

Turiner Stereochemie: Eligio Peruccas Enantioselektivität und Primo Levis Asymmetrie**

Bart Kahr,* Yonghong Bing, Werner Kaminsky und Davide Viterbo*

Chiralität · Circulardichroismus · Enantioselektivität · Farbstoffe/Pigmente · Optische Rotationsdispersion

1. Eine Veröffentlichung in *Nuovo Cimento*, 1919

Im Jahr 1919 berichtete Eligio Perucca (Abbildung 1) über die anormale optische Rotationsdispersion (ORD) von chiralen NaClO_3 -Kristallen, die aus einer Lösung gezüchtet wurden, die eine racemische Mischung des Triarylmethan-Farbstoffs Extra-Chinablau enthielt.^[1] Mit Ausnahme unseres Übersichtsartikels zur Färbung von Kristallen^[2] wurde diese Publikation in den zurückliegenden Jahrzehnten nie zitiert. Peruccas chiroptische Beobachtungen deuten auf eine Enantiomerentrennung



Abbildung 1. Eligio Perucca 1927. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung von AIP Emilio Segrè Visual Archives.

2. Enantioselektive Adsorption an Kristallen

Die Trennung von Enantiomeren durch Mineralien^[10c-f,12] war Gegenstand von Spekulationen seit Goldschmidt^[13] und Bernal^[14] vorschlugen, dass Quarz oder chirale Tonminerale für die Homochiralität der Biomoleküle ursächlich sein könnten. Seit 1935 gaben Wissenschaftler immer wieder an, mithilfe von *d*- oder *l*-Quarzpuder Racemate trennen zu können;^[15] allerdings hielt man das geringe Ausmaß der optischen Aktivität für experimentell nicht signifikant.^[16,17] Ferroni^[18] und Cini aus Florenz behaupteten sogar, optische Antipoden mithilfe von NaClO_3 getrennt zu haben,^[19] aber auch sie erwähnten nicht die Studie von Perucca.^[1] Ebenso wie die Arbeiten mit Quarz^[16] wurde ihre Untersuchung nicht anerkannt.^[20] Im Jahr 1974 gewannen schließlich Bonner et al. zuverlässige Daten über die asymmetrische Adsorption an Quarz.^[21]

Peruccas Arbeit^[1] über die anormale ORD von gefärbten NaClO_3 -Kristallen datiert weitaus früher als alle übrigen Beiträge, die für sich eine Enantiomeren-trennung bei Racematen mithilfe chiraler Kristalle in Anspruch nehmen. Seitdem wurden viele enantioselektive Prozesse auf Kristalloberflächen beschrieben.^[3,10,12,22] Vor kurzem wurde anhand der autokatalytischen Soai-Reaktion die enantioselektive Adsorption an verschiedenen Kristallen,^[23] einschließlich NaClO_3 ,^[7] nachgewiesen; allerdings müssen die Reaktant-Kristall-Wechselwirkungen noch aufgeklärt werden.

[*] Prof. B. Kahr, Dr. Y. Bing, Prof. W. Kaminsky

Department of Chemistry

University of Washington

Box 351700

Seattle, WA 98195-1700 (USA)

Fax: (+1) 206-685-8665

E-Mail: kahr@chem.washington.edu

Homepage:

<http://faculty.washington.edu/annkurth/>

Prof. D. Viterbo

Dipartimento di Scienze e Tecnologie

Avanzate and

Nano-SiSTeMI Interdisciplinary Centre

Università del Piemonte Orientale

„Amadeo Avogadro“, Via V. Bellini 25/G

15100 Alessandria (Italien)

E-Mail: viterbo@unipmn.it

[**] Wir danken für die finanzielle Unterstützung durch den US-NSF (CHE-0349882). Y.B. dankt dem National Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC) für ein Forschungsstipendium. Wir danken Prof. Ezio Pelizzetti und Renzo Levi für den Zugang zu Unterlagen aus Primo Levis Studienzeit. Unsere transatlantische Zusammenarbeit begann 2007, als D.V. die Tagung der American Crystallographic Association in Salt Lake City besuchte und B.K. eine erste Charakterisierung Peruccas und seiner Arbeit von 1919 vorstellte.

