

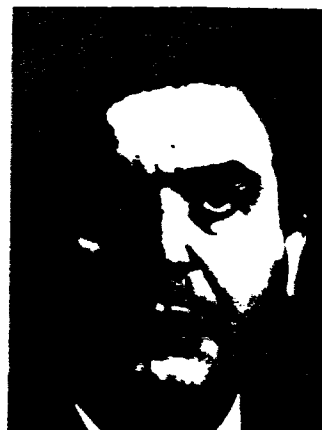
605

11-19

Wissenschaft und Menschheit

Urania-Verlag Leipzig/Jena/Berlin

Band 8 **1972**



Chemiker, Prof. Dr. phil., Dr. h. c., Dr. h. c., Direktor des Instituts für Industrielle Chemie an der Technischen Hochschule in Mailand, Ordentliches Mitglied der Akademie der Wissenschaften Italiens und Ausländisches Mitglied der Akademie der Wissenschaften der UdSSR.

Giulio Natta wurde 1903 geboren. 1924 beendete er seine Ausbildung am Polytechnischen Institut in Mailand, wo er als Assistent und später als Dozent tätig war. 1933 wurde er Professor, und seit 1938 ist der Autor Direktor des Instituts für Industrielle Chemie an der Technischen Hochschule in Mailand.

Professor Nattas Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der stereospezifischen Polymerisation sind weltbekannt. Mit dieser Methode, die von billigen Krackgasen des Erdöls ausging, erhielt er eine neue Klasse von Linearpolymeren, die bei der Herstellung von Plasten, Fasern, Folien und synthetischem Kautschuk breite Anwendung findet. Heute werden solche Polymere als »isotaktisch« und »syndiotaktisch« bezeichnet.

Die Untersuchungen des Autors auf dem Gebiet der asymmetrischen Synthese haben großen wissenschaftlichen Wert, weil sie den biologischen Prozessen ähneln.

Professor Natta ist Träger des Nobelpreises für Chemie (1963). 1961 wurde er mit der Goldenen Medaille des Präsidenten Italiens und 1969 mit der Goldenen Lomonossow-Medaille ausgezeichnet.

Chemiker, Professor, Leiter des Laboratoriums für Organische Chemie und Polymerenchemie im Institut für Industrielle Chemie an der Technischen Hochschule in Mailand.

Nach Abschluß seines Studiums an der Universität in Mailand, wo er 1952 den Doktorgrad der Chemie erhielt, schloß er sich der Forschungsgruppe der Technischen Hochschule in Mailand an.

Sein Interesse gilt der Stereochemie synthetischer Polymere. Professor Farinas größter Erfolg war die Synthese der ersten diisotaktischen und polytaktischen Polymere. Diese Polymere erschlossen der makromolekularen Chemie ein neues Gebiet, weil dadurch genau die wichtigsten Eigenschaften und Gesetzmäßigkeiten des Polymerisationsmechanismus vieler Monomere bestimmt werden konnten. Gemeinsam mit Professor Natta synthetisierte er die ersten optisch aktiven Polymere, die durch die asymmetrische Synthese hergestellt wurden. Einen bedeutenden Beitrag leistete er auch bei der Untersuchung organischer Moleküle mit hoher Symmetrie und bei chemischen Reaktionen in kristallinen Verbindungen.

Mario Farina widmet sich auch der Lehrtätigkeit. Mit Professor Natta verfaßte er das Buch »Stereochemie, dreidimensionale Moleküle«.

Giulio Natta / Mario Farina

Der Ursprung der optischen Aktivität

Die Untersuchungen der optischen Erscheinungen und ihr Zusammenhang mit der Molekülstruktur ist für die Chemie von fundamentaler Bedeutung. Die Wechselwirkung des Lichts (oder allgemeiner – der elektromagnetischen Schwingungen) mit der Materie dient als Schlüssel zum Eindringen in den Mikrokosmos. Eine der optischen Eigenschaften, die mit der Entwicklung der Chemie als Wissenschaft große Bedeutung gewann, ist die Drehung der Ebene des polarisierten Lichts.

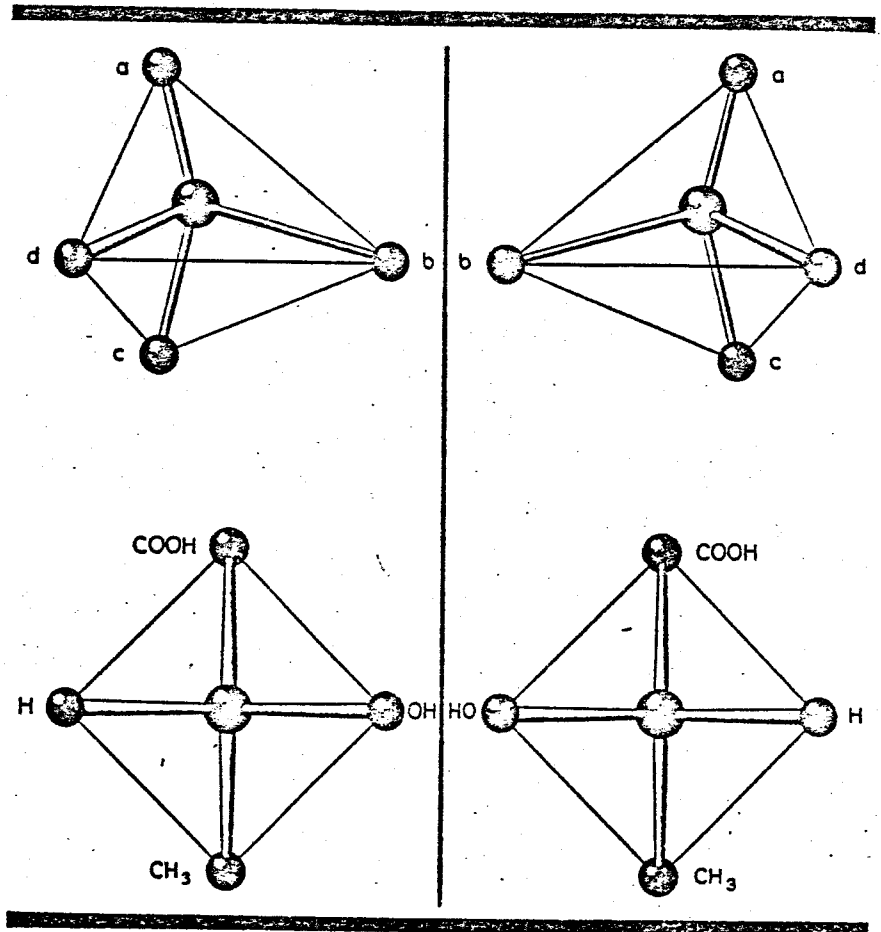
Nach der Wellentheorie wird das Licht als elektromagnetische Schwingung betrachtet, die sich gradlinig mit einer Geschwindigkeit von 300000 km/s ausbreitet. Die Schwingungen des elektrischen Feldes erfolgen senkrecht zur Strahlungsrichtung und zu den Schwingungen des magnetischen Feldes. Bei linear polarisiertem Licht, wie es mit Hilfe des Nicolschen Prismas erzeugt wird, ist die Schwingungsebene konstant. Das menschliche Auge vermag polarisiertes Licht nicht von gewöhnlichem zu unterscheiden; die Polarisation kann jedoch mit Hilfe eines zweiten Prismas sichtbar gemacht werden, das senkrecht zum ersten angeordnet ist und den Durchgang des Lichts verhindert, welches das erste Prisma passiert hat. Einige kristalline Stoffe, wie beispielsweise Quarz, können die Polarisationsebene um einen bestimmten Winkel drehen, der von der Dicke des Kristalls abhängt. Insbesondere drehen Quarzplättchen, die alle aus den gleichen Quarzkristallen gefertigt wurden, die Polarisationsebene nach rechts, während Plättchen aus anderen Quarzkristallen eine Linksdrehung bewirken. Diese Erscheinung wird optische Aktivität genannt, und Stoffe mit dieser Eigenschaft werden als optisch aktiv bezeichnet.

