

# Zeitschrift für angewandte Chemie

43. Jahrgang, S. 599—614

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 635

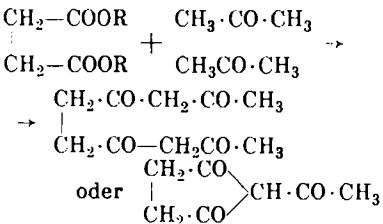
28. Juni 1930, Nr. 26

## Hans Stobbe zum 70. Geburtstag.

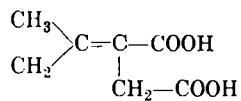
Hans Stobbe beging am 9. Juni 1930 seinen 70. Geburtstag. Er stammt aus Westpreußen (Tiegenhof, jetzt Freistaat Danzig). Während seiner Studienzeit besuchte er die Universitäten Heidelberg, München, Straßburg und Leipzig, doch war er lange Zeit unschlüssig, ob er sich der Kunswissenschaft oder Chemie zuwenden sollte. Erst die machtvolle Persönlichkeit von J. H. Wilsenius in Leipzig bestimmt ihn endgültig zum Chemiker. So promovierte er 1889 in Leipzig, um bald darauf (1894) sich als Privatdozent dort zu habilitieren. 1899 erhielt er die außerordentliche, 1904 die plamäßige Professur für organische Chemie.

Die Arbeiten Stobbes bewegen sich fast ausschließlich auf dem Gebiet der organischen Chemie.

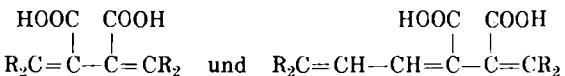
Während seiner Assistentenzeit gelang es ihm, eine neue Synthese der Teraconsäure aufzufinden. Stobbe beabsichtigte eigentlich, in Anlehnung an die Synthesen von Wilhelm Wilsenius und Claisen Verbindungen nach Art des Acetessigesters aus Bernsteinsäureester und Aceton aufzubauen. Er hoffte, daß folgende Reaktion eintreten würde:



Bei Verwendung von festem Natriumäthylat als Kondensationsmittel in ätherischer Lösung verlief jedoch die Reaktion ganz anders. Es entstand Teraconsäure



Es gelang dann auch noch, die zweite Methylengruppe des Bernsteinsäureesters mit Keton- oder Aldehydresten zu substituieren, und so wurden Butadien- und Hexatrienderivate erhalten, die damals ganz unbekannt waren:



Diese Verbindungen, die teilweise tieffarbig waren, waren die ersten Vertreter der Polyenfarbstoffe, deren höhere Homologen nach der Entdeckung von Kuhn und Karrer zahlreiche Naturfarbstoffe sind. Stobbe erkannte den Farbstoffcharakter seiner Verbindungen sehr wohl<sup>1)</sup> und prägte daher für diese Säuren den Namen Fulgensäuren, und für die Anhydride die Bezeichnung Fulgide. Über 60 derartige Fulgide hat er dargestellt. —

Charakteristisch für Stobbes Forschungsrichtung ist nun, daß er, unbekümmert um jeweilige Schulmeinungen oder aktuelle Tagesfragen, lediglich bemüht war, seine neu erhaltenen Verbindungen gründlich zu studieren und durch immer verfeinerte Beobachtung neue Eigentümlichkeiten derselben festzustellen. Irgendwelchen theoretischen Spekulationen ging er möglichst aus dem Wege; ihn interessierte nur die Substanz.

Seine Mühe wurde weitgehend belohnt, indem er neue, unerwartete Phänomene, wie Überzahl von Isomeren, Polymorphie, chemische Lichtwirkungen und schließlich die Phototropie entdeckte.

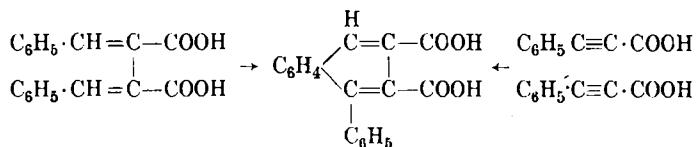
Die Zahl der Isomeren ließ sich bei den Butadienverbindungen leicht berechnen, doch Stobbe fand viel mehr Isomere, als die Theorie voraussagte.

Es gelang ihm, eine neue Methode zur Konstitutionsbestimmung der räumlichen Isomeren auszuarbeiten (Überführung in Indonessigsäuren durch konzentrierte Schwefelsäure), doch blieb noch eine Reihe von Isomeriefällen übrig, die sich nicht anders als durch Polymorphie deuten ließen.