der propellerförmigen Farbstoffmoleküle durch die NaClO_3 -Kristalle hin. Wenn sich die Ergebnisse bestätigen lassen, ist diese Untersuchung der erste Nachweis für eine enantioselektive Adsorption aus einer racemischen Mischung an einem anorganischen Kristall.^[3] Dieses stereochemische Konzept fand erst in den 1970er Jahren Beachtung, als in den Diskussionen über den Ursprung der Homochiralität von Biomolekülen die Wechselwirkungen zwischen Kristallen und Molekülen in den Vordergrund traten.^[4] Die übersehene Arbeit von Perucca sollte von Wissenschaftlern zur Kenntnis genommen werden, die in verschiedenen Bereichen tätig sind: Dazu zählen die enantioselektive Katalyse durch Kristalle^[5] und die „spontane Erzeugung“ von Chiralität und optischer Aktivität,^[6] (insbesondere in NaClO_3 ,^[7]) sowie der Circulardichroismus von Festkörpern,^[8] die chiroptischen Eigenschaften von orientierten Molekülen,^[9] stereochemische Aspekte der Adsorption an Kristallen^[10] und die Geschichte der Chiroptik.^[11]

3. Eligio Perucca

Eligio Perucca (1890–1965) studierte in Pisa. Im Jahr 1911 wurde er Assistent am Physikalischen Institut der Universität Turin. Bevor er seine eigenen Forschungsarbeiten über die Polarisation von Licht begann, studierte er offenbar sehr sorgfältig die Originalarbeiten der Pioniere auf diesem Gebiet, insbesondere Fresnel, Stokes und Bravais.^[24] Perucca wurde als hervorragender Experimentator angesehen. Aus den Lehrbüchern und Nachschlagewerken, die er verfasste,^[25] lässt sich seine Leidenschaft für präzise Messtechnik erkennen. Im Jahr 1922 wurde er auf einen Lehrstuhl für Physik am benachbarten Turiner Polytechnikum berufen, wo er bis 1960 lehrte. Von 1947 bis 1955 war er in seiner Eigenschaft als Kanzler mit dem Wiederaufbau der im Krieg zerstörten Hochschule beschäftigt. Später wurde er Präsident der Turiner Akademie der Wissenschaften und Vizepräsident der angesehenen Accademia Nazionale dei Lincei.

Peruccas Arbeit von 1919^[1] wurde durch eine Arbeit von Dove^[26] angeregt. Dove kam zu dem Schluss, dass Ametyst, die violette Modifikation von Quarz, einen Circulardichroismus (CD) im sichtbaren Spektralbereich zeigte. Perucca nahm an, dass Doves Beobachtung durch eine Wechselwirkung zwischen einem Lineardichroismus und einer teilweisen Circularpolarisation zustande kam;^[27] CD-Messungen an orientierten Systemen hatten während des 20. Jahrhunderts immer mit parasitären Elliptizitäten zu kämpfen.^[28] Perucca versuchte dann, „falsche Amethyste“ herzustellen, in denen Quarz durch NaClO₃ mit einem Triarylmethanfarbstoff ersetzt war. Auf diese Weise wollte er untersuchen, ob ein einfacher chiraler Kristall eine optische Aktivität in der Absorptionsbande einer normalerweise nicht optisch aktiven Verunreinigung induzieren könnte.

4. Bestätigung

Wir identifizierten Anilinblau (**AB**) als die Verbindung, die am ehesten dem Farbstoff Extra-Chinablau entspricht, dessen Zusammensetzung Perucca mit dem Zusatz „probabilmente“ (wahr-

scheinlich) beschrieb.^[29] NaClO₃-Kristalle wurden aus gesättigten Lösungen gezüchtet, die 2.5×10^{-4} M **AB** (Diammoniumsalz, Aldrich, C.I. No. 42780; Abbildung 2a) enthielten. Durch langsames Verdampfen bei 5°C schieden sich große blaue kubische Kristalle ab (Abbildung 2b).