Eine gründliche morphologische Untersuchung der äußeren Form und der Struktur von Quarzkristallen zeigt, daß diese keine Symmetrieebene besitzen. Einige Kristallflächen sind nämlich so angeordnet, daß die Quarzkristalle nicht ihrer Symmetrieebene entsprechen, wie auch eine linke und rechte Hand nicht kongruent sind, sondern eine das Spiegelbild der anderen darstellt.

Die optische Aktivität ist eine bei kristallinen Stoffen weit verbreitete Erscheinung, aber sie verschwindet gewöhnlich beim Schmelzen oder Auflösen in Lösungsmitteln. Nur Stoffe pflanzlichen oder tierischen Ursprungs können auch in Lösung, im flüssigen und im gasförmigen Zustand optisch aktiv sein. Chemische Stoffe, die im Laboratorium synthetisiert werden, zeigen keine optische Aktivität, sofern man bei ihrer Synthese keine Hilfsstoffe benutzt, die aus lebenden Organismen stammen.

Die Untersuchungen von Pasteur, van't Hoff und die weitere Entwicklung

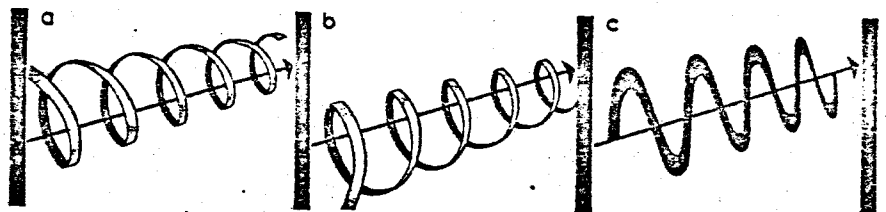
Abb. 1 Optische Antipoden. Die 4 Substituenten (H, CH₃, OH und COOH) der Milchsäure sind an den Ecken eines Tetraeders angeordnet und bilden ein asymmetrisches Molekül, zu dem zwei Antipoden existieren. Das negative (linke) und das positive (rechte) Enantiomer

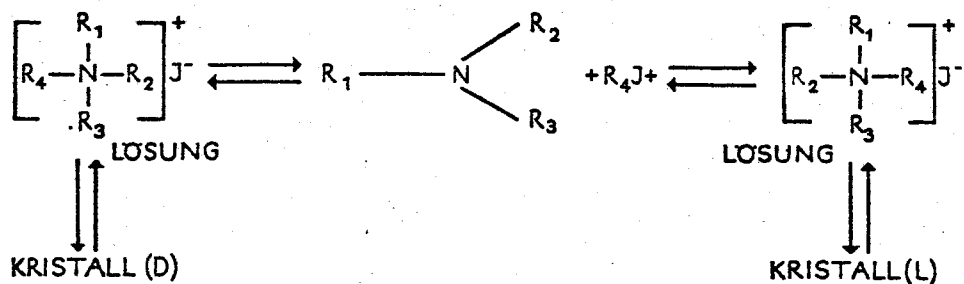


der Stereochemie bis in unsere Zeit führten zur Aufklärung der Besonderheiten in der Molekülstruktur, die mit dem Auftreten der optischen Aktivität einhergehen.

Die Grundbedingung für die optische Aktivität eines beliebigen Stoffes ist die gleiche wie beim Quarz, aber, auf Molekülebene übertragen, bedeutet dies, die Struktur des vorgegebenen Moleküls darf mit ihrem Spiegelbild nicht identisch sein. Diese Eigenschaft ist unmittelbar mit einem bestimmten Symmetrietyp verbunden, der in der Molekülstruktur vorliegt: Nur die Abwesenheit eines Zentrums, einer Symmetrieebene und von Spiegelachsen führt zur Existenz von Molekül-Antipoden oder *enantiomorphen* Molekülen, die sich wie die rechte und linke Hand voneinander unterscheiden. Solche Molekülstrukturen sind *asymmetrisch*. Die zweite Bedingung ist mit den Mengenverhältnissen der beiden Antipoden verbunden: Die Moleküle beider Typen, die rechten (D) und linken (L) Formen müssen in verschiedener Anzahl vorhanden sein. Weiterhin ist

Abb. 2 Komponenten des linear polarisierten Lichtes: Strahlung mit rechter zirkularer Polarisation (a), mit linker (b) und resultierender linear polarisierter Strahl (c). Intensität und Phase der zirkular polarisierten Strahlen sind gleich; bei unterschiedlicher Intensität wird keine lineare, sondern eine elliptische Polarisation beobachtet





notwendig, daß sich die Moleküle des einen Typs nicht schnell in Moleküle vom anderen Typ umwandeln können.

Ein großer Teil der optisch aktiven Stoffe enthält ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome. Nach der Definition von van't Hoff aus dem Jahre 1874 werden Kohlenstoffatome asymmetrisch genannt, wenn sie mit verschiedenen Substituenten verknüpft sind, die an den Ecken eines Tetraeders angeordnet sind, in dessen Zentrum sich das Kohlenstoffatom befindet. Folglich bildet ein Tetraeder vom Typ C_{abcd} eine asymmetrische Figur (Abb. 1).

