vorhanden sein. Aus diesem Grunde spreche ich das Erythrin als Erythrolecanorsäure an:

Bekanntlich wird dieses Chromogen von anderer Seite, so in Beilstein's Handbuch, für den Diossellinsäureerythrinester erklärt:

Diese Erklärung könnte nur dann zutreffen, wenn das Erythrin aus seiner ätherischen Lösung nicht in die Kaliumbicarbonatlösung überginge, was, wie ich eben angeführt habe, nicht der Fall ist. Dabei möchte ich bemerken, dass die in dem Erythrin enthaltenen Hydroxylgruppen sich indifferent gegen die Kaliumbicarbonatlösung verhalten.

Auch das Pikroerythrin, das aus dem Erythrin durch Hydrolyse entsteht, würde nach meiner Auffassung der Sache nicht als Monoorsellinsäureerythritester anzusprechen sein, sondern als Erythroorsellinsäure, $\text{C}_4\text{H}_6(\text{OH})_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$; als solche vermag es

auch, 1 Mol. Kalilauge zu neutralisiren.

Feuerbach, den 3. December 1904.

731. A. Byk: Zur Frage der Spaltbarkeit von Racemverbindungen durch circular-polarisirtes Licht, ein Beitrag zur Primärentstehung optisch-activer Substanz.

[Kurze Mittheilung aus dem photochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin; vorgetr. in d. Sitzung vom 27. Juni 1904 vom Verfasser,] (Eingegangen am 10. December 1904.)

Es soll versucht werden, auf einem indirecten, aber experimentellen Wege nachzuweisen, dass es möglich ist, Racemverbindungen durch ein rein physikalisches Mittel, das circular-polarisirtes Licht, zu spalten. Es soll dann, unter Berücksichtigung dieser Möglichkeit, gezeigt werden, dass auf der vom Sonnenlicht bestrahlten Erdoberfläche die Bedingungen realisirt sind, unter denen primär-active Substanz bestimmten Vorzeichens im Ueberschuss entstehen kann; unter Primärentstehung sei eine solche aus inactivem Material, ohne Mitwirkung

bereits vorhandener, activer Körper oder lebender Organismen verstanden.

Durch die Untersuchungen von Pasteur und van t'Hoff ist aus der grossen Mannigfaltigkeit der Kohlenstoffverbindungen eine Klasse mit ganz eigenthümlichen Eigenschaften, die der optisch-activen Körper, hervorgehoben worden. Bekanntlich ist es nun im allgemeinen nicht möglich, optisch-active Verbindungen von bestimmtem Vorzeichen der Asymmetrie nach den gewöhnlichen Methoden der organischen Synthese herzustellen, sondern es entstehen dabei im allgemeinen stets beide Componenten in gleicher Menge. Da uns aber die Natur diese Körper in der grossen Mehrzahl der Fälle nur in einer Form liefert, und da gerade die physiologisch wichtigsten Verbindungen zu ihnen gehören, so ist die künstliche Herstellung einseitig asymmetrischer Verbindungen ein wichtiges Problem der biologischen Chemie geworden. Die Aufgabe zerfällt in zwei Theilaufgaben, eine ontogenetische und eine phylogenetische. Erstens erhebt sich das ontogenetische Problem: Wie kommt in der Einzelpflanze unter der Wirkung der bereits darin vorhandenen optisch-activen Körper die Bildung etwa der *d*-Glucose aus inactiver Kohlensäure zu Stande? Eine Antwort auf diese Frage, sowie eine Annäherung an die in der Natur obwaltenden Verhältnisse wollen die Versuche über »asymmetrische Synthese« von Cohen und Whiteley¹⁾, Kipping²⁾, E. Fischer³⁾ und Marckwald⁴⁾ geben. Zweitens kann man in phylogenetischer Hinsicht fragen: Wie kann in einer Welt, in der optisch-active Verbindungen noch nicht existiren, eine auch im ganzen asymmetrische Flora und Fauna entstehen? Die Berechtigung dieser Fragestellung wird auch von E. Fischer⁵⁾ und Landolt⁶⁾ anerkannt.

Man hat auf zweierlei Weise versucht die Entstehung der einseitigen Asymmetrie auf Grund experimenteller Thatsachen verständlich zu machen. Einmal hat man dabei an die bekannte Pasteur'sche Methode der spontanen Spaltung durch Krystallisation angeknüpft⁷⁾; doch stellt sich heraus, dass diese allenfalls eine Pseudoracemie der

¹⁾ Journ. chem. Soc. 1901, 1305.

²⁾ Proceed. of the Chem. Soc. 1900, 226.

³⁾ Zeitschr. für physiolog. Chem. 26, 87 [1898]; diese Berichte 30, 2575 [1903]. ⁴⁾ Diese Berichte 37, 349 [1904].

