

2.—Sur les ampoules. On mélange bien le contenu de 5 ampoules de 1 cm³ et on en prélève 2 cm³ avec une pipette de précision. On les introduit dans un appareil volumétrique spécial (Appareil Gottlieb - Röse) avec 16 cm³ d'eau. On ajoute 3 gouttes d'indicateur phénolphthaléine et quelques gouttes de NaOH jusqu'à neutralisation complète et de plus 0,4 cm³ de NaOH à 20%. Le reste se fait comme ci-dessus.

3.—Sur les sels de quinine. On introduit 2.5 gr. de sel de quinine dans une fiole volumétrique de 125 cm³ avec 100 cm³ d'eau chaude de 40°-45°, on agite jusqu'à dissolution complète sur bain-marie maintenu à la température de +50°. (S'il s'agit d'un sel de sulfate de quinine nous le transformons en bisulfate et s'il s'agit de valérianate de quinine, l'eau qu'il faut ajouter pour la dissolution doit être à une température d'au moins +65° et il faut avoir soin de maintenir la température du bain-marie à cette température de +65°). Après refroidissement on complète jusqu'au trait. Le reste se fait comme ci-dessus.

Par la méthode que nous proposons, la différence de quinine de chaque dragée ou comprimé d'une contenance en sel de 0.2 gr. est de 0.0001-0.001; en plus, pour chaque ampoule de 1 cm³ de 0.25, 0.40, 0.50 gr. de sel elle est de 0.0001-0.0008.

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ. — Über eine Synthese optisch aktiver Moleküle mit Hilfe von zircular polarisiertem Licht*, von G. Karagunis und G. Drikos.

Schon seit mehreren Jahren wird von vielen Autoren¹ versucht auf organisch präpariertem Wege das stereochemische Problem der Konfiguration der freien Triarylmethylradikale zu lösen. Wäre ein Radikal mit drei verschiedenen Substituenten, wie z. B. $\begin{array}{c} R_1 \\ R_2 \diagdown \\ C - \\ R_3 \diagup \end{array}$ in einer optisch aktiven Form existenzfähig, so wäre dieses ein Beweis dafür, dass die drei Kohlenstoffvalenzen auch nach der Abtrennung des vierten Substituenten im Radikal in der vom Tetraeder ursprünglich gegebenen Richtung verharren, indem das Molekül nun eine mehr oder minder flache Pyramide bildet. Es erwies sich jedoch als ausserordentlich schwierig zu einem optisch aktiven d- oder l-Triarylmethylhalogenid zu gelangen, an welchem geprüft werden

* Γ. ΚΑΡΑΓΚΟΥΝΗ και Γ. ΔΡΙΚΟΥ. — 'Επί μιᾶς συνθέσεως ὀπτικῶς ἐνεργῶν μορίων τῇ ἐπιδράσει κυκλικῶς πολωμένου φωτός.

¹ SCHMIDLIN, *Ber.* **45**, 3188 (1912).—J. MEISENHEIMER und NERESHEIMER. *Lieb. Ann.* **423**, 105 (1921).—G. KARAGUNIS, Dissertation 1926, Freiburg, 1. Br.—H. KRAUS, Dissertation 1927, München,

könnte, ob nach Abtrennung des Chlors die optische Aktivität erhalten bleibt oder nicht.

Aus Analogiegründen zum dreiwertigen Stickstoff, bei welchem trotz vielfacher Versuche nicht möglich geworden ist optisch aktive Verbindungen darzustellen¹, glaubten wir annehmen zu dürfen, dass ein Triarylmethylradikal, falls es räumlich, d. h. pyramidal, konfiguriert ist, sicher einer sehr raschen Razemisation unterliegen würde, welche wohl durch eine Schwingung des C-Atoms gegen die Basis der Pyramide zustande kommen dürfte². Wir waren daher der Meinung, dass man zur Lösung der gestellten Frage mit einer mehr physikalischen Methode an das Radikal selbst herangehen müsste und nachzuweisen versuchen sollte, ob es eine Mischung zweier spiegelbildlicher Isomeren darstellt.