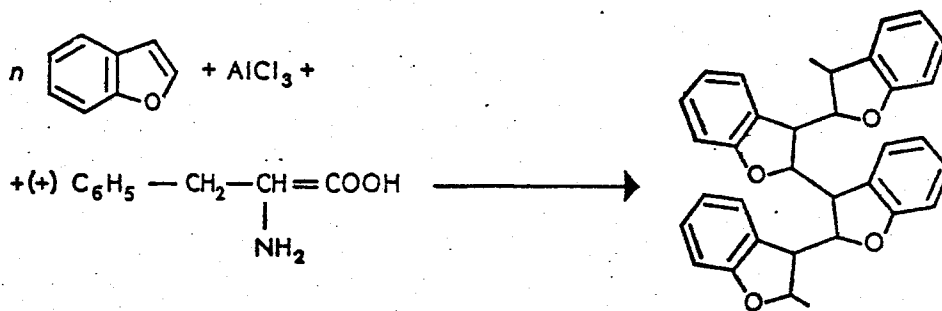
Stoffe mit asymmetrischer Struktur können im chemischen Labor nach üblichen Methoden synthetisiert werden. Sie entstehen dabei jedoch in der optisch inaktiven Form, d. h. in der Form, in der die Anzahl der D-Moleküle genau der Anzahl der L-Moleküle entspricht, weil unter Normalbedingungen die Bildung von D- und L-Molekülen gleichwahrscheinlich ist. Das Vorherrschen einer der beiden Formen kann nur durch Anwendung eines asymmetrischen Agens (D oder L) bei der Synthese erzielt werden. Diese Behauptung ist nichts anderes als eine Anwendung des Prinzips von Curie auf die Chemie: Wenn eine beliebige physikalische Erscheinung eine Asymmetrie besitzt, dann muß diese Asymmetrie schon in den Ursachen der Erscheinung vorhanden sein. Mit anderen Worten, symmetrische Ursachen lösen nur symmetrische Erscheinungen aus, und nur asymmetrische Faktoren können asymmetrische Effekte erzeugen.

Dieses Prinzip kann man gut am Beispiel »Hand und Handschuh« erläutern. Der rechte Handschuh entspricht der rechten Hand besser als der linken. Wenn eine Wechselwirkung vom Typ »Hand und Handschuh« bei irgendeinem Prozeß ein besonderes Moment darstellt, d. h. wenn die Hand als Schablone für die Herstellung von Handschuhen dient, so werden nach linken (L) Händen nur linke (L) Handschuhe gefertigt werden.

Bei Ausschluß besonderer Fälle (der absoluten asymmetrischen Synthese oder spontanen Kristallisation, auf die später eingegangen wird) ist die Synthese optisch aktiver Stoffe immer vom Vorhandensein anderer optisch

Abb. 3 Bildung von vierwertigen Ammoniumsalzen aus dreiwertigen Aminen und Alkyljodiden. Wenn die mit dem Stickstoff verbundenen Alkylgruppen R_1, R_2, R_3 und R_4 verschieden sind, dann erfolgt Enantiomorphie, die analog bei den Kohlenstoffverbindungen existiert. In dem von Havinga untersuchten Fall gehen die beiden Antipoden in Lösung leicht ineinander über, kristallisieren jedoch in optisch reiner Form. Aus einer racemischen Lösung kann die eine oder andere Antipode in Abhängigkeit von den Bedingungen kristallisieren

Abb. 4 Asymmetrische Polymerisation des Benzofurans. Unter der Einwirkung eines asymmetrischen Katalysators aus Aluminiumtrichlorid und einer optisch aktiven Aminosäure bildet Benzofuran ein Polymer mit merklicher Drehung



aktiver Stoffe abhängig, die als asymmetrische Faktoren wirksam werden. Auch diese Stoffe stammen von lebenden Organismen ab, wie wir schon erwähnten.

Die optische Aktivität ist also eng mit dem Leben verbunden. Kann man sagen, die optische Aktivität sei eine Folgeerscheinung des Lebens? Oder kann man andererseits vermuten, die optische Aktivität stelle eine Vorbedingung für das Leben dar? Welcher Ansicht sind hierzu die Wissenschaftler?

»Wir können von der Voraussetzung ausgehen, daß das Leben ohne asymmetrische Moleküle nicht existieren kann und niemals existieren konnte. Wie konnte dann solche Asymmetrie ohne den Einfluß des Lebens entstehen?« (Terentjew, Klabunowski)

»Ich versuche, durch Trennung der Antipoden eine These zu entwickeln, daß die optische Aktivität der aus Schlüssel-molekülen zusammengesetzten Organismen infolge einer inneren strukturellen Notwendigkeit entstanden ist.« (Wald)

»Wie ich erfuhr, betrachtet man die Erklärung der ursprünglichen asymmetrischen Synthese, welche die optische Aktivität chemischer Verbindungen der lebenden Materie hervorruft, noch immer als Problem. Ich war immer der Meinung, daß dieses Problem nicht existieren würde, wenn man von der Hypothese der äußerst geringen Wahrscheinlichkeit einer ursprünglichen Entstehung des Lebens ausginge.« (Frank)

Wir führten diese einander widersprechenden Äußerungen an, um zu zeigen, wie ungeklärt die Frage nach der Entstehung der optischen Aktivität noch ist. Zweifellos ist sie engstens mit der Entstehung des Lebens verbunden, doch sind viele Schlußfolgerungen voreingenommen und berücksichtigen oft nicht die Vielfalt der experimentellen Ergebnisse.

Wenn man jedoch die Tabus und mystischen Vorstellungen nicht beachtet, von denen diese Probleme umgeben sind, so wird man feststellen, welches Gebiet wissenschaftlicher Untersuchungen sich uns da erschließt: Nicht immer kann hier die gewohnte Experimentiertechnik, insbesondere die der chemischen Untersuchungsmethoden, angewendet werden, da eine adäquate experimentelle Überprüfung Schwierigkeiten bereitet: Die Erdrinde erstarrte vor ungefähr fünf Milliarden Jahren, und die ersten Lebensformen entstanden vor etwas weniger als einer Milliarde Jahren. Die Zeit, die zur Entwicklung der Prozesse notwendig war, ist mit der Zeit für unsere Versuche nicht vergleichbar, und zwar unabhängig davon, ob wir die Hypothese vom Ursprung der optischen Aktivität in der vorbiologischen Epoche anwenden, d. h. bis zur Entwicklung der lebenden Materie, oder an der biologischen Hypothese festhalten. Außerdem ist eine genaue experimentelle Untersuchung auf diesem Gebiet unmöglich, wenn man nicht aus der Versuchssphäre jeden beliebigen der zahlreichen um uns vorhandenen optisch aktiven Stoffe vollständig ausschließt.

