

# ANGEWANDTE CHEMIE

45. Jahrgang, S. 201—216

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 117

5. März 1932, Nr. 10

## Richard Anschütz zum 80. Geburtstag.

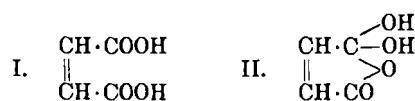
Am 10. März vollendet Geheimrat Dr. phil., Dr. jur. h. c., Dr.-Ing. e. h. Richard Anschütz sein 80. Lebensjahr. Mancher Leser dieser Zeilen, der Gelegenheit hatte, den körperlich rüstigen und geistig frischen Jubilar in den vergangenen Jahren zu begrüßen, wird vielleicht überrascht sein ob dieser Nachricht. Um so mehr freuen sich seine Freunde, seine Schüler, die ganze chemische Wissenschaft und Technik über die beneidenswerte Lebensfrische und Lebenskraft, und sie begrüßen den Altmeister ihrer Wissenschaft aufs herzlichste.

Unser Jubilar wurde am 10. März 1852 in Darmstadt als Sohn des Generals Ludwig Anschütz geboren. Nach Vollendung seiner Mittelschulzeit (1870) widmet er sich zunächst dem Studium der Ingenieurwissenschaften am Polytechnikum seiner Heimatstadt. Sehr bald aber drängt es den jungen Studenten in die Ferne zu den leuchtenden Sternen der Chemie und Physik. In den Jahren 1872—74 sehen wir Anschütz zu Füßen eines Bunsen, Kopp, Kirchoff. Bei Bunsen in Heidelberg promoviert Anschütz im Jahre 1874, ein Aufenthalt bei Fittig in Tübingen (1874 bis 1875) dient zur Abrundung und Vollendung seiner Experimentalausbildung und beendet zugleich seine Wanderschaft an wissenschaftlichen Instituten. Denn schon 1875 wurde er Vorlesungsassistent bei Kekulé in Bonn. Dieses Zusammenarbeiten mit dem Meister der Strukturchemie ist für das ganze Leben und für das Schaffen von R. Anschütz von richtunggebendem Einfluß gewesen. Seine eigentliche akademische Laufbahn begründet er mit seiner im November 1878 erfolgten Habilitation, der bald darauf (1884) seine Ernennung zum Extraordinarius folgt. Im Jahre 1898 wurde er auf den Lehrstuhl Kekulés berufen. Seine ganze Arbeitskraft hat Anschütz für den Aufbau des Instituts, für die Förderung von Lehre und Forschung während eines Zeitraumes von fast 25 Jahren unermüdlich eingesetzt, bis seine Emeritierung am 31. März 1921 ihn von den amtlichen Verpflichtungen befreite. Für Anschütz bedeutet dies allerdings nur den Auftakt zu neuem Schaffen.

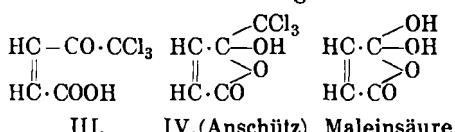
Unter dem Zeichen rastloser Arbeit steht seine ganze akademische Laufbahn. In über 200 Veröffentlichungen, zum größten Teil Experimentalarbeiten, sind seine Beiträge zur chemischen Wissenschaft niedergelegt. Es verbietet sich von selbst, in diesem Rahmen in eine Einzelbesprechung der Arbeiten von R. Anschütz einzutreten; es kann sich nur darum handeln, einige Lieblingsthemen herauszugreifen und hier Gedanken und Schaffen des Verfassers zu zeigen.

Das „Dilemma, in welches die organische Chemie gegenüber der Isomerie der Fumar- und Maleinsäure sich

befindet“<sup>1)</sup> ist eines der ersten Probleme, das sein Interesse für viele Jahre in Anspruch nimmt. Anschütz kann im Jahre 1878 noch nicht zu den von van't Hoff und Le Bel aufgestellten beiden Formeln „seine Zuflucht nehmen“. Nach Ablehnung der bisherigen Deutungsversuche für die Isomerie der beiden Säuren erklärt Anschütz die Verschiedenheit derselben als eine reine Strukturisomerie; während er für die Fumarsäure die bis dorthin allgemein angenommene, aber nicht räumlich betrachtete Formel der Athylen-dicarbonsäure (I) beibehält, erteilt er der Maleinsäure die strukturisomere Form eines Dioxylactons (II):



Als Beweisgründe führt er vor allem die Tatsache ins Feld, daß die Trichlorphenomalsäure (III), der er ebenfalls eine Laktonstruktur (IV) zuteilt, nach Kekulé und Strecke durch Barytwasser unter Abspaltung von Chloroform in maleinsäures Barium übergeführt wird:



III. IV.(Anschütz) Maleinsäure

Im Sinne obiger Formel (II) noch treffender ist der Hinweis, daß Brenzschleimsäure, die schon einen Oxydring besitzt, durch Einwirkung von Brom leicht in Mucobromsäure und durch weitere Oxydation in Maleinsäurederivate übergeführt werden kann.