Nach der erfolgreichen asymmetrischen Zersetzung des Dimethylamides der razemischen Azidopropionsäure mit Hilfe von zirkular polarisiertem Licht durch Kuhn und Knopf³ und des Nitrosites des Humulins durch Mitschel⁴ erschien es uns als durchaus möglich zu einer experimentellen Entscheidung der gestellten Frage durch Anwendung folgender Überlegungen zu gelangen,⁵ welche auf den in letzter Zeit vor allem von W. Kuhn⁵ entwickelten Anschauungen über die optische Aktivität beruhen. Würde man einem in Lösung befindlichen Triarylmethylradikal mit drei verschiedenen Substituenten seinen vierten fehlenden Liganten, unter gleichzeitiger Bestrahlung des reagierenden Gemisches mit zirkular polarisiertem Licht einer Wellenlänge, die vom Radikal absorbiert wird, zuführen, so wäre unter Umständen⁶ zu erwarten, dass die Anlagerung des vierten Substituenten mit verschiedener Geschwindigkeit an die beiden spiegelbildlichen Isomeren erfolgt und somit optische Aktivität auftritt.

Die benutzte Messanordnung ist aus Fig. 1 ersichtlich und ohne weiteres verständlich. Senkrecht erfolgt die Bestrahlung mit zirkular polarisiertem Licht, während man in der horizontalen Richtung die polarime-

¹ J. MEISENHEIMER, L. ANGERMANN, O. FINN und E. VIEWEG. BER., **57**, 1744 (1924).

² Vgl. ähnliche Annahme von MEISENHEIMER für den dreiwertigen Stickstoff, BER. **57**, 1747 (1924).

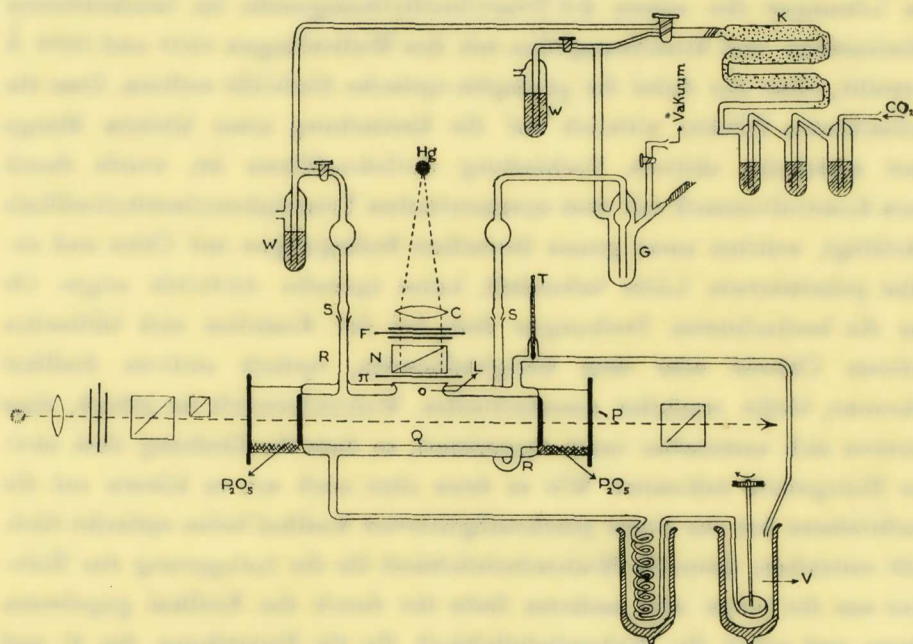
³ KUHN und KNOPF. *Zeit. f. phys. Chemie*, **7**, 292 (1930).

⁴ MITSCHER. *Journ. Chem. Soc.*, 3258 (1928).

⁵ W. KUHN und K. FREUDENBERG. *Natürliche Drehung der Polarisationsebene*, *Hand- und Jahrb.*, **8**, III.