Deshalb tragen die Untersuchungen der optischen Aktivität und die Überprüfung der oben angeführten, einander ausschließenden Hypothesen hauptsächlich Modellcharakter. Verschiedene Modelle wurden vorgeschlagen, und man versucht festzustellen, inwieweit sie akzeptabel sind. Im jetzigen Stadium der Untersuchungen ist es unmöglich, die Frage nach der Entstehung der optischen Aktivität auf der Erde fundiert zu beantworten. Man sucht nach Möglichkeiten, wahrscheinliche (vielleicht sogar praktisch auch nicht reale) Prozesse zu zeigen, wie die optische Aktivität in den einzelnen Evolutionsstadien entstand. Hypothesen werden gebraucht, aber man muß sich darüber klar werden, was ihr echter Gehalt ist und

Abb. 5 Kristallzelle des Perhydrotriphenylens. Es ist ein freier Raum zu sehen, der mit Einschlußverbindungen ausgefüllt werden kann

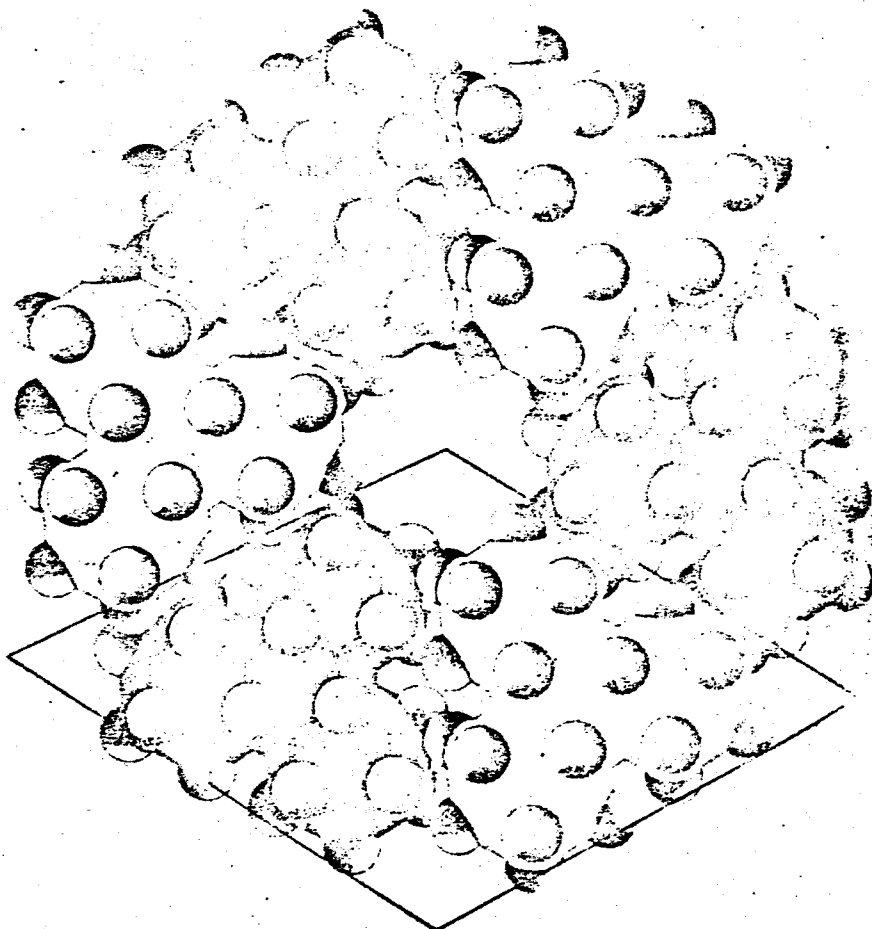


Abb. 6 Einschlußstrukturen: Perhydrotriphenylen-Butadien (links); Perhydrotriphenylen-Polybutadien (rechts)

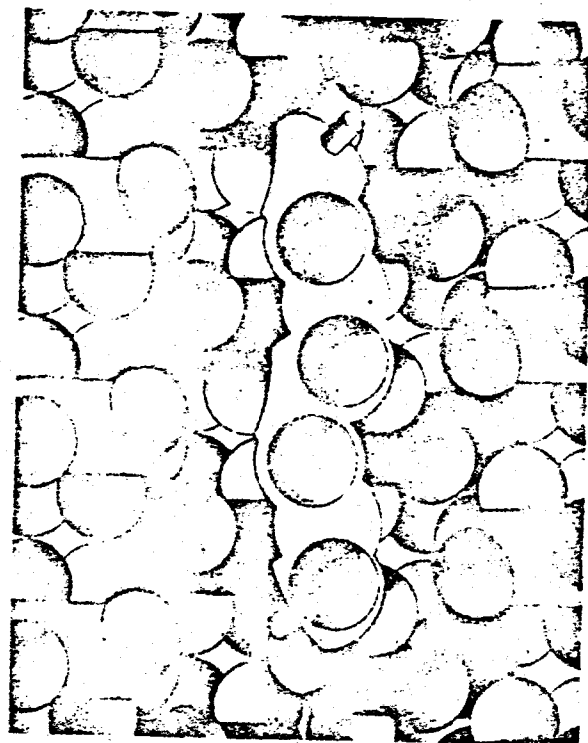
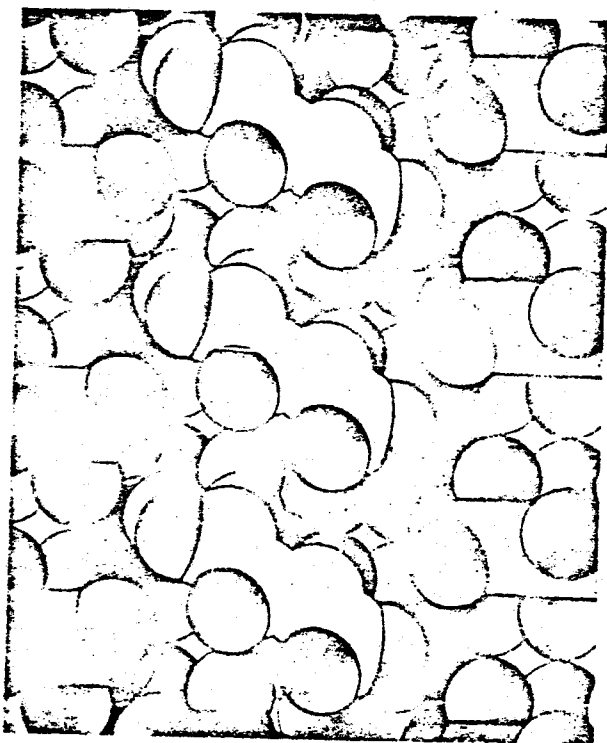
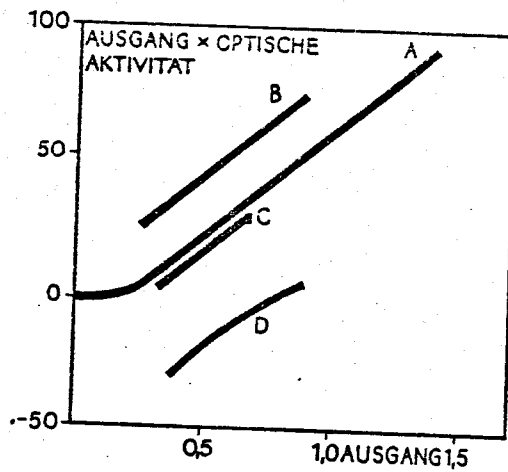