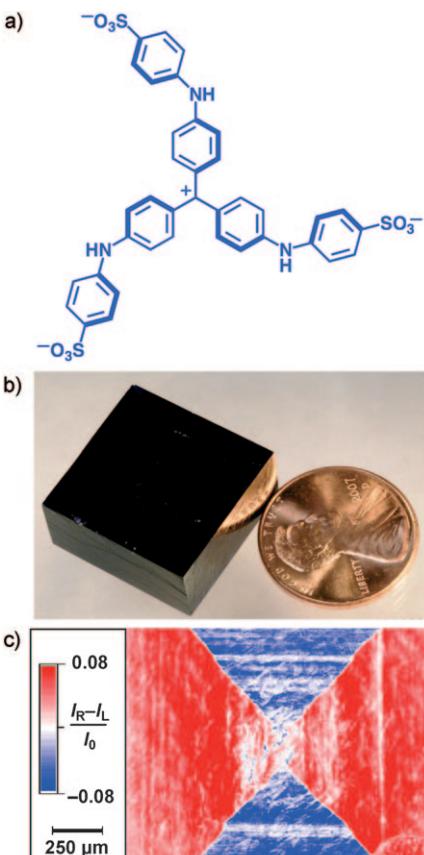


Abbildung 2. a) Struktur von Anilinblau (**AB**). b) Photographie eines unbearbeiteten, mit **AB** gefärbten NaClO₃-Kristalls (Größe 4 cm³), in dem sich eine amerikanische Cent-Münze spiegelt c) CD-Mikraufnahme eines (100)-Kristallschnitts (500 µm) bei 470 nm.

Wir benutzten ein spezielles Mikroskop zur Messung des CD an Kristallschnitten.^[30] Wenn die Beobachtungsrichtung senkrecht zu einer Würfelfläche lag, zeigten die Kristallschnitte in der Absorptionsbande des Farbstoffs eine unterschiedliche Transmission für links- (I_L) und rechtscircular polarisiertes Licht (I_R ; siehe Abbildung 2c, $I_o = \frac{1}{2}(I_R + I_L)$). Die größten Werte von $(I_R - I_L)/I_o$ lagen bei ± 0.10 bei 515 nm. Benachbarte Bereiche zeigten entgegengesetzte Vorzeichen des CD, was aufgrund der T-Symmetrie von NaClO₃

und der Struktur des CD-Tensors, der positive und negative Anteile enthält, zu erwarten war.

Soweit es uns möglich war, die Experimente von Perucca zu wiederholen, konnten wir bestätigen, dass er tatsächlich eine anormale ORD im Absorptionsband des Farbstoffs beobachtet haben konnte. Mit unserem heutigen Wissen kann dieses Ergebnis nur durch eine vom Kristall verursachte Trennung des **AB**-Racemats in die Enantiomere zustandekommen. Peruccas Beobachtung ist ein Beispiel für den Pfeiffer-Effekt: die Induktion optischer Aktivität in einem Racemat durch einen farblosen Zusatz. Pfeiffer führte seine bahnbrechenden Experimente erst 1931 aus,^[31,32] mehrere Jahre später als Perucca, dessen Arbeit man daher als Meilenstein der Chiroptik und der enantioselektiven Chemie sehen muss. Eine Analyse der von Perucca erhaltenen Daten zeigt, dass er mehrere optische Effekte zusammen beobachtete, darunter anormale lineare Doppelbrechung,^[33] Lineardichroismus, circulare Doppelbrechung, CD und anormale circulare Extinktion.^[34]

5. Wusste Perucca, was er erreicht hatte?

Ja und nein. Perucca wusste nicht und konnte auch nicht wissen (wenn man sich den Entwicklungsstand der Konformationsanalyse im Jahr 1919 vor Augen hält), dass Lösungen von Triarylmethylkationen Racemate mit propellerförmigen Enantiomeren enthalten. Erst im Jahr 1942 schlug G. N. Lewis vor, dass die aromatischen Ringe der Triarylmethylkationen aufgrund von sterischen Wechselwirkungen nicht in einer Ebene liegen können.^[35,36] Unabhängig davon wurde die Triphenylmethyl-Propellerstruktur auch von Seel vorgeschlagen.^[37] Einen Nachweis für die verdrillte Anordnung der aromatischen Ringe in Triarylmethylkationen konnte zuerst die IR-Spektroskopie^[38] erbringen, quantitative Daten lieferte später die kristallographische Röntgenstrukturanalyse.^[39]

