

ANGEWANDTE CHEMIE

Organ der Gesellschaft Deutscher Chemiker in der britischen Zone und der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Hessen

Ausgabe A · 59. Jahrgang · Nr. 7/8 · Seite 185-256 · Juli/August 1947

WISSENSCHAFTLICHER TEIL

Fortsetzung der Zeitschrift „Die Chemie“

Adolf Windaus' Bedeutung für die theoretische organische Chemie

Von Prof. Dr. WALTER HÜCKEL, Göttingen

Die Gabe, welche zum 70. Geburtstag eines akademischen Lehrers dessen Schüler ihm darbringen, soll ihm zeigen, wie sein Wirken in der auf ihn folgenden Generation weiterlebt. Diese ist inzwischen soweit herangewachsen, daß sie Eigenes zu geben vermag, in dem bei aller Selbständigkeit der Leistung doch immer noch ein Hauch vom Geist ihres Meisters zu spüren ist. Die Würdigung der Arbeiten des Lehrers selbst durch einen seiner Schüler mag bei festlichen Anlässen in Zeiten geschehen, in denen er noch im Ausbau seines Werkes begriffen ist; dann erfreut ihn ein Blumenstrauß, zu dem er selbst noch die eine oder andere Blume hinzufügen kann. In höherem Alter lenkt sich aber schon ganz von selber der Blick eines Forschers zurück auf sein Lebenswerk, das mehr oder weniger abgeschlossen sich seinen Augen darbietet; ja, er greift manchmal wohl selbst zur Feder, um es darzustellen, wie beispielsweise *O. Wallach* in der zweiten Auflage seiner „Terpene und Campher“, *O. Aschan* in seinem Buche „Terpene und Campherarten“ oder *H. Biltz* in seiner großen Arbeit über die Harnsäurechemie: „Die neuere Harnsäurechemie, Tatsachen und Erklärungen“. Solche Zusammenfassungen können entweder nur rückschauender Natur sein, oder aber auch durch Hinweis auf noch ungelöste Fragen versuchen, richtunggebend für die vorwärtsstrebende Jugend zu sein.

Doch werden sie in einem Punkte immer unvollkommen bleiben. Welche vielseitigen Probleme ein bedeutender Forscher beim Schaffen seines Lebenswerkes auch berührt, die zu verfolgen sich lohnt, das vermag dieser in seiner Bescheidenheit, die jedem echten Wissenschaftler eigentlich ist, trotz noch so weiten Blickes nicht ganz zu überschauen. Selbst ein *Liebig*, *Wöhler* und *Ostwald* fühlten, als sie älter wurden, daß ihnen die Wissenschaft, in der sie führend und wegweisend gewesen waren, über den Kopf wuchs: Sie hatten mehr geschaffen, als ihnen bewußt geworden war, mehr von dem Samen, den sie gesät hatten, war aufgegangen, als sie je zu hoffen gewagt hatten. Gerade darin, daß das Lebenswerk des einzelnen Forschers, mag es ihm selber und seiner Zeit noch so klassisch und abgeschlossen erscheinen, über seine Generation hinaus lebendig bleibt und Aufgaben für kommende Generationen stellt, gibt sich die wahre Leistung eines Forschers zu erkennen. Auf diese Weise macht sich noch heutigen Tages das Wirken von *Emil Fischer*, zu dessen Füßen auch *Adolf Windaus*, im übrigen ein Schüler *Heinrich Kilianis*, einmal gesessen hat, bemerkbar, so klassisch und in gewisser Weise auch zeitgebunden seine gewaltigen experimentellen Leistungen auch erscheinen.

So sollen auch heute die Gaben, welche die Schüler von *Adolf Windaus* ihrem verehrten Lehrer darbringen, diesem zeigen,

daß sie auch abseits von seiner eigentlichen Domäne, den Sterinen, den Digitalis-Stoffen und dem Colchicin, vieles geleistet haben. Daß etwa *Butenandts* Untersuchungen über die Sexualhormone diesen wieder in die unmittelbare Nachbarschaft seines eigenen Arbeitsgebietes führen würden, hat zwar bei Inangriffnahme dieser Arbeiten *Windaus* vermutet. Aber inzwischen hat sich *Butenandt*, in viel engerer Zusammenarbeit mit den Biologen als *Windaus*, ein gutes Stück abseits des *Windaus*-schen Bereichs ein Gebiet gesucht, das er mächtig fördert.

Wenn ich nun selbst zum 70. Geburtstag meinem Lehrer *Adolf Windaus* meine Gabedarbietete, so möge sie ihn deswegen besonders erfreuen, weil sie ihn erkennen lassen soll, wie schon früh sein Blick weit über das von ihm selbst experimentell bestellte Feld hinaus gerichtet war, zu einer Zeit, als ihm vielleicht noch mancher die Engumgrenztheit dieses seines Gebietes vorgehalten hat.