⁵⁾ Diese Berichte 27, 3232 [1894].

⁶⁾ Das optische Drehungsvermögen etc. 2. Auflage, Vieweg, Braunschweig 1898, 117.

⁷⁾ Die betreffende Controverse in der »Nature«, 58 und 59 [1898 u. 1899] ist übersichtlich zusammengestellt von Ulpiani und Condelli, Gaz. chim. ital. 30, I, 364 [1900].

genannten Flora und Fauna würde erklären können, wobei zu jeder Pflanzen- und Thier-Form ihr chemisches Spiegelbild existiren müsste, nicht aber die thatsächlich beobachtete einsinnige Asymmetrie. Andererseits sind, freilich vergebliche, Versuche gemacht worden, experimentell rein physikalische Einflüsse aufzufinden, die die Bildung oder Zerstörung einer activen Form begünstigen. Dahin gehören die Bemühungen zur Herstellung einseitig activer Substanzen im Magnetfelde¹⁾, im Magnetfelde und linear-polarisirten Licht²⁾ und drittens im circularen Licht³⁾.

Es lässt sich ableiten, dass die Versuche in circularem Licht von vornherein die günstigsten Aussichten bieten. Da sich aber auch in diesem Falle ein Ueberschuss einseitig activer Substanz polarimetrisch nicht hat nachweisen lassen, so wird principiell von einem solchen Nachweis abgesehen und die Aufgabe dahin präcisirt, einen indirecten experimentellen Nachweis für die gesuchte Erscheinung zu finden.

Zur Lösung dieser Frage wird von dem als dem günstigsten bekannten Falle, dem Versuch zur Spaltung von Racematen durch circular-polarisirtes Licht, ausgegangen und für diesen der indirecte Nachweis gesucht. Als Grundlage dient ein Experiment von Cotton⁴⁾, wonach *d*- und *l*-weinsaures Kupfer-Alkali einen verschiedenen Coefficienten der optischen Absorption für circulares Licht bestimmten Vorzeichens, etwa *d*-Licht, bereiten. Mit Hülfe des photochemischen Absorptionsgesetzes, d. h. des experimentell⁵⁾ bestätigten Zusammenhanges der Maxima der optischen Absorption und der photochemischen Empfindlichkeit, wird daraus gefolgert, dass auch die Beträge der Zersetzung dieser lichtempfindlichen Verbindungen im circularen Licht verschiedene sind. Weiter wird aus dem Ostwald'schen Satze von der unabhängigen optischen Absorption der Ionen in verdünnten Lösungen⁶⁾ der Schluss gezogen, dass diese verschiedene Empfindlichkeit auch noch in der inactiven Lösung des traubensauren Kupferalkalis fortbesteht. Sie muss daher zu einer allmählichen Activirung dieser Lösung bei der photochemischen Zersetzung durch circulares Licht führen. Die zu diesem Beweise erforderlichen, vom Verfasser ausgeführten Experimente bestehen 1. in der Ausdehnung des photochemischen Absorptionsgesetzes auf

¹⁾ Boyd, Inauguraldissertation, Heidelberg 1896.

²⁾ J. Meyer: Ueber asymmetrische Synthese; Vortr. geh. in der Schles. Ges. für Vaterl. Cultur, Naturw. Section; Referat Chem.-Ztg. 1904, I, 41.

³⁾ Cotton: Ann. d. Chim. et de Phys. [7] 8, 373 [1896].

⁴⁾ Cotton: a. a. O., 347.

⁵⁾ Eder: Sitzber. d. Wien. Akad. Math. Naturw., 90, 1097 [1885]; 92, 1346 [1885]; 94, 75 [1886].

⁶⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 9, 579 [1892].

circulares Licht, 2. in dem Nachweis dieses Gesetzes speciell für Fehling'sche Lösung und 3. in dem Nachweis der Existenz der Einzeltartrate in Lösungen von traubensaurem Kupferalkali.

Um dieses physikalisch-chemische Phänomen für die Auffassung des biologischen Falles verwerthen zu können, war nachzuweisen, dass circular polarisirtes Licht in geeigneter Form auf Erden auch entsteht. Das geschieht nach Jamin¹⁾ thatsächlich bei der Reflexion des linear-polarisirten Antheils des Himmelslichtes²⁾ an den Wasserflächen des Meeres. Die Drehung der Polarisationssebene des Lichtes durch den Erdmagnetismus³⁾ bewirkt, dass hierbei weder an einem Punkte der Erde noch auf der gesamten Erdoberfläche, noch auch während längerer Zeiträume gleiche Mengen der beiden Lichtformen entstehen. Wir haben also in der That bei dem biologisch-photochemischen Process des Pflanzenwachstums auf Erden eine dauernde Quelle einseitiger Asymmetrie.