Perucca ging davon aus, dass Triarylmethanverbindungen eine achirale Struktur haben, und er nahm an, dass ihre nichtkovalente Assoziation in ei-

nem chiralen Medium zu einer chiropotischen Reaktion führte. Studien über induzierte optische Aktivität begannen erst 50 Jahre später, als Blout und Stryer ORD-Kurven beschrieben, die Cotton-Effekte bei achiralen, aber mit Polypeptiden assoziierten Acridinfarbstoffen nachwiesen.^[40] Mit dem Aufkommen elektro-optischer Polarisationsmodulationstechniken und der Produktion kommerzieller CD-Spektropolarimeter ersetzten CD-Spektren die Messungen der induzierten ORD.^[41]

Es ist nicht überraschend, dass Peruccas Arbeit nicht beachtet wurde – einerseits in Anbetracht ihrer mehrdeutigen Aspekte, andererseits, weil sie im Jahr 1919 zu einem turbulenten Zeitpunkt der Weltgeschichte erschien. Glücklicherweise bewahren gefärbte Kristalle reichhaltige Beweise für ihre Wirt-Gast-Wechselwirkungen während ihres Wachstums.^[2] Ausgehend von diesen Kristallen können wir versuchen, die Enantioselektivität katalytischer NaClO₃- und anderer Kristalle zu verstehen.

6. Perucca und Primo Levi: Turiner Stereochemiker

„Eine Entschuldigung ist angebracht. Dieses Buch ist durchtränkt mit Erinnerungen. Es speist sich daher aus einer suspekten Quelle und muss vor sich selbst beschützt werden.“^[42]

In der Geschichte der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Turin bleibt Perucca als *personaggio bizzarro* – ein Exzentriker – in Erinnerung.^[43] Wir gingen dieser Charakterisierung auf den Grund^[44] und suchten Aufzeichnungen zeitgenössischer Turiner Wissenschaftler, um möglicherweise Bemerkungen über Perucca zu finden. Einer dieser Wissenschaftler war der gefeierte Autor und Chemiker Primo Levi.

Levi wurde als Sohn einer jüdischen Mittelstandsfamilie 1919 in Turin geboren – zu einer Zeit und an einem Ort, die mit Peruccas Publikation^[1] über NaClO₃-Kristalle verknüpft sind. Im Jahr 1937 schrieb er sich an der Universität Turin für das Studium der Chemie ein, allerdings wurde er durch die Rassengesetze am experimentellen Arbeiten gehindert. In der Kurzgeschichte „Kali-

um“ aus seinem Buch *Das Periodensystem*,^[45] das die Royal Institution in London als das beste jemals über Wissenschaft geschriebene Buch bezeichnete,^[46] erinnert sich Levi an seine Zeit als Chemiestudent. Die Herstellung des Farbstoffs Methylviolett (der **AB** ähnlich ist) fand er schlicht „unterhaltsam“. Die Abfolge scheinbar beliebiger Rezepturen war für einen jungen Mann unbefriedigend, der in der zunehmend instabilen italienischen Gesellschaft nach einem festen Halt suchte. Seine Übungen in Physik – „einfache Messungen von ... optischer Aktivität und ähnliche Experimente“ – beschreibt er freundlicher, und er suchte einen Mentor unter den Hochschullehrern der Physik. Könnte er sich auch an Perucca, den Turiner Experten für optische Aktivität, gewandt haben? Levi schreibt, er habe im Jahr 1941 verzweifelt versucht, von diesem oder jenem Professor als Assistent angenommen zu werden. Manche hätten abfällig oder sogar arrogant reagiert und ihm gesagt, dass die Rassengesetze es nicht erlauben würden, während andere unbestimmte oder fadenscheinige Ausflüchte machten. Levi erwähnt nicht, ob der „exzentrische“ Perucca zu den abfälligen oder arroganten Professoren gehörte, allerdings behauptet dies Anissimov in ihrer Biographie von Levi.^[47]