Beim Rätselraten um die Konstitution des Cholesterins, hinter dem ein tieferer Sinn steckte, als mancher Nicht-Organiker, der die organische Chemie als „Preisrätselchemie“ abzutun geneigt ist, ahnte, tauchte die Frage auf, ob der seinerzeit als Ring II (heute Ring B) bezeichnete Ring des tetracyclischen Kohlenstoffgerüsts ein Fünfring oder ein Sechsring sei. Sie sollte mit Hilfe der *Blancschen* Reaktion – Ringschluß einer durch oxidative Sprengung des Ringes erhaltenen Dicarbonsäure durch Destillation mit Essigsäure-anhydrid zu einem Keton oder zu einem Säureanhydrid – entschieden werden. Sie schien nach den damals darüber vorliegenden, nur an monocyclischen Verbindungen gemachten Erfahrungen keine unbedingt bindenden Schlüsse zu gestatten und sollte daher an verhältnismäßig einfachen Modellsubstanzen untersucht werden. Neben dieser experimentellen Fragestellung, die er mir zur Bearbeitung als Doktorarbeit übertrug, suchte sich *Windaus* durch räumliche Betrachtungen Rechenschaft über mögliche Ausnahmen von der *Blancschen* Regel – Ketonbildung bei 1,7- und 1,6-Anhydridbildung bei 1,5- und 1,4-Dicarbonsäuren – zu geben.

Auf die Stereochemie polycyclischer hydroaromatischer Systeme war er gleichzeitig durch Isomeren beim hydrierten Kohlenstoffgerüst des Cholesterins und der Gallensäuren geführt worden. So gab er mir im Frühjahr 1919 noch vor Inangriffnahme der experimentellen Arbeit, in der zunächst der Ringschluß bei der Hexahydro-hydrozimt-o-carbonsäure (Cyclohexan-1-propion-2-carbonsäure) untersucht werden sollte, den Auftrag, „mich mit den Arbeiten von *Sachse* und *Mohr* über den räumlichen Bau des Cyclohexanrings“ zu beschäftigen.

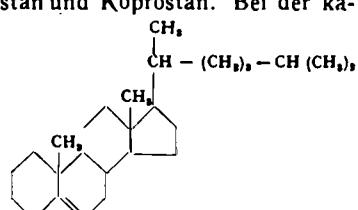
Im Gegensatz zu der damals noch weit verbreiteten, auf die Autorität *Adolf v. Baeyers* sich stützenden Vorstellung vom ebenen



Foto: T. Bins

Bau des Cyclohexanrings nahmen diese beiden Forscher – Sachse schon im Jahre 1892, Mohr seit 1898 und in einer ausführlichen, kurz vorher 1918 erschienenen Arbeit – an, daß der Cyclohexanring nicht eben und im Gegensatz zum ebenen Sechsring spannungsfrei sei. Dieser Annahme stand zwar scheinbar die Erfahrung entgegen, daß die nach ihr zu erwartenden verschiedenen Formen des Ringes nicht in der Existenz von isomeren Cyclohexanen und einer entsprechenden Zahl von stereoisomeren Cyclohexan-Derivaten ihren Ausdruck fanden; Mohr konnte dem jedoch mit dem überzeugenden, am Modell demonstrierten Argument entgegentreten, daß zur Überführung der verschiedenen Formen ineinander nur ein ganz geringer Energieaufwand erforderlich sei. Wie eingewurzelt dennoch die Vorstellung vom ebenen Cyclohexanring war, lehrt die noch etwa ein Jahrzehnt dauernde Verteidigung dieses Modells durch die englische Schule von Thorpe und Ingold. Auch ein Erlebnis, das Windaus selbst gehabt hat, ist dafür charakteristisch. Ich hatte bereits meine Habilitationsarbeit in Angriff genommen, die entscheiden sollte, ob es, der Voraussage Mohrs entsprechend, zwei isomere Dekahydronaphthaline, eine cis- und eine trans-Form, gäbe; bei einem ebenen Cyclohexanring ist eine trans-Form aus spannungstheoretischen Gründen unmöglich, und so konnte durch diese Arbeit auch eine Aussage über den Bau des Cyclohexanrings gewonnen werden. Über dieses Ziel meiner Habilitationsarbeit unterhielt sich nun Windaus im Sommer 1921 mit Richard Willstätter. Willstätter, der selber einmal das Dekahydronaphthalin durch katalytische Hydrierung von Naphtalin dargestellt und dabei, wie wir heute wissen, praktisch nur eine der beiden möglichen Formen, die cis-Form, erhalten hatte, hielt meine Suche nach zwei Dekalinen für aussichtslos: „Man backt ja die Brezeln auch nur eben und nicht über Kreuz“.