Der überaus leichte Übergang der Maleinsäure in Fumarsäure besteht dann nach Anschütz in der Ausbildung einer zweiten Carboxylgruppe unter Lösung des Dioxylactonringes. Seinem Hauptgegner in dieser Auffassung, Joh. Wislicenus, der den durch Salzsäure erfolgenden Übergang der Malein- in Fumarsäure unter Zugrundelegung der van't Hoff'schen Formeln mit der Zwischenbildung von Chlorbernsteinsäure erklärt, kann Anschütz<sup>2)</sup> die experimentelle Tatsache entgegenhalten, daß diese Säure unter denselben Bedingungen nicht in Fumarsäure übergeht.

Bei der strengen Kritik, die Anschütz bei allen seinen Arbeiten an sich selbst übt, verkennt er allerdings nicht, daß der leichte Übergang, auch der neutralen Ester der Maleinsäure in Fumarsäureester der Erklärung auf rein strukturchemischer Basis gewisse Schwierigkeiten bereitet. So beschäftigt ihn dieses Problem und die damit aufs engste verknüpften, unter entscheidender Beteiligung von Anschütz<sup>3)</sup> geklärten

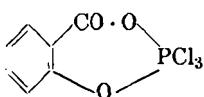
<sup>1)</sup> LIEBIGS Ann. 239, 161 [1878].<sup>2)</sup> Ebenda 254, 168 [1889].<sup>3)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 13, 1150 [1880]; 14, 713 [1881].

Beziehungen der beiden Säuren zur Trauben- bzw. Mesowinsäure und zu den Dibrombernsteinsäuren noch in vielen Arbeiten, die bis in die neueste Zeit<sup>4)</sup> herein in den bekanntesten Zeitschriften niedergelegt sind.

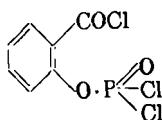
Im allgemeinen betrachten wir heute das Kapitel der Isomerie der beiden Äthyldicarbonsäuren im Sinne der Raumisomerie als abgeschlossen. Es darf aber nicht unerwähnt bleiben, daß nach v. A u w e r s<sup>5)</sup> das spektrochemische Verhalten der Maleinsäureester besser mit der Anschütz'schen Dioxylactonformel übereinstimmt und auf Grund neuer physikalisch-chemischer Arbeiten für die Maleinsäure zum mindesten ein Gleichgewicht zwischen offener Dicarbonsäureform und Lactonform zur Diskussion gestellt wird<sup>6)</sup>.

Im engsten Zusammenhang mit dem eben erwähnten Isomerieproblem stehen seine zahlreichen Abhandlungen über die gesättigten Dicarbonsäuren, deren Anhydride, Anilsäuren u. a. m.

Ein zweites während vieler Jahre mit Erfolg von R. Anschütz bearbeitetes Gebiet geht zurück auf eine rein präparative Frage. Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure führte nach den bisher vorliegenden Arbeiten zu widersprechenden Ergebnissen. Veranlaßt durch die zunächst rein praktische Frage der Gewinnung des reinen Salicylchlorids beginnt Anschütz<sup>7)</sup> das Gebiet experimentell auf breiter Basis zu bearbeiten; denn es erweist sich bald als notwendig, die Einwirkung der Phosphorchloride auch auf die isomeren Oxybenzoësäuren, auf Phenolsulfosäuren<sup>8)</sup> heranzuziehen. Notwendig ist diese Erweiterung vor allem durch die bald auftauchenden Probleme der reinen Strukturchemie, die um diese Zeit auf dem Höhepunkt ihrer Entwicklung stand. Für das Einwirkungsprodukt von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure der Formel C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> standen damals zwei Auffassungen zur Diskussion:



I. Arch. Couper



II. Anschütz

Lange Zeit ist das Ergebnis der Versuche schwankend, so daß es scheint, als ob „sich die Umwandlungsreaktionen mit beiden Formeln verstehen“ ließen. Die Tatsache jedoch, daß auch m- und p-Oxybenzoësäuren mit Phosphorpentachlorid zu ganz analogen Produkten führen, entscheidet zugunsten der Anschütz'schen Formel<sup>10)</sup>. Die phosphorfreien Carbonsäurechloride der aromatischen Oxycarbonsäuren bilden sich, wie Anschütz in weiteren systematischen Versuchen zeigt, nur bei solchen Säuren, deren Hydroxyl „eingeklemmt“, d. h. von beiden Seiten von Substituenten flankiert ist<sup>11)</sup>. Dieses auch für analog substituierte Phenolsulfosäuren geltende „Gesetz der Bildung der freien Carbonsäurechloride“ führt Anschütz schon sehr früh zu der überaus verständlichen Erklärung, daß „in diesen freien Carbonsäurechloriden zwischen dem Wasserstoff des Phenolhydroxyls und dem Chlor des Säurechlorids Bindungen zweiter Ordnung von nicht mehr zu vernachlässigen“

der Stärke vorhanden<sup>12)</sup>“ sind, die er für das „Ausbleiben erwarteter chemischer Analogiereaktionen“ (hier Reaktion mit Phosphoroxychlorid) einerseits, zum anderen „für das leichte Eintreten von Abspaltungsreaktionen“ verantwortlich macht.

Im nächsten Zusammenhang mit diesen Strukturfragen stehen die Arbeiten über  $\alpha$ - und  $\beta$ -Disalicylid<sup>13)</sup>, der beiden dimolekularen Anhydride der Salicylsäure, sowie des Diplosals, und die erst in jüngster Zeit<sup>14)</sup> gezeigte leichte Isomerisierung der O-Acetyl-Salicylsäureamide zu N-Acylsäureamiden und umgekehrt, die wieder durch vorhandene „Bindungen zweiter Ordnung“ eine zwanglose Erklärung finden.

Ein anderer Ableger, der sich später aus demselben Zweig von Arbeiten entwickelt, sind die zahlreichen Untersuchungen von Verbindungen der Benzotetraoxsäuregruppe, deren Vertreter aus Phenolcarbonsäurechloriden und Natriummalonester und ähnlichen Verbindungen erhalten werden<sup>15)</sup>.

Daß auch rein praktische Erfolge diesem Forschungsgebiet zu verdanken sind, zeigt die Gewinnung reinen Chloroforms aus der zwei Moleküle Kristallchloroform enthaltenden Verbindung des Salicylids<sup>16)</sup>. Überhaupt hat Anschütz bei aller Theorie nicht die unmittelbare praktische Seite der Laboratoriumsarbeit vergessen; stets bemerkten wir bei seinen Arbeiten die enge Verbundenheit mit der Praxis des Versuchs. Der viel verwendete Anschütz-Aufsatzt, die abgekürzten Thermometer nach Anschütz, die Zusammenfassung seiner großen Erfahrung auf dem Gebiete der Vacuumdestillation in dem Werk: „Die Destillation unter verminderter Druck“ werden von vielen Jüngern der Chemie mit Vorteil bei ihren Arbeiten benutzt.

Von weiteren wissenschaftlichen Arbeiten ist viel beachtet worden die von Anschütz gelegentlich des Versuchs der Darstellung der zwei theoretisch möglichen 1,1-, 2,2-Tetraphenyläthane durch Einwirkung von Tetrabromäthan auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid aufgefundene Anthracensynthese<sup>17)</sup>, eine Arbeit, die den Auftakt zu einer großen Reihe von Untersuchungen über Friedel-Crafts Reaktion bildet.

Den physikalisch-chemischen Methoden hat Anschütz von Beginn seiner Arbeiten an große Aufmerksamkeit gewidmet. Seiner Zeit vorausschauend, empfiehlt er schon 1878 gelegentlich der Erörterung der Fumar- und Maleinsäureisomerie „die physikalischen Eigenschaften bei Spekulationen über die Konstitution organischer Verbindungen mehr in Rechnung zu stellen, als dies bisher allgemein zu geschehen pflegt“. Anschütz selbst hat sich in einigen Arbeiten mit der Methode der Molekulargewichtsbestimmung von Raoult beschäftigt, besonders mit der Klärung der Frage, ob dieselbe zur Unterscheidung von Haupt- und Nebenvalenzbindung geeignet ist<sup>18)</sup>.

Mehr technisches Interesse haben seine Arbeiten zur Konstitution des Tartrazins. Für diesen 1885 der B.A.S.F. durch Patent geschützten, von H. Ziegler zuerst erhaltenen Farbstoff galt allgemein die

<sup>12)</sup> LIEBIG'S Ann. 346, 379 [1906].

<sup>13)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 52, 1875 [1919]; 55, 680 [1922]. LIEBIG'S Ann. 439, 1 [1924].