Abb. 7 Die Erscheinung der Autokatalyse bei der Polymerisation von Benzofuran. Zu Beginn des Prozesses ist die optische Aktivität der Polymere sehr niedrig und erreicht einen merklichen Wert erst nach der Bildung einer gewissen Polymermenge (Kurve A). Die Versuche, die in Gegenwart eines zuvor hergestellten Polymers (B, C, D) durchgeführt wurden, unterstützen die Hypothese des Einflusses des Polymers selbst auf die Polymerisation. Die Größe der optischen Aktivität des Polymers ist proportional dem Neigungswinkel der Kurven. Die Parallelität dieser Kurven zeigt folglich, daß in allen Fällen das gebildete Polymer dieselbe Drehgröße hat, unabhängig von der Drehrichtung des vordem hergestellten Polymers



wo sie in akademische Überlegungen oder in leere Polemik übergehen. Versuchen wir zusammenzustellen, welche Tatsachen zuverlässig sind, welche klugen Hypothesen aufgestellt wurden und welche experimentellen Angaben für diese oder jene Hypothese sprechen. Der Umstand, daß die lebende Materie aus optisch aktiven Molekülen besteht, ist verbunden mit dem komplizierten Aufbau dieser Moleküle und dem der Natur eigenen Kriterium der Ökonomie. Je komplizierter die Molekülbildung wird, um so wahrscheinlicher ist deren Asymmetrie. Übrigens hat die Untersuchung solcher natürlicher Makromoleküle, wie der Polysaccharide, Proteine und Nukleinsäuren, gezeigt, daß sich aus der strukturellen Regelmäßigkeit dieser Moleküle unbedingt auch ein bestimmter stereochemischer Aufbau ergibt.

Wenn Zellulose aus zufällig verknüpften Gliedern der D- β -Glukose und L- β -Glukose bestünde, so besäße sie wahrscheinlich keine der Eigenschaften, die sie zu einem Grundbestandteil der Pflanzen machte. Die strukturellen Anforderungen führen dazu, daß lebende Organismen einen auch in stereochemischer Hinsicht genau angeordneten Molekülaufbau haben müssen.

Dann taucht aber folgende Frage auf: Warum existieren nicht zwei Zellulosearten, stereochemisch reine Formen aus entsprechender D- β -Glukose und L- β -Glukose? Oder zwei Proteintypen, eine aus D-Aminosäure und die andere aus L-Aminosäure. Dies würde zwei Synthesewege erfordern: Beispielsweise müßten zwei DNS-Typen existieren (die eine aus der rechten Desoxyribose, die andere aus der linken), um zwei enantiomorphe Proteine herzustellen. Metabolische Prozesse (Stoffaustauschprozesse) würden außergewöhnlich kompliziert sein: Was würde der Organismus mit einem bestimmten Vorzeichen (oder sein Teil mit einem bestimmten Vorzeichen) mit dem Substrat machen, das für seinen enantiomorphen Organismus vorgesehen ist? Wirkungen und Reaktion würden sich auf allen Ebenen, der molekularen, zellularen usw., verdoppeln. Dies ist aber nicht der Fall, wenigstens nicht in höheren Organismen. Die Natur hat ihre Aufgaben zugunsten der Effektivität vereinfacht. Wie aber geschah dies?

Nichtbiologische Hypothesen

Die Hypothesen vom Ursprung der optischen Aktivität sind unterschiedlich kompliziert, und man kann sie schwer in ein einfaches und logisch aufgebautes Gesamtbild einordnen.

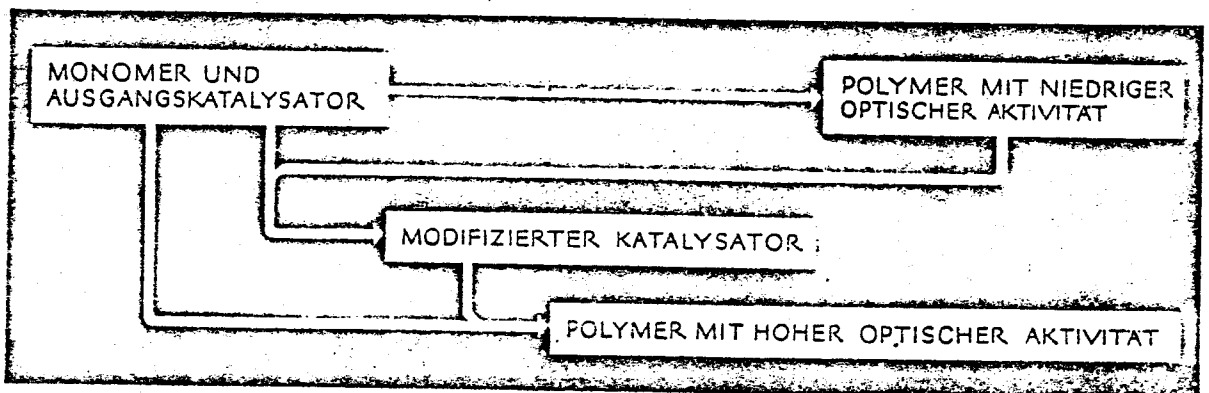
Unserer Ansicht nach muß man von folgender Frage ausgehen: Gibt es eine innere Asymmetrie im Universum, und wirkt sie sich in molekularer Ebene aus?

Die Untersuchung der Symmetrie physikalischer Erscheinungen zeigte, daß z. B. das Gravitationsfeld völlig symmetrisch ist und folglich keine asymmetrischen Effekte hervorrufen kann. Das gleiche gilt auch für das Magnetfeld.

Eine der möglichen Ursachen kann in der Zirkularpolarisation des Lichts bestehen. Wenn man linear polarisiertes Licht als Resultierende zweier Lichtstrahlen betrachten kann, die dieselbe Intensität und Phase haben, jedoch entgegengesetzt – rechts und links – zirkular polarisiert sind, so beschreiben die elektrischen und magnetischen Vektoren des zirkular polarisierten Lichts im Raum Spiralen. Solches Licht kann mit Glimmerplatten erzeugt werden, die einen Gangunterschied von einem Viertel Wellenlänge aufweisen. Die Besonderheiten der Symmetrie und Energie einer solchen Strahlung lassen eine effektive Einwirkung auf die Moleküle zu. Bei einer photochemischen Reaktion (durch Licht initiiert) mit einem geeigneten inaktiven Stoff kann in Gegenwart zirkular polarisierten Lichts entsprechender Wellenlänge eine gewisse optische Aktivität hervorgerufen werden. Dies hat der amerikanische Forscher Kuhn 1930 erstmalig beobachtet. Danach wurde der Sachverhalt durch Arbeiten anderer Wissenschaftler bestätigt. Der Prozeß wird häufig als absolute asymmetrische Synthese bezeichnet. Damit soll unterstrichen werden, daß zur Herstellung einer Asymmetrie der Endreaktionsprodukte nur physikalische Agentien (polarisiertes Licht) verwendet wurde, d. h. keine asymmetrischen Verbindungen.