Das Abmahnern eines großen älteren Forschers, der seine Erfahrungen gemacht zu haben glaubt, einem jüngeren gegenüber, von dem wir öfters in der Geschichte der Chemie Beispiele haben, tritt uns hier bei Willstätter entgegen. Sagte doch Liebig, von der Bedeutung der Untersuchung von Naturstoffen in der organischen Chemie durchdrungen, zu A. W. Hofmann als dieser sich mit dem Steinkohlenteer zu beschäftigen begann: „Lasßen Sie das, mit dem Gespüle ist doch nichts anzufangen“. Und Kekulé äußerte ironisch, als Wallach sich der Terpene annehmen wollte, die in Kekulé's Schrank ein verborgenes Dasein fristeten, als klassischer Strukturchemiker: „Meinetwegen können Sie die Flaschen haben, es sind darin doch nur hoffnungslose Gemische, aus denen sich nichts herausholen läßt“. Und der gleiche große Kekulé meinte Ostwald gegenüber, als dieser ihm erzählte, er wolle das Problem der chemischen Verwandtschaft in Angriff nehmen: „Ich habe einmal dreimal vierundzwanzig Stunden darüber vergeblich nachgedacht, da ist nichts zu wollen“. Andererseits hatte Kekulé auf seinem eigenen Gebiete wieder den weiten Blick, so daß er die Existenz von Makromolekülen vorherzusagen imstande war. W. H. Perkin jun. begegnete bei Adolf v. Baeyer wie bei Victor Meyer nur einem Kopfschütteln, als er sich in jugendlichem Eifer vermaß, Verbindungen mit einem Drei- oder Vierring herzustellen zu wollen. Windaus Arbeitsrichtung war bis dahin noch nicht mit der Stereochemie in Berührung gekommen; in jener Zeit stieß er zum ersten Male auf die Isomerie von Cholestan und Coprostan. Bei der katalytischen Hydrierung von Pseudocholesten, das die Doppelbindung an der Ringverknüpfungsstelle zweier kondensierter alicyclischer Ringe enthält – heute schreibt man seine Formel:



entstanden nämlich zwei isomere Kohlenwasserstoffe, das Cholestan und das Pseudocholestan. Zu letzterem gelangte Windaus etwas später auch vom Coprosterin aus, einem in den Faeces vorkommenden gesättigten Sterin, weshalb das Pseudocholestan auch auch den Namen Coprostan erhielt. Die entsprechende Isomerie wurde auch bei den Gallensäuren aufgefunden, und die aus diesen erhältliche Cholansäure genetisch mit dem Coprostan verknüpft. Zur Erklärung der Isomerie nahm Windaus von vornherein eine Stereoisomerie am Kohlenstoffatom 5 an, obwohl bis dahin

noch kein Beispiel einer cis-trans-Isomerie bei bicyclischen Ringsystemen aufgefunden, eine solche vielmehr lediglich von P. Jacobson als möglich diskutiert und von E. Mohr vorausgesagt worden war.

Aber nicht nur in dieser einen stereochemischen Frage hatte Windaus einen weiteren Blick als manche seiner Fachgenossen. Er schrieb, wie es die oben wiedergegebene Formel für das Pseudocholesten zeigt, die Doppelbindung an die Ringverzweigungsstelle (nur nahm er damals einen ungesättigten Fünfring statt des Sechsringes an). Dabei war er sich darüber klar, daß für kondensierte Ringe die Bredtsche Regel nicht zu gelten braucht, die bei Brückensystemen, wie sie in den cyclischen Terpenen vorliegen, eine Lage der Doppelbindung an einer Ringverzweigung aus sterischen Gründen verbietet. Windaus schloß sich damit an Bredt selbst an, welcher seine Regel gleichfalls auf Brückensysteme beschränkt wissen wollte; er hatte zu diesem Zwecke Bredts Arbeiten gründlich studiert und stellte auch mir Bredts Studie über die räumliche Konfiguration des Camphers und seiner wichtigsten Derivate, einen Sonderdruck aus der Wüllner-Festschrift, zur Verfügung. Bredts und Windaus' Ansicht über den Geltungsbereich der Bredtschen Regel wurde keineswegs allgemein geteilt, weil bis dahin noch keine Verbindung mit kondensierten Ringen und der von Windaus beim Pseudocholesten angenommenen Lage der Doppelbindung bekannt geworden war; so hat noch mehrere Jahre später L. Ruzicka solche Formeln für Sesquiterpene ohne experimentelle Prüfung aus der Diskussion ausgeschlossen.