<sup>14)</sup> LIEBIG'S Ann. 442, 18 [1925].

<sup>15)</sup> Ebenda 367, 169, 219 [1909]; 368, 23 [1910]; 379, 333 [1911].

<sup>16)</sup> Ebenda 273, 73 [1879]. Ber. Dtsch. chem. Ges. 25, 3512 [1892].

<sup>17)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 16, 623 [1883].

<sup>18)</sup> LIEBIG'S Ann. 247, 111 [1888]; 253, 343 [1889].

<sup>4)</sup> LIEBIG'S Ann. 461, 155 [1928].

<sup>5)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 1678 [1929].

<sup>6)</sup> LIEBIG'S Ann. 492, 268 [1932].

<sup>7)</sup> Ebenda 228, 308 [1885].

<sup>8)</sup> Ebenda 358, 92 [1908]; 415, 78 [1918].

<sup>9)</sup> Ebenda 239, 307 [1887].

<sup>10)</sup> Ebenda 239, 333 [1887].

<sup>11)</sup> Ebenda 346, 299 [1906].

von dem Entdecker aufgestellte Osazonformel. In einer 1896 erschienenen Arbeit zeigt jedoch Anschütz<sup>19)</sup>, daß Analyse, Farbe, Ergebnis der reduktiven Spaltung nur mit der heute noch geltenden Pyrazolonformel zu vereinbaren sind.

Bei all seinen Arbeiten zeigte Anschütz eine besondere Vorliebe für die Geschichte unserer Wissenschaft. Zur Entwicklung solcher Fragen befähigt ihn vor allem sein bewundernswertes Gedächtnis und seine umfassende Literaturkenntnis. So hat er die graphischen Formeln Loschmidt's der Vergessenheit entrissen<sup>20)</sup>, hat durch eine erschöpfende geschichtliche Studie Leben und Bedeutung A. S. Couper's für die Entwicklung der Strukturchemie gezeigt<sup>21)</sup>, ganz abgesehen von den geschichtlichen Einleitungen, die wir mit viel Genuss zu Beginn besonders seiner ersten Arbeiten lesen. Das Werk jedoch, wofür ihm die gesamte chemische Wissenschaft zu größtem Dank verpflichtet

<sup>19)</sup> LIEBIGS Ann. 294, 219 [1896].

<sup>20)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 539 [1912].

<sup>21)</sup> Archiv f. Geschichte d. Naturwiss. 1, 219 [1909].

ist, ist sein „August Kekulé“, jene meisterhafte zweibändige Biographie seines verehrten Lehrers und Meisters, die der 77jährige Anschütz in nimmer rastender Tätigkeit der Wissenschaft vor wenigen Jahren (1929) bescherte.

Dankbar gedenken wir des Jubilars aber auch wegen seiner Verdienste, die er sich erworben hat durch weitere Herausgabe und Bearbeitung des Lehrbuches für organische Chemie von V. v. Richter, eines Werkes, das unter seiner geschickten Hand ein Richter-Anschütz geworden ist, das in der ganzen Welt als Lehrbuch und „kleiner Beilstein“ sich in Technik und Wissenschaft eines ausgezeichneten Rufes erfreut. Abfassung der zur Zeit erscheinenden 12. Auflage (Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig) leitet R. Anschütz.

So stehen denn im Geiste chemische Wissenschaft und chemische Technik in aufrichtiger Verehrung, seine Freunde und Schüler in treuer Anhänglichkeit als Gratalanten in dem stillen Darmstädter Heim des Jubilars und überbringen ihre herzlichsten Glückwünsche. [A. 16.]

F. Reindel, München-Weihenstephan.

## Gesetzmäßigkeiten für die Veränderlichkeit der Affinitätskonstanten substituierter organischer Säuren.

(Nach einem vor der Chemischen Gesellschaft zu Karlsruhe am 20. Juli 1931 gehaltenen Vortrag.)

Von Prof. Dr. A. EUCKEN, Göttingen.

(Eingeg. 3. Dezember 1931.)

1. Als man vor etwa 40 Jahren gelernt hatte, aus elektrischen Leitfähigkeitsmessungen den Dissoziationsgrad  $\alpha$  schwacher Elektrolyte, insbesondere organischer Säuren und Basen, exakt zu ermitteln, wies als erster W. Ostwald darauf hin, daß die Dissoziationskonstante (Affinitätskonstante)  $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2} v^{1/2}$ <sup>1)</sup> bei Substitutionen eine einfache Regelmäßigkeit zeigt, indem der Austausch einzelner Wasserstoffatome der dissoziierenden Molekel durch andere Atome oder Radikale  $K$  um einen bestimmten Faktor  $f$  erhöht oder erniedrigt, der sich von dem Werte 1 um so mehr entfernt, je näher sich der Substituent der Stelle des abdissoziierenden H-Ions befindet<sup>2)</sup>.