Wir glauben eher nicht, dass Perucca einer der Professoren war, die Levi abwiesen. Es wäre sehr ungewöhnlich gewesen, wenn sich ein Student der Turiner Universität an einen Professor des unabhängigen Polytechnikums gewandt hätte. Wir suchten daher nach weiteren Informationen über eine mögliche Beziehung zwischen Eligio Perucca und Primo Levi. Unter anderem befragten wir Peruccas Neffen Giovanni Perucca und seinen ehemaligen Assistenten Professor Radicati di Brozolo. Perucca galt allgemein als Antifaschist. Diese Einschätzung wurde von Angiola Maria Sassi Perino in einem Essay anschaulich bestätigt,^[24b] der zu der Feier *Ein halbes Jahrhundert Physik für Ingenieure, gelehrt von Eligio Perucca am Polytechnikum Turin* veröffentlicht wurde. Sassi Perino erzählt von Perucca, der im Jahr 1939 Mussolini bei einem offiziellen Besuch in Turin empfing. Dazu erschien Perucca absichtlich in prächtigem Gewand und nicht in dem „schwarzen

Hemd“, das allgemein als Konzession an *Il Duce* erwartet wurde.

Wir befragten auch Levis Schwester Anna Maria Levi, seinen Sohn Renzo Levi und seine Kommilitonin Giovanna Rava. Sie erinnerten sich nicht daran, dass Primo Levi eine Zurückweisung durch Perucca erwähnt hätte, und sie schätzten es als sehr unwahrscheinlich ein, dass Levi und Perucca überhaupt Kontakt hatten. Rava erinnerte sich, dass sie und Levi als Studenten das Physik-Lehrbuch^[25b] benutzten, das Perucca verfasst hatte. Sehr aufschlussreich sind die Erinnerungen von Renato Portesi, der über 10 Jahre lang mit Levi in der Farbenfabrik SIVA arbeitete. Levi bemerkte bei einer Gelegenheit, als Portesi einige Proben zum Polytechnikum brachte, dass er als Student einige von Peruccas Vorlesungen besucht hatte, die sehr anschaulich und mit antifaschistischen Anspielungen gewürzt gewesen seien.

Anissimov zufolge gehörten auch Giacomo Ponzio und Mario Milone, beide waren Chemiker an der Universität Turin, zu den Wissenschaftlern, die Levi ablehnten.^[47] Thompson^[48] und Angier,^[49] Levis andere Biographen, stimmen darin überein, dass sowohl Ponzio als auch Milone Levi und anderen jüdischen Studenten die Aufnahme in ihre Gruppe verwehrten, aber weder Thompson noch Angier erwähnen Perucca in irgendeiner Form. Ponzio und Milone akzeptierten schließlich Levis Diplomarbeit und eine weitere Arbeit,^[50] die Levi angefertigt hatte. Aufgrund der Rassengesetze enthielt keine der beiden Arbeiten experimentelle Untersuchungen.

Die von Ponzio akzeptierte Diplomarbeit bestand aus einer Analyse der Walden-Umkehr. Das heuristische Thema „Umkehr/Inversion“ und ein besonderes Interesse an der Stereochemie treten immer wieder in Levis Schriften auf.^[51] In einem Essay aus dem Jahr 1984, *L’asimmetria e la vita (Asymmetrie und Leben)*, vergleicht er die verschiedenen Theorien der Biochirogenese.^[52] Darin heißt es, in Anspielung auf das Thema einer seiner Studienarbeiten, „Asymmetrie, die so eifersüchtig von der lebenden Zelle erhalten wird, ist schwer zu erzeugen und leicht zu verlieren“. Tatsächlich haben wir beobachtet, dass NaClO₃-Kristalle, die zu-

sammen mit **AB** bei Raumtemperatur gezüchtet wurden, nur einen sehr geringen Circulardichroismus aufweisen, und eine leichte Erwärmung von Kristallen, die bei niedrigen Temperaturen gezüchtet wurden, führt dazu, dass **AB** mit dispersiver Kinetik racemisiert.^[53]

Eligio Perucca war ein Pionier der Stereochemie. Primo Levi wurde es verwehrt, ein Stereochemiker zu werden. Perucca war ein Furcht einflößender Lehrer,^[24b,44] aber sein scharfer Verstand inspirierte Levi, der sich bald darauf den Partisanen anschließen sollte. Wir haben keine Beweise dafür, dass Perucca zu dem Unglück beitrug, das Levi^[54] und andere wie ihn traf.