⁶ W. KUHN, l. c.

trischen Beobachtungen macht. Durch das mit L bezeichnete Loch wird durch eine spitz ausgezogene Kapillare Cl_2 und Br_2 zugeführt, welche mit dem Radikal reagiert. Sobald die Reaktion unter gleichzeitiger Belichtung einsetzt, beginnt der Nullpunkt des Polarimeters sich zu verschieben. Die Drehungen erreichen einen Höchstbetrag von $0,08^\circ$ bzw. $0,15^\circ$, um dann beim Fortschreiten der Reaktion wieder abzufallen. Bestrahlt man mit rechtszirkularem Licht, so ist die beobachtete Drehung negativ, bestrahlt



Q = Polarisations- und Reaktionsgefäß. — P = Strahlengang des Polarimeters. — L = Loch zur Einführung des Halogens. — V = Pumpvorrichtung. — T = Thermometer. — C = Kondensorlinse. — F = Farbfilter. — N = Nicol-prisma. — Π = Glimmerplättchen $\frac{\lambda}{4}$. — S = Verbindungsschliffe. — G = Vorratsgefäß. — W = Waschflaschen zum Absperren der atmosphärischen Luft. — K = Trocken und Reinigungsvorlagen des CO_2 .

man mit linkszirkularem Licht, so ist die Drehung positiv. Die Kurven-Drehungszeiten verlaufen nach oben und unten fast symmetrisch, indem sie nach Erreichung des Maximalwertes bis auf einen kleinen Restbetrag auf den ursprünglichen Nullwert zurückgehen. Nimmt man den Versuch unter genau denselben Bedingungen vor, indem man aber mit gewöhnlichem Licht bestrahlt, so tritt keine optische Aktivität auf. Der Nullpunkt bleibt während der ganzen Reaktion innerhalb der Messgenauigkeit von $0,01^\circ$ konstant.

Bezüglich der Deutung der beobachteten optischen Aktivität glauben

wir, dass sie auf eine total asymmetrische Synthese, d. h. auf die Bildung der einen der beiden Formen des d-l-Triarylmethylhalogenides aus dem Radikal in etwas überwiegender Menge zurückzuführen ist. Eine asymmetrische Zersetzung der bei der Reaktion entstehenden Halogenide durch das Licht kommt schon deswegen nicht in Frage, weil diese farblos sind. Die angewandten Wellenlängen 4350 und 5890 Å werden von diesen nicht absorbiert und können folglich nicht zersetzend wirken. Zur Kontrolle wurden Lösungen der reinen d-l-Triarylmethylhalogenide im beschriebenen Polarisations- und Reaktionsgefäß mit den Wellenlängen 4350 und 5890 Å bestrahlt, ohne das dabei die geringste optische Aktivität aufkam. Dass die beobachteten Effekte wirklich auf die Entstehung einer kleinen Menge einer molekular aktiven Verbindung zurückzuführen ist, wurde durch einen Kontrollversuch mit dem symmetrischen Triarylphenylmethylradikals bekräftigt, welches unter genau denselben Bedingungen mit Chlor und zirkular polarisiertem Licht behandelt, keine optische Aktivität zeigte. Ob nun die beobachteten Drehungen dem bei der Reaktion sich bildenden aktivem Chlorid oder dem übrigbleibenden, optisch aktiven Radikal zukommt, bleibt zunächst unentschieden. Wahrscheinlich ist jedoch, dass letzteres sich unmessbar rasch razemisiert, so dass die Drehung dem aktiven Halogenide zukommt. Wie es denn aber auch sei, es könnte auf die beschriebene Art aus einem plankonfigurierten Radikal keine optische Aktivität entstehen, denn die Wahrscheinlichkeit für die Anlagerung des Halogens aus der einen oder anderen Seite der durch das Radikal gegebenen Ebene und somit die Wahrscheinlichkeit für die Entstehung der d- und l-Form wären gleich gross. Wir müssen aus diesen Versuchen folgern, dass die von uns untersuchten asymmetrischen Radikale die Form einer mehr oder minder flachen Pyramide haben.

