

ANGEWANDTE CHEMIE

98. Jahrgang 1986

Heft 4

Seite 293–380

Adolf von Baeyers wissenschaftliches Werk – ein Vermächtnis**

Von Rolf Huisgen*

„Ich halte Lehre und Studium der historischen Entwicklung der Wissenschaft für unentbehrlich ... Unsere Lehrbücher versagen darin“.

Richard Willstätter

Die Chemiehistorie hat, seit *Richard Willstätter* vor etwa 45 Jahren in seinen Lebenserinnerungen das Motto dieses Beitrags formulierte^[1], im Hochschulunterricht nicht an Geltung gewonnen. Es ist eine unfruchtbare Frage, ob der Mangel an historischer Betrachtung im Unterricht oder Desinteresse der Studenten die prima causa sei. Das Lehrbuchstudium vermittelt dem Studenten den trügerischen Eindruck, die Chemie sei eine abgeschlossene Wissenschaft, in der nüchterne Fakten von klaren Ordnungsprinzipien beherrscht werden. Dem Eingeweihten verrät sich die prägende Kraft der Forscherpersönlichkeiten im Geschaffenen. *Emil Fischer* sei dazu gehört:

„Die Wissenschaft ist nichts Abstraktes, sondern als Produkt menschlicher Arbeit auch in ihrem Werdegang eng verknüpft mit der Eigenart und dem Schicksal der Personen, die sich ihr widmen“.

1. Das Umfeld

Die Ideengeschichte der Chemie in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts mag man überschreiben mit „Sonderung von Land und Meer aus dem Chaos“. Der Historiker irrt, wenn er nur wenige herausragende Gestalten an der



Abb. 1. Denkmal *Adolf von Baeyer* in München (*H. Hahn*, 1915).

geistigen Auseinandersetzung beteiligt: „Die Zeit frißt den kleinen Ruhm und mästet den großen“, kommentierte der französische Schriftsteller *Henri de Montherlant*.

Der Liebig-Schüler *Hermann Kopp* hat 1873 die „Entwicklung der Chemie in der neueren Zeit“^[2], das ist von 1780–1860, in einem 850 Seiten starken Buch nachgezeichnet. Aus seinem Schlußwort sei zitiert:

„Was der jüngsten Generation wie Selbstverständliches dargeboten und von ihr wie im Spiele ge-

[*] Prof. R. Huisgen
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlstraße 23, D-8000 München 2

[**] Nach einem Gedenkvortrag bei der 20. GDCh-Hauptversammlung in Heidelberg am 16. September 1985.

lernt wird, sahen wir vorausgegangene Generationen in mühsamster Arbeit der Wissenschaft als bleibende Wahrheiten erwerben. Was die Eine Zeit als wichtige und vermeintlich für immer festgestellte Erkenntnis begrüßte, hat oft eine folgende als Täuschung beurteilt, als Irrtum verworfen“.

Erschwerend trat hinzu, daß die Chemiker sich nicht etwa zuerst einfachen Verbindungen zuwandten und sich erst später der komplexeren annahmten. Giftstoffe, Heilmittel und Farbstoffe weckten schon früh Neugier. *Friedrich Sertürner* isolierte 1805 aus dem Opium das Morphin und beschrieb dieses „als eine der sonderbarsten Substanzen, welche sich dem Ammoniak anzuschließen scheint“^[3]. Erst Jahrzehnte später wurden einfache Alkylamine entdeckt. Das Chinolin als einfaches heteroaromatisches System wurde durch Ätzkali-Schmelze der komplexen Alkaloide Chinin und Strychnin erstmalig bereitet; erst später fand man Chinolin im Steinkohlenteer und gewann es tonnenweise.

Auch die Qualität der experimentellen Beobachtung bedurfte eines steigenden Standards. So galten Äthylwasserstoff und Dimethyl als verschiedene Verbindungen C_2H_6 , bis *Carl Schorlemmer*^[4] 1864 deren Identität nachwies.

Dies war das Umfeld, in das einer der erfolgreichsten Baumeister der Organischen Chemie hineinwuchs. Das Denkmal *Adolf von Baeyers* (Abb. 1), von *Hermann Hahn* geschaffen, soll bleibend erinnern.