Eingegangen am 21. April 2008
Online veröffentlicht am 5. März 2009

Übersetzt von Dr. Christian Bahr, Schildow

- [1] E. Perucca, *Nuovo Cimento* **1919**, *18*, 112–154.
- [2] B. Kahr, R. W. Gurney, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 893–956. Laut dem Science Citation Index enthält dieser Aufsatz das einzige Zitat von Lit. [1] seit 1955.
- [3] B. Kahr, B. Chittenden, A. Rohl, *Chirality* **2006**, *18*, 127–133.
- [4] a) W. A. Bonner, P. R. Kavasmaneck, F. S. Martin, J. J. Flores, *Origins Life Evol. Biosphere* **1975**, *6*, 367–376; b) S. F. Mason, *Chem. Soc. Rev.* **1988**, *17*, 347–359; c) B. L. Feringa, R. A. van Delden, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3624–3645; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3418–3438; d) P. Cintas, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1139–1143; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 1187–1193.
- [5] a) A. J. Gellman, J. D. Horvath, M. T. Buelow, *J. Mol. Catal. A* **2001**, *167*, 3–11; b) J. D. Horvath, A. J. Gellman, *Top. Catal.* **2003**, *25*, 9–15; c) J. A. Switzer, H. M. Kothari, P. Poizot, S. Nakanishi, E. W. Bohannan, *Nature* **2003**, *425*, 490–493; d) O. A. Hazzazi, G. A. Attard, P. B. Wells, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *216*, 209–214.
- [6] a) M. Lahav, L. Leiserowitz, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2691–2694; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2533–2536; b) L. Pérez-García, D. B. Amabilino, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 941–967.
- [7] a) I. Sato, K. Kadokawa, K. Soai, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1570–1572; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1510–1512; b) K. Soai, I. Sato, *Chirality* **2002**, *14*, 548–554; c) I. Sato, K. Kadokawa, Y. Ohgo, K. Soai, *J. Mol. Catal. A* **2005**, *94*, 065504; d) D. K. Kondepudi, K. Asakura, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 946–954; e) F. S. Kipping, W. J. Pope, *Nature* **1898**, *59*, 53.
- [8] R. Kuroda in *Circular Dichroism: Principles and Applications* (Hrsg.: N. Berova, K. Nakanishi, R. W. Woody), Wiley, Weinheim, **2000**, S. 159–184.
- [9] a) R. Kuroda, T. Harada, Y. Shindo, *Rev. Sci. Instrum.* **2001**, *72*, 3802–3810; b) H.-G. Kuball, T. Höfer in *Circular Dichroism: Principles and Applications* (Hrsg.: N. Berova, K. Nakanishi, R. W. Woody), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 133–158; c) W. Kaminsky, *Rep. Prog. Phys.* **2000**, *63*, 1575–1640; d) K. Claborn, C. Isborn, W. Kaminsky, B. Kahr, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5790–5801; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5706–5717.
- [10] a) S. C. Bondy, M. E. Harrington, *Science* **1979**, *203*, 1243–1244; b) L. Addadi, Z. Berkovitch-Yellin, I. Weissbuch, M. Lahav, L. Leiserowitz in *Topics in Stereochemistry, Vol. 16* (Hrsg.: E. L. Eliel, S. H. Wilen, N. L. Allinger), Wiley, New York, **1986**, S. 1–85; c) A. M. Cody, R. D. Cody, *J. Cryst. Growth* **1991**, *113*, 508–519; d) I. Weissbuch, R. Popovitz-Biro, M. Lahav, L. Leiserowitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1995**, *51*, 115–148; e) C. A. Orme, A. Noy, A. Wierzbicki, M. T. McBride, M. Grantham, H. H. Teng, P. M. Dove, J. J. DeYoreo, *Nature* **2001**, *411*, 775–779; f) L. Addadi, M. Geva, *CrystEngComm* **2003**, *140*–146; g) R. T. Downs, R. M. Hazen, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *216*, 273–285.
- [11] M. T. Lowry, *Optical Rotatory Power*, Dover, New York, **1964**.
- [12] R. M. Hazen, D. S. Sholl, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 367–374.
- [13] V. M. Goldschmidt, *New Biol.* **1952**, *12*, 97–105.