Die Frage nach der cis-trans-Isomerie cyclischer Ringsysteme konnte ich bereits 1923, die nach dem Geltungsbereich der Bredtschen Regel 1932 experimentell entscheiden.

Wer sich nicht in diese Fragen vertieft, konnte nicht merken, was für ungelöste Probleme es in der Stereochemie noch gab. Windaus aber erkannte im Zusammenhang mit den stereochemischen Fragen am Ringsystem des Cholesterins ganz allgemein die Bedeutung stereochemischer Forschung, obwohl es für den Fernerstehenden damals scheinen konnte, als sei die Stereochemie, abgesehen von dem noch immer nicht gelösten Rätsel der Walden'schen Umkehrung, ein klassisch abgeschlossenes Gebiet.

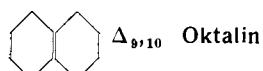
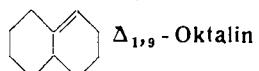
Die Mohrsche Voraussage, daß es ein cis- und ein trans-Dekalin geben müsse, war etwa zu der gleichen Zeit experimentell bestätigt worden, als Meerwein das ebenfalls von Mohr als spannungsfrei vorausgesagte Bicyclononan kennen gelehrt hatte; die Bestimmung der Verbrennungswärmen von cis- und trans-Dekalin durch W. A. Roth hatte das trans-Dekalin als spannungsfrei erwiesen. Jetzt ergaben sich ganz von selbst eine Reihe weiterer stereochemischer Fragestellungen.

So galt es zu prüfen, ob die Zahl der isomeren Dekalin-Derivate mit der Theorie übereinstimmte, ob es auch die cis-trans-Isomerie beim Hydrindan gibt und wie beim cis- und trans-Hydrindan die Energieverhältnisse liegen. Die Voraussagen, die sich aus den Modellen ergaben, wurden vollauf bestätigt, nur machte sich die sehr geringe Spannung im Modell des trans-Hydrindans nicht bemerkbar, weil über die Spannung eines Ringes hinaus auch noch die Wechselwirkungen entfernter Atome den Energieinhalt mitbestimmen, die für trans-verknüpfte Ringe energetisch günstiger sind als für cis-verknüpfte, was auch theoretisch verständlich gemacht werden kann. Es gelang, sämtliche nach der Theorie möglichen Oxy- und Amino-Dekaline darzustellen und aus der Zahl und der Spaltbarkeit von im Fünfring in β -Stellung substituierten Hydrindanen einen absoluten Konfigurationsbeweis für das cis- und das trans-Hydrindan und damit auch für das cis- und das trans-Dekalin, mit denen durch oxydative Abbau und nachfolgenden Ringschluß die Hydrindan-Derivate verknüpft worden waren, zu liefern. Z. B. wurden die vier α -Dekalole, die vier β -Dekalole (von denen zwei überdies in optische Antipoden gespalten wurden) und die beiden tert. 9-Dekalole erhalten, sämtliche sek. cis-Hydrindanole mit der Oxy-Gruppe im 5- wie im 6-Ring und das im Gegensatz zu den beiden stereoisomeren cis- β -Hydrindanolen in optische Antipoden spaltbare trans- β -Hydrindanol nebst dem besonders hoch drehenden trans- β -Hydrindanon.

Die gleiche Isomerie wie beim Dekalin wurde beim Dekahydrochinolin nachgewiesen.

Nachdem sämtliche α -Dekalole bekannt geworden, gelang es, durch Verwendung des geeigneten Isomeren und Wahl der geeig-

neten Versuchsbedingungen, durch Wasserabspaltung zum $\Delta_{1,9}$ -Oktalin zu gelangen und damit den Geltungsbereich der *Bredtschen*



Regel im Sinne von *Bredt* und *Windaus* abzugrenzen. Dabei wurde auch das $\Delta_{9,10}$ -Oktalin entdeckt; durch Aufspaltung seiner Doppelbindung zwischen beiden Ringen entstand das Cyclodekandion, aus dem dann 1933 erstmalig der Kohlenwasserstoff Cyclodekan dargestellt wurde. Vom Cyclodekandion führte eine innermolekulare Aldolkondensation mit nachfolgender Wasserabspaltung zum Ringsystem des Cyclopentano-cycloheptanons, bei dem ebenfalls *cis-trans*-Isomerie beobachtet wurde. Dieses Ringsystem hat bald darauf in den Händen von *Pfau*, *Plattner* und deren Mitarbeitern in der Schweiz Bedeutung für die künstliche Gewinnung der Azulene gewonnen, die durch dessen Dehydrierung entstehen.