In dieser Hinsicht möchten wir auf die Arbeiten von E. Hückel¹ hinweisen, welcher das Problem der Dissoziation der Hexaarylaethane in freie Radikale vom theoretischen Standpunkt behandelt. Nach E. Hückel kommt die Dissoziation der Aethane in freie Radikale dadurch zustande, dass die Substituenten durch ihre Wechselwirkung von der tetraedrischen in die flache Anordnung übergehen und die dabei frei werdende Resonanzenergie einen Teil der zur Sprengung der Aethanbindungen nötigen Arbeit liefert. Die drei Valenzen des Radikals lägen demnach in einer Ebene.

¹ E. HÜCKEL. *Zeit. f. Physik*, **83**, 632 (1933).

Dieser Gegensatz zwischen den hier mitgeteilten Experimenten und den theoretischen Überlegungen E. Hückels ist vielleicht nur ein scheinbarer. Nimmt man an, dass das Kohlenstoffatom des Radikals Schwingungen gegen die Basis der Pyramide ausführt, so wäre die Konfiguration desselben im zeitlichen Mittel eine ebene. Die Überlegungen Hückels würden das Verhalten des freien Radikales im zeitlichen Mittel betreffen und beschreiben. Durch das beschriebene photochemische Reaktionsverfahren hätten wir hingegen das Radikal in einer seiner extremen Lagen, d. h. in seiner räumlich pyramidalen Form gefasst und durch die Halogenaddition festgelegt. Die Möglichkeit, dass das Radikal im normalen Zustand plankonfiguriert ist und erst durch die Lichtabsorption in die räumliche Form übergeht, erscheint uns unwahrscheinlich.

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Συνηρμολογήθη συσκευή καθ' ὅλοκληρίαν ὑαλίνη ἥτις ἐπιτρέπει νὰ παρακολουθήσῃ τις πολωσιμετρικῶς τὴν σύνθεσιν ἐνὸς ἀσυμμετρικοῦ τριαρυλομεθυλοχλωριδίου ἐκ τῆς ἐλευθέρας ρίζης καὶ τοῦ ἀλογόνου σχηματιζομένου ὑπὸ τὴν ταυτόχρονον ἐπίδρασιν κυκλικῶς πεπολωμένου φωτός. Κατὰ τὴν σύνθεσιν ταύτην ἐμφανίζεται στροφικὴ ἱκανότης μέχρις $0,08^\circ$ καὶ $0,15^\circ$.

Ἐκ τούτων συμπεραίνομεν ὅτι εἶναι δυνατὴ ἡ σύνθεσις ὀπτικῶς ἐνεργῶν μορίων ἄνευ τῆς βοηθείας ἐνώσεων φυτικῆς ἢ ζωικῆς προελεύσεως τῇ ἐπιδράσει κυκλικῶς πεπολωμένου φωτός. Ἐπὶ πλέον συνάγομεν ὅτι αἱ ἐλεύθεραι ρίζαι τοῦ τριαρυλομεθυλίου ὀφείλουσι νὰ ἔχουν πυραμιδικὴν μορφήν μορίου.

METEΩΡΟΛΟΓΙΑ.— La météorologie dans l'Odyssée*. *par J. Rouch.* Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Κ. Μαλέζου.

Après tant de travaux érudits, tant de commentaires minutieux sur la poésie homérique, c'est un lieu commun d'affirmer que les fictions harmonieuses du poète recouvrent la plus exacte réalité.

J'ai attendu de vivre en Grèce pour étudier d'une façon précise la météorologie de l'Odyssée, pensant qu'il était indispensable, au préalable, de bien connaître la météorologie hellénique. Or j'ai toujours professé qu'on ne peut dissenter d'un climat, et de tous les phénomènes qui s'y rattachent, qu'après les avoir subis soi-même.

* J. ROUCH.—Ἡ μετεωρολογία ἐν τῇ Ὀδυσσεΐ.

* Ἀνεκοινώθη κατὰ τὴν συνεδρίαν τῆς 19 Ἀπριλίου 1934.