- [14] J. D. Bernal, *The Physical Basis of Life*, Routledge and Paul, London, **1951**.
- [15] a) R. Tsuchida, M. Kobayashi, A. Nakamura, *J. Chem. Soc. Jpn.* **1935**, *56*, 1339–1345; b) G. Karagounis, G. Coumoulos, *Nature* **1938**, *142*, 162–163; c) J. C. Bailar, Jr., D. F. Peppard, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 105–109; d) A. P. Terent'ev, E. I. Klabunovskii, V. V. Patrikeev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1950**, *74*, 947–950.
- [16] A. Amariglio, H. Amariglio, X. Duval, *Helv. Chim. Acta* **1968**, *51*, 2110–2132.
- [17] Einen guten Aufsatz über die enantioselektive Adsorption an Quarz findet man in W. A. Bonner in *Exobiology* (Hrsg.: C. P. Ponnamperuma), North Holland, Amsterdam, **1972**, S. 170–234.
- [18] Der Physikochemiker und angesehene Kunstsammler Ferroni beschrieb Primo Levi als einen von denen die unbewaffnet, allein und zu Fuß ... nicht in Gruppen sondern einzeln arbeiten, umgeben von der Gleichgültigkeit ihrer Zeit, meist ohne Gewinn, und die sich den Dingen ohne Beistand, nur mit ihrem Verstand und ihren Händen, ihrer Vernunft und ihren Ideen stellen (nach Lit. [47], S. 203). Zitiert in einem Nachruf: J. M. Thomas, L. Dei, *The Independent*, 26. Mai **2007**.
- [19] E. Ferroni, R. Cini, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2427–2428.
- [20] R. D. Gillard, J. D. P. da Luz de Jesus, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1779–1782.
- [21] W. A. Bonner, P. R. Kavasmaneck, F. S. Martin, J. J. Flores, *Science* **1974**, *186*, 143–144.
- [22] a) B. Kahr, S. Lovell, J. A. Subramony, *Chirality* **1998**, *10*, 66–77; b) R. W. Gurney, C. Mitchell, L. Bastin, S. Ham, B. Kahr, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 878–892.
- [23] a) K. Soai, S. Osanai, K. Kadokawa, S. Yonekubo, T. Shibata, I. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11235–11236; b) I. Sato, K. Kadokawa, H. Urabe, J. Hwa Jung, Y. Ono, S. Shinkai, K. Soai, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 721–724; c) T. Kawasaki, K. Suzuki, K. Hatase, M. Otsuka, H. Koshima, K. Soai, *Chem. Commun.* **2006**, 1869–1871.
- [24] a) G. Wataghin, *Eligio Perucca*, Accademia Nazionale dei Lincei, Roma, **1966**; b) A. M. Sassi Perino, *Mezzo secolo di fisica per gli ingegneri: l'insegnamento di Eligio Perucca al Politecnico di Torino* (Hrsg.: F. Demichelis), Politecnico di Torino, **1991**.
- [25] a) E. Perucca, *Guida Practica per Esperienze Didattiche di Fisica Sperimentale*, Zanichelli, Bologna, **1937**; b) *Fisica Generale e Sperimentale*, 2 Bände, UTET, Torino, **1941–1942**; c) *Dizionario D'Ingegneria*, 5 Bände, UTET, Torino, **1951–1956**; d) E. Perucca, G. Albenga, *Dizionario Tecnico Industriale Encyclopedico*, UTET, Torino, **1937**.
- [26] H. W. Dove, *Poggendorff's Ann. Phys.* **1860**, *110*, 279.
- [27] E. Perucca, *Ann. Phys.* **1914**, *350*, 463–464.
- [28] J. Schellman, H. P. Jensen, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 1359–1399.
- [29] *Stains, Dyes, and Indicators*, Aldrich Chemical, New York, **1990**, S. 96–97; die Probleme, die bei der Ermittlung der Zusammensetzung von kommerziellen Farbstoffen auftreten, werden beschrieben in: J. K. Chow, M. P. Kelley, B. Kahr, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *242*, 201–214.
- [30] a) K. Claborn, E. Puklin-Faucher, W. Kaminsky, B. Kahr, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *100*, 15294–15298; b) W. Kaminsky, K. Claborn, B. Kahr, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 514–525.
- [31] P. Pfeiffer, K. Quehl, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1931**, *64*, 2667–2671; siehe auch: R. D. Gillard, P. A. Williams, *Int. Rev. Phys. Chem.* **1986**, *5*, 301–305.