In den Versuchen, zwei kondensierte Fünfringe in *cis*- wie in *trans*-Stellung zu erhalten und auf ihre Energieverhältnisse zu untersuchen, wurde ich kurz vor Erreichen des Ziels von *R. P. Linstead* überholt.

Die Reaktionen, welche zur Darstellung der zur Beweisführung herangezogenen Verbindungen dienten, führten weiter auf das Problem der *Waldenschen* Umkehrung.

Die Nachprüfung einer Behauptung *W. Schrauths*, daß es isomere Dicyclohexyle gäbe, deren Isomerie auf verschiedenen, den *Sachschen* Modellen entsprechenden Formen des Cyclohexanrings beruhe, leitete zur Beschäftigung mit Umlagerungsreaktionen hin. Die vermutliche Stereoisomerie erwies sich nämlich als eine Strukturisomerie, die durch eine bei der Wasserabspaltung aus *o*-Cyclohexylcyclohexanol eingetretene Umlagerung zustande gekommen war – infolgedessen hatte *Schrauth* neben Dicyclohexyl Cyclopentyl-cyclohexylmethan erhalten. Die Umlagerungsreaktionen ließen sich später zur Erscheinung der *Waldenschen* Umkehrung in Beziehung setzen und mit Hilfe von Vorstellungen über den Verlauf von Reaktionen erklären, die aufs beste mit denen inzwischen von *Ingold* und seiner Schule in England entwickelten übereinstimmten und in einigen Punkten über diese hinausgingen¹⁾.

Die genaue Verfolgung der Reaktionen stereoisomerer Verbindungen machte alsbald auf deren unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit aufmerksam und führte zu einer Untersuchungsreihe über Molekeltbau und Reaktionsgeschwindigkeit, die das schon etwas früher von *G. Vavon* bearbeitete Problem der sterischen Hinderung mit einschloß. Die hierbei leitenden theoretischen Vorstellungen, die Idee, aus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nach der *Arrheniusschen* Gleichung die beiden Faktoren Aktivierungsenergie und Aktionskonstante herauszuschälen. – sie erwies sich in der Folge nicht als so fruchtbar, wie es anfangs schien – verdankten ihren Ursprung einer Beschäftigung mit Arbeiten von *M. Trautz*, *R. Marcellin*, *P. Kohnstamm*, *F. E. C. Scheffer* und *P. H. Hermans*. Zu ihnen hatte mich die Aufforderung von *Windaus* geführt, einmal über eine Arbeit von *Trautz*, das andere Mal über die Diol-Arbeiten der *Böeskenschen* Schule im Colloquium zu referieren.

Mit den Reaktionsgeschwindigkeiten stereoisomerer Alkohole hing nun weiter deren Fähigkeit zur Assoziation eng zusammen, wie die Feststellung ihrer physikalischen Eigenschaften ergab. Es wurde auch alsbald das Problem der Assoziation von verschiedenen Seiten her in Angriff genommen: Kryoskopisch, ebulioskopisch, durch Messung von Viskositäten und Oberflächenspannungen, Bestimmung der Orientierungspolarisation bei verschiedenen Konzentrationen. Dabei ergaben sich Beziehungen zu den Forschungen von *K. L. Wolf* und seiner Schule wie von *G. Berger*. Die Arbeiten blieben nicht auf Alkohole beschränkt; seit 1937 wurden sie auch auf Heterocyclen von aromatischem Charakter ausgedehnt, um ein Verständnis für deren Siedepunktseigentümlichkeiten zu gewinnen. Daß dabei überall auf den Zusammenhang zwischen Konstitution und physikalischen Eigenschaften geachtet wurde, war selbstverständlich.

Zur Bearbeitung der verschiedenartigen Probleme wurden als besonders geeignete Stoffe im Laufe der Zeit mehr und mehr die Terpene herangezogen, weil bei diesen der Bau der Molekel infolge des meist starren Kohlenstoffgerüsts vorgegeben ist, im Ge-

gensatz zu den Molekülen mit beweglichem Cyclohexanring, zu denen auch die Dekaline gehören. Überdies hatten sie für mich, ganz abgesehen von dem gesteckten Arbeitsziel, wegen der Wandelbarkeit des Kohlenstoffgerüsts durch unvorhergesehene Umlagerungen einen besonderen Reiz. Mit den Terpenen kam noch ein neues stereochemisches Problem in meinen Gesichtskreis, nämlich die optische Aktivität. Theoretisch hatte es mich schon viel früher im Anschluß an die Veröffentlichungen von *W. Kuhn* beschäftigt; jetzt bot sich mir eine experimentelle Handhabe, verschiedene früher gehegte Vermutungen auf ihre Richtigkeit hin zu prüfen. Nebenbei ergaben sich die Konfigurationszusammenhänge zwischen bi- und monocyclischen Terpenen.

