

#### 14. A. Byk: Zur Frage der totalen asymmetrischen Synthese.

(Eingegangen am 16. Dezember 1908.)

Im vorletzten Hefte der »Berichte« veröffentlichen die HHrn. Henle und Haakh<sup>1)</sup> eine Mitteilung obigen Titels. Sie meinen, daß bei den bisherigen Versuchen, totale oder primäre asymmetrische Synthesen durch zirkular-polarisiertes Licht zu bewirken, nicht darauf geachtet worden sei, »nur solche Reaktionen auszuwählen, welche überhaupt erst durch Licht ausgelöst werden.« Es scheint ihnen entgangen zu sein, daß ich früher<sup>2)</sup> diesen Punkt folgendermaßen ausdrücklich hervorgehoben habe: »Neben dieser qualitativen Forderung« (daß das benutzte Kraftfeld überhaupt asymmetrisch sei) »ist nun weiterhin noch eine solche von quantitativer Art zu stellen . . . . Es kommt also zunächst einmal darauf an, daß die absolute Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit durch den betreffenden Einfluß« (das Licht) »eine solche von merkbarer Größenordnung sei«. Wenn Henle und Haakh als Ausgangsmaterialien lichtempfindliche Substanzen mit asymmetrischem Kohlenstoffatom im inaktiven Gemisch der Wirkung des zirkularen Lichts ausgesetzt haben, so ist das nicht neu; vielmehr hat bereits Cotton<sup>3)</sup> (ebenfalls ohne Erfolg) versucht, die beiden Komponenten einer lichtempfindlichen Lösung von traubensaurem Kupferalkali durch zirkulares Licht ungleich stark anzugreifen.

Die Autoren meinen weiter, daß es überflüssig sei, zum Zwecke asymmetrischer chemischer Lichtwirkung das Licht, wie J. Meyer<sup>4)</sup> es tat, vor der elektromagnetischen Einwirkung linear zu polarisieren. Das dürfte zutreffen; die Kombination eines beliebigen natürlichen Lichtstrahls von bestimmter Fortpflanzungsrichtung mit einem Magnetfeld von bestimmter Richtung der Kraftlinien stellt wohl in der Tat vom reinen Symmetriestandpunkt<sup>5)</sup> aus ein auch in jedem Volumenelement asymmetrisches Feld dar. Daß aber in einem derartigen Felde asymmetrische Wirkungen eintreten, haben Henle und Haakh nicht zeigen können; vielmehr ist wegen des losen Zusammenhangs<sup>6)</sup> der beiden, in ihrer Kombination erst die Asymmetrie des Systems bedingenden Einflüsse (des Magnetfeldes und des Lichtstrahls) die Aussicht, auf diesem Wege zum Ziele zu kommen, nur eine sehr geringe. Hingegen konnte ich es wenigstens auf einem indirekten experi-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 4261 [1908].

<sup>2)</sup> Ztschr. f. physik. Chem. **49**, 649 [1904].

<sup>3)</sup> Ann. chim. phys. [7] **8**, 373 [1896].

<sup>4)</sup> Chem.-Ztg. **1904**, I, 41 (Referat).

<sup>5)</sup> Byk, l. c. 646.

<sup>6)</sup> Byk, l. c. 648.

mentellen Wege unter Berücksichtigung der tatsächlichen Verschiedenheit der Absorption von zirkularem Licht durch *d*- und *l*-weinsaures Kupferalkali mit Hilfe des photochemischen Absorptionsgesetzes in hohem Grade wahrscheinlich machen, daß zirkuläres Licht für sich allein (ohne Magnetfeld) die Komponenten einer Racemverbindung ungleich stark angreift<sup>1)</sup>. Die Aufgabe, sich zu vergewissern, daß sich die asymmetrischen Effekte des Lichts in Summa auf der ganzen Erdoberfläche und während längerer Zeiten nicht etwa kompensieren, habe ich für den Fall des zirkulären Lichts durch eine eingehende Berechnung der Effekte<sup>2)</sup> erledigen zu können geglaubt. Es scheint doch wohl nicht ausreichend, für die von Henle und Haakh betrachtete asymmetrische Kombination (Magnetfeld + natürliches Licht) diese komplizierte Frage mit dem Hinweis abzutun, »daß der Drehsinn des Lichts einzig durch die dem Magnetismus konformen Ampereschen Ströme bestimmt wird und von der Einfallrichtung des Strahles unabhängig ist, somit überall und immer gleich ist.« Eine solche Bruttobetrachtung ohne sorgfältige geometrische Durchführung mag sehr einfach sein; aber sie wird, insbesondere, wenn man bedenkt, wie leicht man sich über den Asymmetriecharakter von Magnetkraftfeldern täuschen kann<sup>3)</sup>, kaum jemandem die Überzeugung beibringen können, daß hier jeder Trugschluß ausgeschlossen ist. Um also ihre Auffassung über eine mögliche primäre Entstehung optisch-aktiver Substanz gegenüber der früher<sup>4)</sup> von mir vorgeschlagenen als gleichberechtigt hinstellen zu können, dürften die HHrn. Henle und Haakh also wohl noch nachzuweisen haben: 1. daß der asymmetrischen Kombination Magnetfeld + natürlicher Lichtstrahl bezüglich der asymmetrischen, photochemischen Wirkung der gleiche Grad von Wahrscheinlichkeit zukommt, wie er bezüglich derselben nach meinem wenigstens indirekten Nachweis dem zirkulären Licht zukommt; 2. daß bei deutlicher Herausarbeitung des asymmetrischen Charakters des Kraftfeldes Magnetfeld + natürlicher Lichtstrahl in der Tat ein Überschuß von Asymmetrie übrig bleibt, wenn man die Wirkungen über die einzelnen Punkte der Erdoberfläche und über längere Zeiten summiert.

<sup>1)</sup> l. c. 658.

<sup>2)</sup> l. c. 662—670.

<sup>3)</sup> Siehe J. Meyer, l. c.

<sup>4)</sup> l. c. 670.