So begann Stobbe eine ausgedehnte Untersuchungsreihe über Polymorphie organischer Verbindungen, die schließlich ihren Höhepunkt in der Untersuchung der drei cis-Zimtsäuren fand. Er kam zum Schluß, daß es sich auch hier um wirkliche chemische Isomerie handelte, jedoch um eine Isomerie feinerer Art, für die sich keine Konstitutionsformeln schreiben ließen.

Die Butadienverbindungen zeigten nun aber auch eine außerordentliche Wandlungsfähigkeit bei der Einwirkung von Sonnenlicht. Dies wurde

wieder der Anlaß für eine neue Kette von Arbeiten, welche die Einwirkung des Lichtes auf ungesättigte Verbindungen betrafen. Es gelang Stobbe, nachzuweisen, daß ein Fulgid nacheinander in drei neue Verbindungen verwandelt werden kann. Das Endprodukt ist ein Phenylnaphthalinderivat, welches übrigens auch aus den entsprechenden Phenylpropiolsäuren entsteht, z. B.:



Bei Bestrahlung mit Licht besonderer Wellenlängen durch Benutzung von Lichtfiltern gelang es Stobbe, die Reaktion bei bestimmten Stufen zu bremsen und die Zwischenprodukte zu fassen.

<sup>1)</sup> LIEBIGS Ann. 380, 99 [1911].

Bei diesen Arbeiten entdeckte Stobbe noch eine neue Wirkung des Lichtes, die Phototropie<sup>2)</sup>, d. h. vorübergehende Farbänderungen zahlreicher Stoffe im Lichte. Er fand, daß diese Lichtwirkungen nur bei weißen, gelben und gelbroten Stoffen auftreten, blaue und grüne Verbindungen zeigten diese Eigentümlichkeit nicht. Die Phototropie erwies sich in sehr vielen Fällen als eine Superoxydbildung im Licht, wobei der Stoff im Dunkeln den angelagerten Sauerstoff bzw. das Ozon wieder abspaltet. Ein phototropes Superoxyd vermag Ammoniak zu salpetriger Säure zu oxydieren. Auffallend war das Gegeneinanderarbeiten der verschiedenen Lichtstrahlen bei dieser Erscheinung. Blaues Licht begünstigt die Entstehung der phototropen Superoxyde, rotes Licht bewirkt gerade entgegengesetzt die Dissoziation der Anlagerungsverbindung, so daß im gewöhnlichen Tageslicht häufig beide Wirkungen sich gegenseitig aufheben. Auch anorganische Stoffe, z. B. die Lithopone, zeigen Phototropie. Hier handelt es sich um eine gekoppelte Reduktion und Oxydation. Manche phototrope Stoffe zeigten weiterhin noch die Eigentümlichkeit, in Mischungen mit anderen Substanzen die Phototropie in umgekehrter Weise zu zeigen, nämlich im Licht auszubleichen, im Dunkeln wieder farbig zu werden (invertierte Phototropie). Stobbe hält es für wahrscheinlich, daß der Sehpurpur zu dieser Klasse von Verbindungen gehört und daß demnach das Sehen vielleicht an eine Phototropieerscheinung geknüpft ist.

Das antagonistische Verhalten der einzelnen Lichtstrahlen fand Stobbe weiterhin auch bei einzelnen Polymerisationsvorgängen. Dieses war für ihn Veranlassung, die Polymierung und Depolymerisation ungesättigter Kohlenwasserstoffe und ungesättigter Säuren systematisch zu untersuchen. Es entstanden seine bekannten Arbeiten über Styrol und Metastyrol, Cyclopentadien, Stilben, Inden u. a., und über die Zimtsäuren und Truxilsäuren, und über die Chalkone, wo er entdeckte, daß die durch Licht besonderer Wellenlänge entstandenen Polymerivate durch Licht anderer Wellenlänge wieder aufgespalten wurden. Wirksam waren immer diejenigen Lichtstrahlen, die von der betreffenden Substanz absorbiert wurden. Die Konstitution der Polymerisationsprodukte wurde eingehend aufgeklärt (z. B. beim Truxan, Truxen und Truxon).

<sup>2)</sup> Vgl. hierzu Marckwald, Ztschr. physikal. Chem. 30, 143 [1899], und Houben, Methoden, Band 2, 1316 (3. Auflage).