2. Ein Forscherleben

Adolf von Baeyer wurde 1835 in Berlin als Sohn des preußischen Generalstabsoffiziers und Geodäten *Johann Jakob Baeyer* geboren (Abb. 2). Seine Mutter entstammte der angesehenen jüdischen Familie *Hitzig*, in deren Hause *E. T. A. Hoffmann*, *Emanuel Geibel* und *Theodor Fontane* verkehrten. *Adolf Baeyers* Taufpate war der Dichter *Adal-*

bert von Chamisso^[5]. Der 70jährige *Baeyer* bekannte in seinen „Erinnerungen“^[6]:

„Diesen literarischen Einflüssen gegenüber verhielt ich mich durchaus ablehnend und zeigte schon als kleiner Knabe nur Interesse für Naturerscheinungen“.

Adolf Baeyer war ein Frühreifer. Schon der Neunjährige begann, nach *Stöckhardts* „Schule der Chemie“ zu experimentieren. In einem Festvortrag im Jahre 1900 zur Geschichte der Indigo-Synthese bekannte er^[7]:

„Nie werde ich vergessen, mit welchem Entzücken ich ein Stück Indigo in der Hand hielt, das ich mir für ein zum dreizehnten Geburtstag geschenktes Zweithalerstück in der Apotheke gekauft hatte und mit welcher Andacht ich die Düfte des *o*-Nitrophenols einsog, als ich daraus nach einer Vorschrift, die ich *Wöhlers* „Grundriß der organischen Chemie“ entnahm, das erste Isatin bereitete“.

Baeyer studierte in Berlin drei Semester Mathematik und Physik, wandte sich aber nach Ableistung des Militärdienstes ganz der Chemie zu. Schon im zweiten Heidelberger Semester erhielt er von *Robert Bunsen* das Thema für eine kleine kinetische Studie.

Baeyer führte seine Doktorarbeit im Laboratorium von *August Kekulé* durch, der als Privatdozent in Heidelberg aktiv war. Das Thema betraf organische Arsenverbindungen und entstammte dem Bunsenschen Interessenkreis. 1858 promovierte der 22jährige *Baeyer* mit einer lateinisch geschriebenen Dissertation (Abb. 3) an der Universität Berlin.

Viel später, im Jahre 1897, beteiligte sich *Baeyer* an der Schaffung des Chemischen Verbandsexamens. Dies erlaubte es fürderhin den Jüngern der Chemie nicht mehr, sich mit einer einsemestrigen Ausbildung bis zum Beginn der wissenschaftlichen Arbeit zu begnügen.

Als *Kekulé* 1858 einen Ruf nach Gent erhielt, folgte ihm *Baeyer* und studierte dort die Chemie der Harnsäure. 1860

BERLIN	1835	Geboren am 31. Oktober
		Der Neunjährige beginnt mit chemischen Experimenten
		Abitur 1853
		3 Semester Studium der Mathematik und Physik
HEIDELBERG	1856	Studium der Chemie
		Promotion an der Universität Berlin 1858
GENT	1858	Assistent Kekulé's an der Universität Gent
	1860	Habilitation in Berlin 1860
BERLIN		Professor am Gewerbeinstitut 1860–1872
		Gründung der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1867
		Heirat mit Lida Bendemann 1868
STRASSBURG	1872	Berufung an die Universität Straßburg
	1875	Professor in München als Nachfolger Liebig's
MÜNCHEN		Neues Laboratorium der Kgl. Bayer. Akad. Wiss. 1877
		Ehrungen: Erblicher Adelstitel 1885, Maximiliansorden 1891,
		Orden pour le mérite 1894, Nobelpreis für Chemie 1905
STARNBERG	1915	Entbindung von Amtspflichten (Nachfolger R. Willstätter)
	1917	Tod am 20. August

Abb. 2. Die Lebensdaten *A. von Baeyers* auf einen Blick.

De arsenici cum methylo conjunctionibus.

(Dissertatio inauguralis, Berolini, die IV. m. maji a. MDCCCLVIII.)

Arsenicum ex majore elementorum ordine est, qui ex nitrogenio nomen capit, et cujus membra imprimis cum tribus atomis hydrogenii vel chlori conjunguntur. Attamen haec elementa minime inter se similia sunt, neque etiam cetera iis propinqua multo magis, et physica et chimica natura, inter se consentiunt, id quod docent ea, quae de stibio, bismutho, phosphoro experti sumus. Ita ammoniacum valida est basis. at arsenietum hydrogenii nulla fere affinitate paeditum est, nec paene est corpus, quod facilius dilabatur nitrogenii chloreto, quum arsenicum chloratum admodum sit constans. Idem reperimus in ceterorum metallorum,

Abb. 3. Aus der Dissertation A. Baeyers, Universität Berlin, 1852.

kehrte er in seine Vaterstadt zurück und schrieb im Juli an Kekulé:

„Meine lateinische Habilitationsvorlesung ist am 4. Juli gewesen, und ich bin seitdem wohlbestallter Privatdozent“^[1].