Meine Beschäftigung mit theoretischen Fragen der organischen Chemie blieb nicht auf die stereochemischen Probleme beschränkt. Das Kennenlernen verschiedener Methoden bei der Synthese der Ausgangsstoffe – die Mannigfaltigkeit der Hydrierungsverfahren, wobei mir *Windaus*' Freund *Skita* hilfreiche Hand leistete und *G. Schroeter* mit freudlichem Rat half, sowie die Esterkondensation mögen besonders erwähnt werden – brachte es mit sich, daß ich schon zeitig das Bedürfnis empfand, zwischen allen Fragen, die mich beschäftigten, gedankliche Verbindungen herzustellen. Auf das gleiche Ziel wies mich meine Lehrtätigkeit hin, denn bereits bei meiner ersten Vorlesung empfand ich lebhaft das unbefriedigende Gefühl, daß die Zusammenstellung der „Theorien der organischen Chemie“ von *Henrich* hinterläßt. Meine Kritik an so manchen dieser Theorien wurde verstärkt durch die gleiche kritische Einstellung von *Windaus* gegenüber manchen theoretischen Beiträgen; besonders in Erinnerung ist mir eine Unterhaltung über die theoretische Deutung, die *Schlenk* zur Erklärung der Existenz des Pentaphenyläthyls gab. *Windaus* wie mir kamen dabei die mangelnde physikalische Grundlage und das Mißverstehen physikalischer Gesetze zum Bewußtsein. Anfangs begnügte ich mich damit meine Gedanken meinen Hörern in der Vorlesung mitzuteilen. Dabei beschränkte ich mich nicht – und das ist für meine spätere Entwicklung wichtig geworden – auf die organische Chemie, sondern trug auch die Koordinationslehre *Werners*, sowie über Zusammenhänge zwischen Konstitution und physikalischen Eigenschaften bei anorganischen und organischen Verbindungen, sowie über Katalyse in der anorganischen wie in der organischen Chemie vor. Auf den Zusammenhang zwischen Konstitution und physikalischen Eigenschaften bei anorganischen Verbindungen war ich durch einen halbjährigen Aufenthalt bei *K. Fajans* in München geführt worden, der im übrigen unter anderem auch der Vertiefung meiner thermodynamischen Kenntnisse diente. *Windaus* hatte mir, der ich während meiner Studienzeit nicht aus Göttingen herausgekommen war, zu diesem physikalisch-chemischen Exkurs nach einer anderen Hochschule geraten, wozu er mich 1922 von meiner Assistenstelle beurlaubte und mir ein Stipendium verschaffte.

Als nun 1927 die Akademische Verlagsgesellschaft, für die ich schon das Werkchen „Katalyse mit kolloiden Metallen“ verfaßt hatte, mit dem Wunsche an mich herantrat, ich möchte doch ein Buch schreiben, sah ich die Gelegenheit für die Verwirklichung des Gedankens gekommen, die Denkweise des organischen und physikalischen Chemikers miteinander zu verbinden. So entstanden die „Theoretischen Grundlagen der organischen Chemie“ während meiner Tätigkeit als Vorstand der organischen Abteilung am chemischen Institut der Universität Freiburg i. Br.

Der Umfang des Unternehmens wurde mir erst während der Abfassung des Werkes klar. *Windaus*, der als Fernerstehender die Sache von vornherein wohl vollständiger übersah als ich, schien die Inangriffnahme eines so umfassenden Werkes ein zu kühnes Unterfangen, auch fürchtete er wohl für meine experimentelle Tätigkeit. Deshalb riet er mir, an sich durchaus damit einverstanden, daß auf dem Gebiete der theoretischen organischen Chemie mehr Ordnung geschaffen wird, nur zur Abfassung von monographieartigen Darstellungen, wie ich bereits eine über den gegenwärtigen Stand der Spannungstheorie in der Sammlung „Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie“ und über Konfigurationsänderung bei Substitutionsreaktionen in dieser Zeitschrift²⁾ veröffentlicht hatte. Aber für mich ergab sich ganz von selber als sehr wesentliches Moment bei der Abfa-

¹⁾ Diese Ztschr. 33, 49 [1940].