Als experimentelle Nebenresultate, die weiter verfolgt werden sollen, ergaben sich aus den angestellten Versuchen 1. ein Vergleich der Lichtempfindlichkeit optisch-activer photographischer Präparate (Silbertartratpapier und mit Chlorophyll sensibilisirte Bromsilberplatten) im *d*- und *l*-circularen Licht, sowie einige allgemeine Versuche über die Abhängigkeit der Empfindlichkeits- und Absorptions-Spectren vom Polarisationszustande des benutzten Lichtes, 2. ein markantes Beispiel für das photochemische Absorptionsgesetz im Falle der Fehling'schen Lösung, 3. die Verfolgung der Dissociationsverhältnisse eines in Lösung existirenden Racemats (traubensaures Kupferalkali) bei wachsender Verdünnung und eine qualitative Farbenreaction auf den Unterschied entgegengesetzt optisch-activer Körper. (*l*-Fehling'sche Lösung ändert in geeigneter Concentration beim Vermischen mit *d*-Fehling'scher Lösung ihre Farbe in Folge der Entstehung von traubensaurem Salz).

Es sei hervorgehoben, dass der angegebene Nachweis der Spaltbarkeit von Racemverbindungen durch circular-polarisirtes Licht zwar ein indirecter, aber experimenteller ist. Die principielle Zulässigkeit der Lösung der hier vorliegenden phylogenetischen Frage nach der primären Entstehung der einseitig optisch-activen Flora und Fauna durch ein indirectes Experimentalverfahren erscheint um so mehr begründet, bei dem analogen ontogenetischen Problem⁴⁾ die Schwierigkeit ebenfalls zunächst durch ein indirectes Experimentalverfahren

¹⁾ Compt. rend. 31, 696.

²⁾ S. z. B. Arrhenius, kosmische Physik, 868. Leipzig, S. Hirzel 1903.

³⁾ Becquerel, Compt. rend. 108, 997.

⁴⁾ Siehe Seite 4697.

behalten wurde. Emil Fischer hat gezeigt, dass in der Zuckergruppe der Aufbau kohlenstoffreicher Zucker durch die Cyanhydrinreaction unter dem Einfluss der bereits vorhandenen Asymmetrie des Moleküls manchmal in asymmetrischem Sinne verläuft, und wenn es auch zunächst nicht gelungen ist, aus den neuen Producten durch Abspaltung des ursprünglichen asymmetrischen Restes ein neues asymmetrisches Molekül zu erzeugen, so ist doch diese Thatsache an sich schon als die principielle Lösung der Aufgabe anzusehen. »Durch diese Beobachtung«, sagt Emil Fischer¹⁾, »ist der scheinbare principielle Widerspruch zwischen der künstlichen und natürlichen Synthese der asymmetrischen Kohlenstoffverbindungen glücklich beseitigt.«

Eine ausführliche Mittheilung ist an anderem Orte²⁾ erschienen.

732. A. Werner und Ad. Grün:

Ueber Triamminkobaltsalze und einen neuen Fall von Hydratisomerie.

(Eingegangen am 3. December 1904.)

A. Werner hat früher³⁾, vom Dichloroäquotriamminkobaltchlorid, $\left[\text{Cl}_2 \text{Co} \begin{pmatrix} \text{OH}_2 \\ \text{NH}_3 \end{pmatrix}_3 \right] \text{Cl}$ (Dichrochlorid), ausgehend, zwei Salze der Chlorodiaquotriamminreihe, nämlich das Sulfat⁴⁾, $\left[\text{Cl} \cdot \text{Co} \begin{pmatrix} \text{OH}_2 \\ \text{NH}_3 \end{pmatrix}_3 \right] \text{SO}_4$, und das Chlorid⁵⁾, $\left[\text{Cl} \text{Co} \begin{pmatrix} \text{OH}_2 \\ \text{NH}_3 \end{pmatrix}_3 \right] \text{Cl}$, dargestellt. Diese Verbindungsreihe haben wir durch einige weitere Salze etwas genauer charakterisirt und sind dabei einem neuen Fall von Hydratisomerie begegnet, dessen Deutung auf Grund der inzwischen gesammelten Erfahrungen keine Schwierigkeiten mehr bietet. In der Reihe der Chlorodiaquotriamminkobaltsalze sind das Nitrat und das Bromid neu dargestellt worden, und zwar durch Einfiltriren frisch bereiteter Lösungen des Chlorids in stark abgekühlte Salpetersäure resp. Bromwasserstoffsäure. Beide Verbindungen bilden blauviolette, glänzende Krystalle, die in Wasser mit blauer Farbe löslich sind. Ihre Existenz in festem Zustande ist aber immer nur von kurzer

¹⁾ Zeitschr. für physiolog. Chem. 26, 87 [1898].

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 49, 641 [1904].

³⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 15, 143 [1897].

⁴⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 15, 158 [1897].

⁵⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 15, 159 [1897].