Auch über die Polymerisation der Aldehyde im Licht verbunden mit deren Autooxydation und photochemischer Nachwirkung hat Stobbe verschiedene Untersuchungen angestellt, z. B. über den Phenylacet-aldehyd<sup>3)</sup>.

An diese Arbeiten schlossen sich noch photochemische Untersuchungen über organische und anorganische Jodverbindungen, welche Aufschlüsse über das geringe Jodvorkommen in den Staßfurter Salzlagerstätten brachten<sup>4)</sup>.

Eine längere Arbeitsreihe Stobbes befaßt sich mit dem Tautomerieproblem<sup>5)</sup>. Er untersuchte den Acetessigester bei sehr tiefen Temperaturen ( $-78^\circ$ ) und mit verschiedenen Lösungsmitteln und erhielt schon 1906 die feste kristallisierte Ketoform des Acetessigesters, welche nicht mehr mit Eisenchlorid reagierte, doch hatte er in seiner vorsichtigen Art noch Bedenken, diese Substanz als reine Ketoform anzusprechen, da die Reaktionsträgheit bei so tiefen Temperaturen den Befund vortäuschen konnte.

Überschaut man das ganze Schaffensgebiet Stobbes, so läßt es sich fast vollständig als konsequente Durchführung eines großen Gesichtspunktes deuten, als Durchführung des Themas: Die Chemie der aliphatischen Kohlenstoffdoppelbindung. In immer neuen Varianten hat er während seines ganzen Lebens diesen Grundgedanken durchgearbeitet, ihm immer neue Ausblicke abgewonnen und so schließlich ein stattliches Gebiet Neuland gefunden, auf dem nun die Nachwelt weiterbauen kann.

Stobbe wurde im Jahre 1924 zum ordentlichen Honorarprofessor ernannt, im Jahre 1928 emeritiert und lebt seitdem im Ruhestand in Leipzig. Seine alte Heimat Ost- und Westpreußen hat er nicht vergessen, und während des Krieges hat er eine großzügige Organisation zur unmittelbaren Fürsorge für die vertriebenen nach Leipzig geflüchteten Ostpreußen geschaffen. Seit 1894 ist er mit Ottola Peterssen vermählt. Zurzeit ist er mit der Herausgabe von J. G. Poggendorff's biographisch-literarischem Handwörterbuch beschäftigt, dessen Redaktion er im März 1928 übernommen hat.

Mögen ihm noch recht viele glückliche Tage in friedlicher Ruhe beschieden sein!

G. Reddelien. [A. 67.]

<sup>3)</sup> Journ. prakt. Chem. 90, 277 [1914].

<sup>4)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 161, 21 [1927].

<sup>5)</sup> LIEBIGS Ann. 352, 132 ff. [1906].

## Über die Absorption von organischen Lösungsmitteln durch Waschflüssigkeiten.

Von Prof. Dr. E. BERL und Dr. L. RANIS,

Chemisch-technisches und elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 25. März 1930.)

Werden zwei Flüssigkeiten von gutem gegenseitigen Lösungsvermögen zusammengegeben, so können drei Fälle eintreten:

1. Es entsteht eine reine Lösung. Die Dampfdrucke gehorchen dem von Planck aufgestellten Gesetz über die Partialdrücke von binären Flüssigkeitsgemischen, welches lautet:

$$\frac{P}{P} = \frac{\frac{x}{M_1}}{\frac{y}{M_2} + \frac{x}{M_1}}$$

Hierbei bedeuten:

p den Partialdruck der Komponente A, P ihren Dampfdruck in reinem Zustand bei der gleichen Temperatur, M<sub>1</sub> ihr Molekulargewicht, x die von der Kompo-

nente A angewandte Menge in Gramm, M<sub>2</sub> das Molekulargewicht der Komponente B, y die von dieser angewandte Menge in Gramm.

Die Bildung der reinen Lösung ist stets mit einer Temperaturerniedrigung verbunden, da bei der Verteilung des einen Stoffes im anderen, analog der Expansion eines Gases, Energie verbraucht wird.

2. Der beobachtete Dampfdruck ist größer als der aus der obenerwähnten Formel errechnete. Dies läßt auf eine Vermehrung der Moleküle, auf eine Spaltung assoziierter Moleküle, schließen. Auch in diesem Falle ist eine negative Mischungswärme, d. h. eine Temperaturerniedrigung, festzustellen, da die Depolymerisierung ebenfalls Energie verbraucht. Die beobachtete Temperaturerniedrigung ist also hier auf zwei sich