²⁾ Diese Ztschr. 39, 842 [1926].

sung des Buches die Verknüpfung der verschiedenen Gedankengänge miteinander, die nur in einem umfassenden Gesamtwerk zur Geltung kommen konnte. Meine experimentelle Tätigkeit wurde durch die Arbeit an dem Buche während seiner Entstehung wie bei der Ausgestaltung späterer Auflagen nur befriedet. Unter den günstigen Arbeitsbedingungen in Freiburg, wo ich zum Vorteil insbesondere für die späteren Auflagen *Staudinger* mit seiner makromolekularen Chemie näher kennen lernte, kamen meine experimentellen Arbeiten trotz Buchschreibens, Schwarzwald- und Vogesen-Wanderungen und Skilaufens besser voran als zu irgend einer anderen Zeit meiner wissenschaftlichen Laufbahn. In Greifswald wurde noch viel als Ernte aus der damaligen Zeit eingebracht.

In Greifswald entstand mein Lehrbuch der Chemie in Anlehnung an die große Experimentalvorlesung. In ihm ist aber nicht allein der Inhalt dieser Vorlesung wiedergegeben, sondern es ist auch eine Summe von Unterrichtserfahrungen aus dem Praktikum mit hineinverarbeitet. Die Mannigfaltigkeit dieser Erfahrungen verdanke ich nicht zum geringen Teil dem von *Windaus* vertretenen Grundsätze, daß ein Assistent, dersich habilitieren will, in verschiedenen Stellungen am Institut tätig gewesen sein soll. So war ich als Hilfsassistent im anorganischen Praktikum, als Vorlesungsassistent, als Assistent im chemischen Praktikum für Mediziner und als leitender Assistent der Lehramtskandidatenabteilung tätig gewesen. Damals bewahrte ich mir beim Praktikumunterricht für später das Vorbild von *Windaus*, wie es mir in gleicher Weise bereits zu meiner Studentenzeit sein Vorgänger *Wallach* gegeben hatte, nämlich, wenn irgend möglich, regelmäßig im Laufe einer Woche durch alle Unterrichtssäle zu gehen und die Studenten gleich vom ersten Semester an ihrem Platz im Laboratorium kennen zu lernen. Leider ließ sich das später in Breslau bei der räumlichen Trennung der mir anvertrauten Institute nicht immer durchführen.

In Breslau führte mich die Stereochemie, auf die ich zu Beginn meiner Laufbahn durch *Windaus* gewiesen worden war, noch in eine ganz andere Richtung als früher, als ich beim Weiterführen der Fluor-Arbeiten *Ruffs* nach dessen Tode auf das bereits von *Ruff* berührte Problem der Flüchtigkeit stieß. Im Zusammenhang mit ganz anders gearteten Fragen, auf die ich von verschiedenen Seiten hingeführt wurde – sie im einzelnen zu erörtern, würde hier zu weit führen – entrollte sich mir allmählich das ganze Bild der

Beziehungen zwischen Moleköl und Krystallbau, so wie es der Chemiker sieht, der von der stofflichen Seite kommt. Den Krystallisationskeim bildet die Stereochemie, ausgehend von dem auf dem Boden der organischen Chemie gewachsenen Strukturgedanken und der letzten Endes die gleiche Idee verkörpernden Koordinationslehre *Werners*. Nunmehr fühlte ich in mir das Bedürfnis, unter Benutzung verschiedener Gedankengänge, die ich für mich niedergeschrieben hatte, das geschaute Bild als Krystallchemie im weitesten Sinne zu gestalten. Dabei kam mir die ausgezeichnete krystallographische und mineralogische Schulung, die ich während meiner Studienzeit durch *O. Mügge* erfahren hatte, zustatten. Ohne daß von vornherein ein fester Plan für die Anlage eines Buches vorhanden war, wuchs so zu einer Zeit, als mir das Experimentieren nur mehr in bescheidenem Rahmen möglich war, die „Anorganische Strukturchemie“.

In diesem Werke ist eine Idee verwirklicht, die nicht zuerst in meinem Kopf aufgetaucht ist; sie hatte vielmehr bereits *A. Nold* und *E. Mohr* vorgeschwobt, als sie den struktur- und stereochemischen Gedanken, der zuerst in der organischen Chemie lebendig war, konstruktiv für die Krystallographie nutzbar machen wollten. Sie hatten den Grundgedanken zu einem Bau gelegt, der seiner Zeit wegen Mangel an experimentellen wie theoretischen Hilfsmitteln nicht hatte aufgeführt werden können. Auf diesen Grundstein hat mich zu Beginn meiner wissenschaftlichen Laufbahn *Windaus* aufmerksam gemacht: „Sehen Sie sich die Arbeiten von *Sachse* und *Mohr* gründlich an“. Das war das Samenkorn, das er damals ausgestreut hat.