- [32] Kuhn machte zur gleichen Zeit ähnliche Beobachtungen (R. Kuhn, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1932**, *65*, 49–59); Bosnich wies (in B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6143–6148) darauf hin, dass Werner im Wesentlichen denselben Effekt beobachtet hat (A. Werner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, *45*, 3061–3070).
- [33] A. Shtukenberg, V. I. Punin, *Optically Anomalous Crystals* (Hrsg.: B. Kahr), Springer, Dordrecht, **2007**.
- [34] a) W. Kaminsky, M. Geday, B. Kahr, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 2800–2807; b) W. Kaminsky, J. Herreros Cedres, M. Geday, B. Kahr, *Chirality* **2004**, *16*, S55–S61; c) K. Claborn, A.-S. Chu, S.-H. Jang, F. Su, W. Kaminsky, B. Kahr, *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 2117–2123.
- [35] G. N. Lewis, T. T. Magel, D. Lipkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 1774–1782.
- [36] K. J. Brunings, A. H. Corwin, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 337–342.
- [37] F. Seel, *Naturwissenschaften* **1943**, *31*, 504.
- [38] D. W. A. Sharp, N. Sheppard, *J. Chem. Soc.* **1957**, 674–679.
- [39] A. H. Gomes de Mesquita, C. H. MacGillavry, K. Eriks, *Acta Crystallogr.* **1965**, *18*, 437–443.
- [40] E. R. Blout, L. Stryer, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **1959**, *45*, 1591–1593.
- [41] a) B. Bosnich in *Fundamental Aspects and Recent Developments in Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism* (Hrsg.: F. Ciardelli, P. Salvadori), Heyden, London, **1973**, S. 254–265; b) M. Hatano, *Induced Circular Dichroism in Biopolymer-Dye Systems* (Hrsg.: S. Okamura), Springer, Berlin, **1986** (Advances in Polymer Science 77); c) S. Allenmark, *Chirality* **2003**, *15*, 409–422.
- [42] Nach P. Levi, *The Drowned and the Saved* (Übersetzer: R. Rosenthal), Simon and Schuster, New York, **1989**, S. 30.
- [43] V. de Alfaro in *La Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali dell'Università di Torino, Vol. I* (Hrsg.: C. S. Roero), Deputazione Subalpina di Storia Patria, Torino, **1999**.
- [44] Diese Charakterisierung könnte auf seinem Ruf beruhen, beim Einschüchtern von Studenten sehr kreativ gewesen zu sein: M. Jacoby, *Chem. Eng. News* **2008**, 88(33), 38–41.
- [45] P. Levi, *The Periodic Table* (Übersetzer: R. Rosenthal), Schocken Books, New York, **1984**.
- [46] J. Randerson, *The Guardian*, 21. Oktober **2006**.
- [47] M. Anissimov, *Primo Levi, Tragedy of an Optimist* (Übersetzer: S. Cox), The Overlook Press, Woodstock, NY, **1998**, S. 64.
- [48] I. Thompson, *Primo Levi: A Life*, Henry Holt, New York, **2002**, S. 100–103.
- [49] C. Angier, *The Double Bond: Primo Levi—A Biography*, Farrar, Straus and Giroux, New York, **2002**, S. 146–149.
- [50] Die Arbeit über Elektronenbeugung (*I Raggi Elettronici*) wurde irrtümlich für eine Arbeit über die Beugung von Röntgenstrahlen gehalten.^[48]
- [51] „Primo Levi's Holocaust vocabularies“: M. Belpoliti, R. S. C. Gordon in *The Cambridge Companion to Primo Levi* (Hrsg.: R. S. C. Gordon), Cambridge University Press, Cambridge, **2007**, S. 57–58.
- [52] Nach P. Levi, *The Black Hole of Auschwitz* (Hrsg.: M. Belpoliti, Übersetzer: S. Wood), Polity Press, Cambridge, Großbritannien, **2006**, S. 142–150.
- [53] Y. Bing, B. Kahr, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [54] P. Levi, *Ist das ein Mensch?* (übersetzt von H. Riedt), Fischer, Frankfurt, **1961**.