Das Interesse an solchen Experimenten ist um so größer, als gestreutes und reflektiertes Sonnenlicht unter bestimmten Bedingungen elliptisch polarisiert wird; nach einigen relativ weit zurückliegenden wissenschaftlichen Angaben besteht dann im Sonnenlicht ein geringes Übergewicht der rechten Komponente über die linke, wodurch auch die elliptische Polarisation hervorgerufen wird. Bevor wir jedoch auf die Hypothese vom Zusammenhang dieser Erscheinung mit der Herkunft der optischen Aktivität eingehen, muß betont werden, daß die elliptische Polarisation

Abb. 8 Vorgeschlagenes Schema der Polymereinwirkung auf die asymmetrische Polymerisation. Während der Zeit, in welcher der Ausgangskatalysator die unmittelbare Fähigkeit zur asymmetrischen Induktion hat, kann der durch das entstandene Polymer modifizierte Katalysator eine starke Asymmetrie hervorrufen



naturbedingt ist; sie wird nicht durch Asymmetrie der reflektierenden Oberflächen hervorgerufen, die infolge der allseitigen Ausbreitung des Lebens entstanden ist. Folglich gibt es optisch aktive Stoffe sowohl im Wasser als auch auf dem Festland.

Lee und Yang entdeckten die fundamentale Asymmetrie bei schwacher Wechselwirkung der Teilchen. Hier erwies sich das Prinzip der Erhaltung der Paarigkeit (eines der grundlegenden Postulate der Physik) als ungültig. Es wurde festgestellt, daß unter bestimmten Bedingungen die β -Strahlung (z. B. Strahlung P-32) ebenso wie die durch sie hervorgerufene Bremsstrahlung polarisiert sind. Die Größe der zirkularen Polarisation hängt jedoch von der Energie der Bremsstrahlung ab, und man konnte zeigen, daß die Strahlung in dem zur Anregung chemischer Reaktionen benötigten Energiebereich sehr schwach elliptisch ist und praktisch vernachlässigt werden kann. Bisher sind Versuche, die unter Einwirkung solcher Strahlen zu einer asymmetrischen Synthese führen sollten, ergebnislos verlaufen.

Bevor wir die anderen Hypothesen behandeln, soll geklärt werden, ob außerhalb der biologischen Welt weitere Möglichkeiten einer fundamentalen Asymmetrie chemischer Prozesse existieren. Die Ansichten zu dieser Frage sind sehr widersprüchlich. So wird behauptet, in der Natur komme der Rechtsquarz häufiger vor als der Linksquarz, aber die Größe dieser Differenz ist sehr unsicher. Überraschende Ergebnisse erhielt man bei der Untersuchung einiger Komplexsalze, beispielsweise des Kaliumsalzes der Siliziumwolframsäure $K_4(SiW_{12}O_{40}) \cdot 18H_2O$ und deren isomorpher Form, die aus wäßriger Lösung asymmetrisch kristallisieren. Von den beiden möglichen Formen kristallisiert (ohne Impfkristalle) immer nur die rechte. Ist dies der sensationelle Beweis für die natürliche Asymmetrie, oder ist dieses Resultat auf ungenügende Reinheit zurückzuführen?

Der Holländer Havinga hat eine ähnliche Erscheinung sorgfältig und kritisch untersucht. Von den tetrasubstituierten enantiomorphen Ammoniumsalzen kristallisiert gut das in Lösung optisch inaktive Methylphenylammoniumjodid in Form rechter und linker enantiomorpher Kristalle (Abb. 3). Beide Antipoden sind im festen Zustand stabil, in Lösung aber nicht. Vielmehr wird in Lösung eine schnelle Umkehr der Konfiguration beobachtet. In einer Versuchsserie mit diesem Salz, bei der es längere Zeit in zugeschmolzenen Ampullen kristallisierte, überwog nach der Kristallisation die D(+)-Form. Eine weitere Reihe von Proben war optisch inaktiv, und kein einziges Versuchsmuster hatte die D(-)-Konfiguration. Dem oberflächlichen Forscher würden diese Beobachtungen ausreichen, um Schlußfolgerungen zu ziehen. Als jedoch die Versuche sorgfältiger wiederholt wurden, ergaben sich ganz andere Resultate: Die Anzahl der positiven Fälle glich sich der Anzahl der negativen an. Obwohl die Anzahl dieser Beobachtungen für eine statistische Auswertung nicht ausreicht (sieben Fälle), zog Havinga eindeutige Schlußfolgerungen. In diesem Fall wird tatsächlich eine spontane asymmetrische Kristallisation beobachtet, die eine Möglichkeit zur Herstellung optisch aktiver Stoffe aus inaktiven Materialien im abgeschlossenen System ohne äußere Einwirkung darstellt.

Die dargelegten Tatsachen führen zur Alternativhypothese vom Ursprung der optischen Aktivität, nämlich zur Hypothese von der zufälligen (einmaligen oder äußerst seltenen) Entstehung. Bekanntlich gelten die Gesetze der allgemeinen Statistik nur für eine große Anzahl von Beobachtungen. Ist die Anzahl begrenzt, so kann die Streuung im Verhältnis zum Mittel-

wert einen beträchtlichen Wert erreichen. Bei den Proben, die gewöhnlich für chemische Untersuchungen benutzt werden, sind die Erscheinungen statistisch ausgeglichen (ein Milligramm eines Stoffes enthält mehrere Milliarden Moleküle), und das Übergewicht einzelner Moleküle oder sogar einiger tausend Moleküle mit einem Kennzeichen ruft unter normalen Bedingungen keine merkliche Verschiebung des Gleichgewichts hervor. Wenn jedoch die Größe des Systems stark verkleinert wird und die Reaktion nur an einem Molekül erfolgt, kann das Endprodukt nur rechts oder links sein. Setzt man voraus, daß eine solche Reaktion äußerst selten ist und daß das Reaktionsprodukt schnell eine Reihe asymmetrischer Reaktionen an anderen Molekülen hervorruft oder wie ein Autokatalysator wirkt (Bildung ähnlicher Moleküle), dann kann man sich eine wesentliche Asymmetriebildung an bestimmten Molekülen vorstellen. Dies kann eine asymmetrische Kristallisation mit anschließender asymmetrischer Reaktion an der Kristalloberfläche sein, wie sie schon von Havinga beschrieben wurde.

Die asymmetrische Synthese an Quarzkristallen, doch mit weniger sichtbarer Ausbeute, wurde von verschiedenen Autoren beschrieben. Übrigens kommt Quarz ja in der Natur in zwei optisch aktiven Formen vor. Liegt zufällig nur der rechte reaktionsfähige Quarzkristall vor, so kann eine Kette asymmetrischer Reaktionen ohne Bildung der entsprechenden Antipoden ausgelöst werden.

Welcher Hypothese, der fundamentalen Asymmetrie oder der zufälligen Reaktion, soll man den Vorzug geben? Um darauf zu antworten, müssen die angenommenen Ausgangsursachen der Asymmetrie gründlich studiert werden, oder es muß die Möglichkeit bestehen, eine bedeutende Anzahl optisch aktiver Stoffe zu untersuchen, die auf anderen Planeten entstehen. Wir nehmen an, daß sich Lebensformen analog denen auf der Erde (wenigstens in molekularer Ebene) auf die verschiedenen Sternsysteme erstrecken.

