light Scattering and Optical Activity*, 2. Aufl., Cambridge University Press, Cambridge, **2004**, S. 38–52.
- [49] a) G. Priest, *Contradiction*, Clarendon Press, Oxford, **1987**; b) G. Priest, *Doubt Truth to Be a Liar*, Clarendon Press, Oxford, **2006**.
- [50] J. Polanyi, *Queen's Quart.* **2000**, 107, 31–36. Ich danke Roald Hoffmann für die Verwendung dieses Zitats in seinem Vortrag „Honesty to the Singular Object“, den er unter anderem im Juni 2006 in Lindau am Bodensee gehalten hat.
- [51] E. L. Eliel, S. H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, New York, **1994**, S. 5.
- [52] Die allgemeinen Bedeutungen von asymmetrisch sind fehlende Symmetrie, unproportioniert oder einfach ungleich. Letzteres ist die gebräuchliche Verwendung von Asymmetrie in den Biowissenschaften: nicht gleich in Menge, Größe, Rang, Wert usw. (siehe Abschnitt 6 dieses Essays). In der Physik folgen die auf Wellenfunktionen angewendeten Begriffe asymmetrisch, antisymmetrisch und nichtsymmetrisch dem in der Logik zugeordneten Sinn, d.h., dass eine Beziehung nie zwischen einem Wertepaar x und y gilt, wenn sie zwischen y und x gilt.
- [53] Analog lassen sich die meisten stereodifferenzierenden Reaktionen als Prozesse eines „Spiegelbildsymmetriebruchs“ (nicht eines Bruchs der chiralen Symmetrie) bezeichnen. Siehe: a) D. M. Walba, *Top. Stereochem.* **2003**, 24, 457–518; b) M. Ávalos, R. Babiano, P. Cintas, J. L. Jiménez, J. C. Palacios, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, 15, 3171–3175.
- [54] E. L. Eliel, S. H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, New York, **1994**, Kapitel 6, besonders S. 153–155.
- [55] Mislow spielt auf eine frühere Mahnung von F. M. Jaeger an: *Retournons à Pasteur!*; zu einem umfangreicheren Kommentar siehe: K. Mislow, *Top. Stereochem.* **1999**, 22, 27.
- [56] a) R. B. King, *Advances in Biochirality* (Hrsg.: G. Pályi, C. Zucchi, L. Caglioti), Elsevier, Amsterdam, **1999**, S. 13–34; b) *Chemical Explanation: Characteristics, Development, Autonomy* (Hrsg.: J. E. Earley, sen.), International Society

- for the Philosophy of Chemistry: Summer Symposium on the Philosophy of Chemistry and Biochemistry, **2002**; R. B. King, *Ann. NY Acad. Sci.* **2003**, 988, 158–170.
- [57] P. G. Mezey, *Advances in Biochirality* (Hrsg.: G. Pályi, C. Zucchi, L. Caglioti), Elsevier, Amsterdam, **1999**, S. 35–46, zit. Lit.
- [58] Alfred Werner versuchte unter erheblichen Anstrengungen, die enantiomeren Komplexe $\text{cis-}[\text{Co(en)}_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ (en = Ethylendiamin) zu trennen. 1901 erhielt Werners erste Doktorandin, Edith Humphrey, durch spontane Racematspaltung optisch aktive Kristalle. Werners Versehen wurde erst 86 Jahre später erkannt: a) I. Bernal, G. B. Kauffman, *J. Chem. Educ.* **1987**, 64, 604–610; I. Bernal, *Chem. Intell.* **1999**, 5, 28–31.
- [59] F. Wilczek, *Nature* **2005**, 435, 152–153.
- [60] Symmetriebruch und Symmetrieverletzung können als zwei verschiedene Konzepte unterschieden werden. Zu einer ausgezeichneten Diskussion dieser Begriffe siehe: L. D. Barron, *Molecular Light Scattering and Optical Activity*, 2. Aufl., Cambridge University Press, Cambridge, **2004**, S. 213–216. Barron weist auch auf den Einfluss der Paritätsverletzung auf die natürliche optische Aktivität hin. Die winzige natürliche optische Drehung eines freien einatomigen Gases ist allein auf die Paritätsverletzung zurückzuführen, die über die Zeit konstant ist.
- [61] In der Physik steht der Begriff chirale Symmetrie für die Kongruenz von zwei Spiegelbildobjekten, d.h., er bezieht sich auf eine aus chemischer Sicht achirale Spezies.
- [62] Siehe beispielsweise: B. Schwarzschild, *Phys. Today* **2005**, 58 (Sept.-Ausgabe), 23–25.
- [63] a) M. Levin, *Mech. Dev.* **2005**, 122, 3–25; b) A. Raya, J. C. Izpisua Belmonte, *Nat. Rev. Genet.* **2006**, 7, 283–293; c) S. Hozumi, R. Maeda, K. Taniguchi, M. Kanai, S. Shirakabe, T. Sasamura, P. Spéder, S. Noselli, T. Aigaki, R. Murakami, K. Matsuno, *Nature* **2006**, 440, 798–802; d) P. Spéder, G. Adám, S. Noselli, *Nature* **2006**, 440, 803–807.
- [64] a) J. Dzik, *Evol. Biol.* **1993**, 27, 339–386; b) A. R. Palmer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, 93, 14279–14286; c) M. Levin, *Advances in Biochirality* (Hrsg.: G. Pályi, C. Zucchi, L. Caglioti), Elsevier, Amsterdam, **1999**, S. 137–152.
- [65] Es gibt inzwischen eine spezielle Zeitschrift namens *Laterality: Asymmetry of Body, Brain, and Cognition*.
- [66] C. McManus, *Right Hand, Left Hand: The Origins of Asymmetry in Brains, Bodies, Atoms and Cultures*, Harvard University Press, Cambridge, MA, **2002**, S. 1–6.
- [67] Titelseite der Ausgabe mit dem Beitrag von D. Ajami, K. Hess, F. Köhler, C. Näther, O. Oeckler, A. Simon, C. Yamamoto, Y. Okamoto, R. Herges, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 5434–5445.
- [68] H. Brunner, *Rechts oder links – in der Natur und anderswo*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.



WILEY InterScience®
DISCOVER SOMETHING GREAT

Access some of the finest full text journals, reference works, books, and databases from around the globe. It's just what you need to make some important discoveries of your own.

[ABOUT US](#)
[VIEW DEMO](#)
[CONTACT US](#)
[HELP](#)


Manage your saved titles, articles, queries and alerts in My Profile.

☐ Remember Me

[Register Now](#) | [Athens Link](#) | [Forgot My Password](#)

Manage your access easily with “MY PROFILE”

Simply register. Registration is fast and free to all internet users.



Easy Access

- Save Titles, Articles & Queries for quick access
- Set up roaming access to access content outside of your institutions network
- Get free online sample copies
- Get free online trial subscriptions
- View a complete list of your subscriptions and accessible products

Enhanced Tools

- Receive E-Mail Alerts when new content is available
- Purchase Article Select Tokens online
- Purchase individual articles online with Pay-Per-View

www.interscience.wiley.com



WILEY InterScience®
DISCOVER SOMETHING GREAT