Werden gleichzeitig zwei Radikale A und B in die Molekel eingeführt, denen einzeln die Faktoren  $f_A$  und  $f_B$  zukommen, so gelangt man zu einem Faktor  $f$ , der in erster Näherung dem Produkt  $f_A f_B$  gleichzusetzen ist<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Streng genommen bedarf diese Formel auf Grund unserer gegenwärtigen Kenntnisse über die Eigenschaften der Elektrolyte noch einer Korrektion durch Einführung des sog. Aktivitätskoeffizienten; ebenso müssen die nach der Formel  $\alpha = \frac{A}{A_\infty}$  zu berechnenden Dissoziationsgrade ein wenig abgeändert werden, indem  $A_\infty$  nicht, wie früher angenommen wurde, konstant, sondern etwas konzentrationsabhängig ist. (Näheres bei Mc Jones, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 2068 [1928].) Da indessen diese Korrekturen gegenüber den sonstigen Unsicherheiten, mit denen die folgenden Überlegungen noch behaftet sind, vorläufig nicht merklich ins Gewicht fallen, gelangten die unmittelbar in der Literatur angegebenen K-Werte zur Verwendung.

<sup>2)</sup> Eine Zusammenstellung dieser Faktoren für substituierte aliphatische und Benzoesäuren findet sich bei R. Wegscheider, Wiener Monatshefte f. Chemie 23, 287 [1902]; vgl. P. Walden in Band IV, 2, S. 164 des Ostwald-Druckerschen Handbuchs der allgem. Chemie (Leipzig 1924).

<sup>3)</sup> Z. B. findet man für o-Chlor-m-Nitrobenzoësäure  $f = 132$ , während man mit  $f_A = 22$  (Chlor in Orthostellung) und  $f_B = 5,75$  (Nitrogruppe in Metastellung)  $f_A \cdot f_B = 126$  erhält.

Freilich zeigt eine genauere Durchmusterung des reichhaltigen bereits jetzt vorhandenen Versuchsmaterials, daß diese Sätze in vielen Fällen, namentlich bei komplizierten Molekülen mit Doppelbindungen, nicht mehr exakt gültig bleiben, und daß zuweilen sogar recht erhebliche Abweichungen auftreten. Auch in neuerer Zeit beschäftigte sich eine Reihe von Forschern<sup>4)</sup> mit dem Problem, ohne daß es freilich gelang, dasselbe bis zu einer endgültigen, auch in quantitativer (theoretischer) Hinsicht befriedigenden Lösung zu führen.

Auf Grund der neueren Entwicklung der Atom- und Molekülforschung erschien es nun aussichtsvoll, die Aufgabe erneut in Angriff zu nehmen; es ergab sich, wie voranschickend bemerkt sei, daß man namentlich auf Grund unserer Kenntnisse der Dipolmomente substituierter Atome oder Radikale bei einer Reihe von Fällen die Veränderungen der Dissoziationskonstanten bei Substitutionen in großen Zügen rechnerisch zu erfassen vermag, doch steht, namentlich bei denjenigen Fällen, bei denen Unregelmäßigkeiten gegenüber dem Ostwald-Wegscheiderschen Satz auftreten, eine befriedigende Erklärung noch aus.

2. Wie N. Bjerrum zeigte<sup>5)</sup>, läßt sich im Anschluß an einen Gedanken W. Ostwalds eine quantitative Berechnung des Verhältnisses der beiden Dissoziationskonstanten zweibasischer Carbonsäuren auf Grund folgender Überlegung durchführen:

Die zur Abtrennung eines Wasserstoffions aus einer Säuremolekel erforderliche Arbeit A setzt sich im Prinzip aus zwei Anteilen  $A_1$  und  $A_2$  zusammen: 1.  $A_1$  ist aufzuwenden, um die ursprüngliche, vorwiegend homöopolare Bindung des H-Ions von der im benachbarten O-Atom zu

<sup>4)</sup> Vgl. insbesondere R. Kuhn u. A. Wassermann, Helv. chim. Acta 11, 1 [1928] sowie folgende Arbeiten (dasselbst Angaben über die sonstige neuere Literatur bis 1927).

<sup>5)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 106, 219 [1923]. Vgl. auch L. Ebert, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 175 [1925].