Biologische Hypothesen

Wald und andere Fachleute sprechen den dargelegten Hypothesen jeglichen Wert ab. Ihrer Meinung nach haben die nichtorganischen oder besser die nichtbiologischen Quellen der optischen Aktivität alle denselben Mangel: Äußerst spezifische Bedingungen des Reaktionsverlaufes, begrenzt durch das Gebiet der Einwirkung, niedrige Effektivität und eine fast absolute Tendenz zur Bildung einer nur lokalen und zeitweiligen Asymmetrie.

In diesem Fall muß man sich für eine der beiden Hypothesen entscheiden. Erstens: Die optische Aktivität ist ein für das Leben notwendiger Faktor. Zweitens: Sie ist eine Folgeerscheinung des Lebens. Die meisten Argumente zugunsten der zweiten biologischen Hypothese sind bereits erwähnt worden. Sie betreffen die Kompliziertheit und Regelmäßigkeit der Strukturen, die bei den biologischen Molekülen beobachtet werden. Diese Überlegungen beruhen jedoch nicht auf den Kriterien der Asymmetrie im engeren Sinne dieses Begriffes. Wie die rechte oder die linke Asymmetrie zum betreffenden Zeitpunkt entsteht, ist noch ungeklärt. Die Auswahl erfolgt entweder durch einen einmaligen Entstehungsakt (damit kehren wir zur im letzten Abschnitt dargelegten Hypothese zurück, die zur Ebene der einfachsten Organismen führt), oder es fand ein evolutionärer Kampf

zwischen zwei sich streitenden Seiten statt. Die Form, die zufällig oder durch äußere Einwirkung (polarisiertes Licht) überlebte, besetzte danach die Erde. Unter diesen Bedingungen ist die Wahrscheinlichkeit, daß erneut eine enantiomorphe Form entstehen und sich entwickeln kann, absolut gering.

Moleküle, die den Organismus aufbauen, gehen untereinander zahlreiche komplizierte Bindungen ein. Die Nukleinsäuren z. B. haben eine rechte Asymmetrie, und dies bestimmt die Synthese der linken Proteine. Diese werden von Enzymen hydrolysiert, die linke Aminosäuren enthalten. Andererseits enthält das Koenzym ATP, das der Energieüberträger der meisten biologischen Reaktionen ist, rechten Zucker als Ausgangselement der DNS. So werden die Ursachen für die Entstehung von Systemen erklärt, die sich ausschließlich selbst regulieren und ähnlich in den höheren Organismen vorkommen. Außerdem erfordern Ernährungs- und Aufnahme-probleme, daß diese Übereinstimmung auch zwischen den verschiedenen Organismen existiert.

Als experimentelle Bestätigung dieser These wird die Tatsache angeführt, daß einige Mikroorganismen, die in der phylogenetischen Skala sehr weit unten angeordnet sind (d. h. die einfachsten Mikroorganismen, die auf dem niedrigsten Entwicklungsstand stehen), immer noch rechte Aminosäuren enthalten. Bei den höheren Organismen gibt es Fälle (z. B. das Vorhandensein eines spezifischen Enzyms), die noch heute nachweisbare Spuren dieses Ausgangskampfes zeigen.

Weiterhin entsteht die Frage, ob der optischen Aktivität von Anfang an eine maximale Bedeutung zukam; dies träfe zu, wenn sie eine Lebensbedingung wäre. Oder entwickelte sie sich allmählich, um erst nach mehreren Prozessen ihre jetzige einzigartige Reinheit zu erreichen? In diesem Falle müßte sie eine Folgeerscheinung des Lebens sein. Wenn man im molekularen oder biologischen Plan von der Hypothese eines einmaligen Falles (z. B. asymmetrische Synthese mit höchstmöglicher Effektivität) oder von der Bildung einer gleichartigen Molekülgruppe ausgeht, die wenigstens zur Nachbildung in primitiver Form fähig ist, oder annimmt, daß aus diesem einmaligen Fall auf beliebige Weise alle Formen des Lebens hervorgegangen sind, so wäre das erstere möglich, aber nicht notwendig.

Im entgegengesetzten Fall muß man sich vorstellen, daß nicht nur biochemische, sondern auch chemische evolutionäre Prozesse stattfanden. Hier ist die autokatalytische Synthese zu nennen, bei der das End- oder Zwischenprodukt als Katalysator desselben Prozesses dient. Mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung kann gezeigt werden, daß solche Prozesse nach einer ausreichenden Anzahl von Stadien oder Generationen zu reinen stereochemischen Typen führen.

Einige experimentelle Daten

Wie der Leser schon bemerkt hat, kann bis jetzt nichts endgültiges zur behandelten Frage gesagt werden. Die Ergebnisse der Experimente waren oft zweifelhaft, und kein Versuch zeigte definitiv: Es existiert wirklich kein Experiment, das die entgegengesetzte Hypothese widerlegt. Vor endgültigen Schlußfolgerungen müssen unbedingt die neuen experimentellen Daten ausgewertet werden, was aber noch viel Zeit erfordern kann. Hier kommen wir nur weiter, wenn wir uns den Mechanismus der asym-

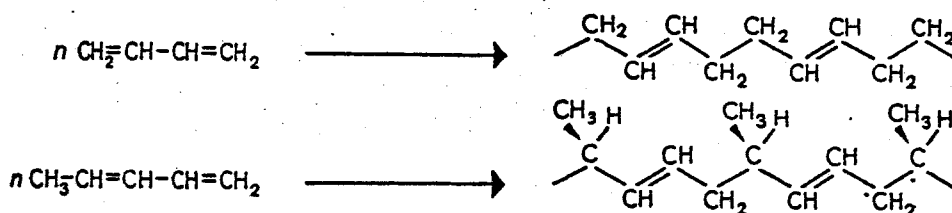
metrischen Induktion vom rein chemischen Typ vorstellen. Wir führen einige Daten an, die bei Untersuchungen zur stereospezifischen Polymerisation erhalten wurden, die wir in den letzten Jahren in unserem Labor durchführten.

Unter den stereospezifischen Polymeren gibt es solche, die in der optisch aktiven Form aus inaktiven Monomeren entstehen. Obwohl sich der Herstellungsprozeß dieser Polymere in den einzelnen Fällen auch vollständig in der chemischen Synthese unterscheidet, beruht er auf ein und demselben Prinzip, nämlich der Anwendung eines optisch aktiven Katalysators. Ausgehend von der Analogie zwischen der Hand und dem Handschuh, ist anzunehmen, daß das Wachstum einer Polymerkette (rechte oder linke) bevorzugt erfolgt. So wurde bei der asymmetrischen Polymerisation des Benzofurans gezeigt, daß der Katalysator (Komplexverbindung aus Aluminiumchlorid und einer optisch aktiven Aminosäure, dem Phenylalanin) in jeder Polymerisationsphase als Matrize wirkt. Ständig erfolgt die Anlagerung eines neuen Monomers in derselben Konfiguration (Abb. 4).