Dies ist ein einzelnes Beispiel. Von anderen mögen die folgenden Mitteilungen künden. Wie weit noch fernerhin Fortschritte aus dieser Grundlage entstehen können, hängt nicht zum wenigsten davon ab, was auf dem steinigen Boden, zu dem Deutschland geworden ist, noch getan werden kann. Darüber hinaus vermag der Einzelne, der um den Fortschritt in der Erkenntnis ringt, nicht zu sagen, wohin ihn seine Versuche und seine Ideen leiten werden. – ebensowenig wie es *Windaus* wußte, daß seine Arbeiten über das Cholesterin dazu führen würden, das Tor zu den Vitaminen aufzustößen. Geben wir der Hoffnung Ausdruck, daß die Gaben seiner Schüler zu seinem 70. Geburtstag noch Manches enthalten, das ausgesät werden kann, aufgehen und Ernten bringen wird.

Eingeg. am 3. April 1947 [A. 52].

Die Anwendung der Solvatochromie organischer Farbstoffe zur kolorimetrischen Analyse von Lösungsmittel- und insbesondere von Treibstoffgemischen

Von Dozent Dr. WALTER JOHN †, Göttingen. (Herausgegeben von K. Dimroth, Marburg.)

Die vorliegende Veröffentlichung ist die Neufassung einer Arbeit, die *W. John* am 1. April 1942 zum Druck gegeben hat¹⁾ und die nur einem kleinen Kreis deutscher Chemiker zugänglich geworden ist, da damals eine Veröffentlichung in einer deutschen Fachzeitschrift nicht möglich war. *W. John* ist am gleichen Tage, an dem er diese Arbeit abgeschickt hat, zum Heeresdienst eingezogen worden; schon nach kurzer Ausbildungszeit kam er an die Ostfront, wo er am 15. September 1942 vor Stalingrad fiel²⁾.

Erst jetzt ist es möglich, die außerordentlich anregende und vielseitige Arbeit *Johns* der Öffentlichkeit zu übergeben. Als ehemaliger Göttinger Kollege habe ich die Herausgabe besorgt und den veränderten Verhältnissen entsprechend den Schwerpunkt der Darstellung auf die allgemeine Bedeutung der vollkommen neuen und sicherlich in weitestem Umfange noch ausbaufähigen kolorimetrischen Analysenmethoden gelegt. Die theoretischen Vorstellungen *Johns* sind hier nur soweit berücksichtigt worden, als sie zum Verständnis der vorliegenden Versuche notwendig sind. Ich glaube dies umso mehr verantworten zu dürfen, weil ich in einer in Kürze an einer anderen Stelle erscheinenden Veröffentlichung mich sehr eingehend mit der Theorie der Solvatochromieerscheinungen beschäftigen und dabei die Anschauungen *Johns* ausführlich diskutieren werde.

K. Dimroth.

- | | |
|---|---|
| 1. Einleitung | 5. Analyse kompliziert zusammengesetzter Gemische |
| 2. Die Oxyphenazin-Farbstoffe | 6. Analyse eines ternären Systems |
| 3. Kennzeichnung einheitlicher Kohlenwasserstoffe | 7. Zusammenfassung und Ausblicke |
| 4. Analyse binärer Gemische | 8. Experimenteller Teil |

I. Einleitung

Im Rahmen ihrer ausgedehnten Untersuchungen über das Vitamin E haben *W. John* und *W. Emte*³⁾ bei der Lösung eines speziellen Konstitutionsproblems durch Kondensation zweier kompliziert gebauter, substituierter Oxychinone mit o-Phenyldiamin zwei Derivate des β-Oxy-phenazins erhalten, die sich dadurch

auszeichnen, daß sie sich in verschiedenen Lösungsmitteln mit

verschiedenen Farben lösten. Um diese merkwürdige Erscheinung etwas näher studieren zu können, wurden dann gemeinsam mit *W. Emte* aus etwas einfacher substituierten Oxychinonen eine ganze Reihe von β-Oxy-phenazinen synthetisiert, von denen ebenfalls die meisten die sehr auffallende und merkwürdige Eigenschaft besaßen, sich in verschiedenartigen Lösungsmitteln mit verschiedenartigen Farben zu lösen.

Diese Beobachtung einerseits und das dringende Bedürfnis nach einem einfachen analytischen Verfahren zur Untersuchung

¹⁾ *W. John, W. Emte u. E. Maué: Versuche zur kolorimetrischen Analyse flüssiger Treibstoffgemische.* (Eingegangen am 2. 4. 1942).

²⁾ Vgl. den Nachruf; diese Ztschr. 56, 19 [1943].

³⁾ *W. John u. W. Emte, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem., 268, 96 [1941]. Siehe auch K. Dimroth, Nachruf auf W. John, Ber. dtsch. chem. Ges. (A), 76, 21 [1943].*