Bis jetzt stimmt alles mit den allgemeinen Prinzipien überein. Allerdings ist die Durchführung einer mehrfachen (mehrere hundert Mal) asymmetrischen Synthese am selben Molekül eine neue, nicht zu unterschätzende Tatsache. Bei einigen, unter besonderen Bedingungen durchgeführten Versuchen wurde eine überraschende Erscheinung beobachtet: Die optische Aktivität stieg vom Nullpunkt auf 80 Grad und nahm dann allmählich wieder ab. Wie ist das Anwachsen der Aktivität zu erklären? Wir besannen uns auf die Hypothese vom autokatalytischen asymmetrischen Prozeß. Das Polymere mit geringer Aktivität wirkt auf die Reaktionssymmetrie, indem es die Selektivität bis zur Erreichung einer maximalen Aktivität verstärkt.

War eine solche Erklärung möglich, dann mußte man an das Experiment mit äußerster Vorsicht herangehen. Wir bereiteten drei Polymerarten (rechts, links und neutral) vor, einen nichtasymmetrischen Katalysator und gleichzeitig noch einen Katalysator, der ein rechtes Polymer bilden konnte. Dann begannen wir mit reproduzierbaren Untersuchungen, bei denen wir in Gegenwart eines Katalysators eine bestimmte vorher erzeugte Menge eines Polymers polymerisieren ließen. Der optisch inaktive Katalysator erbrachte kein überraschendes Ergebnis: Das Endprodukt war inaktiv, und das zugefügte Polymer zeigte keine sichtbare Einwirkung. Aber bei Versuchen mit dem asymmetrischen Katalysator beobachteten wir eine neue Tatsache (Abb. 7). In allen drei Fällen (bei Zugabe des rechten, linken und neutralen Polymers, entsprechend Kurve B, D und C) wurde das rechte Polymer sofort in maximaler stereochemischer Reinheit erhalten. Das Vorzeichen dieses Polymers bestimmte ausschließlich der asymmetrische Katalysator, der Drehwinkel dagegen wurde zweifellos von zugefügten Polymeren, unabhängig vom Vorzeichen, beeinflußt. Bei den unter gleichen Bedingungen, aber ohne Zugabe eines Polymers

Abb. 9 Polymerisationsschema. Die Struktur eines 1,4-Transpolymers. Die asymmetrische Synthese wurde mit Pentadien durchgeführt; das entsprechende Polymer enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom in jedem Monomereglied



(Kurve A) durchgeführten Kontrollmessungen, erreichte die optische Aktivität nur dann einen maximalen Wert, wenn im Reaktionsverlauf eine bestimmte Polymermenge entstand, die ungefähr der Einwaage der zugefügten Polymere entsprach, die sich von Anfang an in den anderen Proben befand.

Das allgemeine Bild der beschriebenen Erscheinungen unterstreicht scheinbar die Theorie von der Autokatalyse des Polymers (z. B. durch teilweise Veränderung der Katalysatorstruktur). Dennoch ist eine solche asymmetrische Autokatalyse nicht im direkten, sondern im indirekten Sinne zu verstehen, weil sie nicht vom Vorzeichen des zugefügten Polymers abhängt, sondern nur die Fähigkeit des Katalysators zur asymmetrischen Induktion (Abb. 8) verstärkt.

Das zweite Beispiel der asymmetrischen Polymerisation gestattet es, andere nicht weniger interessante Aspekte zu beleuchten. Hier wird eine asymmetrische Polymerisation erörtert; sie wurde durch Einwirkung von Gammastrahlen auf ein Monomer erreicht, das im asymmetrischen Kristall enthalten war.

Bekanntlich haben einige Stoffe die Eigenschaft, in ihre Kristallstruktur andere Moleküle einzubauen, wobei sie »Einschlußverbindungen« oder Kanalkomplexe bilden. Zu diesen Stoffen zählt ein Stereoisomer des Perhydrotriphenylens, ein polyzyklischer Kohlenwasserstoff, der in hexagonaler Form kristallisiert. Seine Moleküle sind im Kristall so angeordnet, daß sie Kanäle bilden, die mit anderen Molekülen entsprechender Struktur ausgefüllt werden können (verhältnismäßig schmale und lange), insbesondere lineare Makromoleküle vom Typ Polyäthylen.

Wenn der Kanalkomplex des Perhydrotriphenylens mit entsprechenden Monomeren der Gammastrahlung Co-60 ausgesetzt wird, polymerisiert die eingeschlossene Verbindung stereospezifisch (Abb. 5). Das Perhydrotriphenylen hatte eine asymmetrische Struktur, und seine Antipoden waren vor kurzem getrennt worden. Nun prüften wir die Möglichkeit einer asymmetrischen Synthese in Gegenwart eines optisch aktiven Stoffes. Das Ergebnis entsprach den Erwartungen: Das Polymer besaß optische Aktivität. In diesem Fall fehlten asymmetrische Katalysatoren, welche die Reaktion hätten in eine entsprechende Richtung lenken können; sehr wahrscheinlich hing die asymmetrische Polymerisation hier mit der spezifischen Kanalform zusammen. Die Polymerisation wurde durch Gammastrahlung initiiert, die tatsächlich wegen ihrer zerstörenden Wirkung auf alles Lebende und ihrer initiiierenden Wirkung auf chemische Reaktionen bekannt ist.

Was kann man zu den Versuchen sagen, die, verglichen mit den oben betrachteten Hypothesen, eher deren Gegenteil behaupten? Tatsächlich weist die asymmetrische Polymerisation in Kanalkomplexen auf eine Möglichkeit zur analogen Synthese in Tonen und anderen Silikaten hin, diese können die reagierenden Moleküle einschließen oder absorbieren (immer unter der Bedingung, daß im System wenigstens eine zufällige Asymmetrie vorhanden ist). Die autokatalytische Polymerisation des Benzofurans ähnelt mehr den biologischen Prozessen und sieht eher wie eine »lebende« Polymerisation aus (Anwachsen, Erreichung eines Maximums und Abfall der optischen Aktivität). Jedoch muß der vollständig abstrakte Charakter dieser Modelle berücksichtigt werden, den die Kohlenwasserstoffe oder auf jeden Fall die sehr einfachen Verbindungen tragen.

Nach unseren Vorstellungen müßten derlei Untersuchungen schneller Hinweise erbringen, an welchen Punkten der Makromolekülforschung

Aufmerksamkeit und Anstrengungen zu konzentrieren sind. Bekanntlich besteht die lebende Materie zumeist aus Verbindungen mit großem Molekulargewicht. Einige Eigenschaften der synthetischen Polymere, wie Autokatalyse, Vervollkommnung der Molekülstruktur als Bedingungen für die Entstehung komplizierterer Aggregate, berühren die Grenzen der Lebensprozesse. Andererseits kann man mit theoretischen Überlegungen zeigen, daß die asymmetrische Synthese leichter verläuft und optisch reinere Produkte eben dann erzeugt, wenn sie mit Polymerisationsprozessen einhergeht.

Obwohl unsere Untersuchungen einen Schritt vorwärts bedeuten, sind wir von der Lösung des Problems noch weit entfernt.