Da die Berliner Universität noch nicht über ein chemisches Laboratorium verfügte, hatte Baeyer Glück, am Gewerbeinstitut mit einer soeben eingerichteten Professur für Organische Chemie betraut zu werden. Aus dem Gewerbeinstitut ging später die Technische Hochschule Charlottenburg hervor.

In den zwölf fruchtbaren Berliner Jahren wurde die Mehrzahl der Projekte aufgegriffen, die wir mit Baeyers Namen verknüpft wissen. Die ersten Schüler stellten sich ein. Carl Graebe und Carl Liebermann klärten in Baeyers Laboratorium die Konstitution des Krappfarbstoffs Alizarin; dessen Synthese war von eminenter Bedeutung für die junge Farbenindustrie. Baeyers Kontakt mit Heinrich Caro, der die Farbenforschung bei der Badischen Anilin- und Sodafabrik übernahm, entwickelte sich zu einer Freundschaft über Jahrzehnte.

In die Berliner Zeit fiel Adolf Baeyers Heirat mit Lida Bendemann (Abb. 4); aus der Ehe gingen eine Tochter und drei Söhne hervor.

From Professor Dr. Kekulé
before his journey to S. J. M. H. U.
in the A. Maria. Single half-past twelve
evening of the 1st of June with the
honour of Professor Dr. Adolf Baeyer
and to the same followed the wedding
after the usual ceremony.
Berlin, the 1. August 1868.

Yours truly
Lida Bendemann née Kraus.

Abb. 4. Einladung Kekulé zur Trauung Baeyers, 1868.

[*] Teile des Briefwechsels A. von Baeyers mit A. Kekulé befinden sich im Teilnachlaß A. Kekulé im Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt. Herrn Professor Klaus Hafner gilt mein aufrichtiger Dank für die Erlaubnis zur Einsichtnahme und Verwendung.

An der Gründung der Deutschen Chemischen Gesellschaft^[8] hatten August Wilhelm Hofmann und Adolf Baeyer großen Anteil. Baeyer eröffnete 1867 die konstituierende Versammlung, und Hofmann wurde der erste Präsident. Die erste Mitteilung in den 1868 ins Leben gerufenen Berichten stammte von Baeyer und betraf die Reduktion des Indigblaus^[9].

Die Berufung Baeyers nach Straßburg datiert von 1872 und reflektiert politische Ereignisse, den gewonnenen Krieg 1870/71 und die Reichsgründung. Abbildung 5 ist



Abb. 5. A. Baeyer, 1872.

ein Bild Baeyers aus dieser Zeit^[5]. Emil Fischer und dessen Vetter Otto Fischer stießen als Schüler zu ihm. Wie in Berlin mußte Baeyer auch in Straßburg sofort ein Laboratorium bauen. Kaum war es fertig, erreichte ihn der Ruf nach München als Nachfolger des 1873 verstorbenen Justus von Liebig.

Die Bautätigkeit wurde zur Routine. Zu Liebigs Zeiten gab es Hörsaal (Abb. 6) und Forschungslabor, aber keine Unterrichtslaboratorien. In der Münchner Zeit war Liebig der wortgewaltige Promotor der Chemie und ihrer Anwendung in Medizin und Landwirtschaft.



Abb. 6. Liebigs Hörsaalbau mit Wohnung, München, gegen 1860 [10].

Der großzügige Neubau (Abb. 7), den Baeyer ausführen ließ, übernahm nur den Liebigschen Hörsaal aus dem alten Bestand. Auch die Dienstwohnung, fast ein Palais, erstand

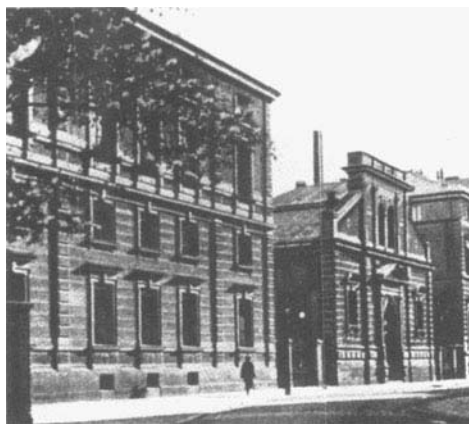


Abb. 7. Baeyers Laboratorium in München, 1877–1906 [10].

neu. Als das Haus 1915 von *Willstätter* übernommen wurde, ließ dieser auf jedem der drei Geschosse ein Bad einrichten; er zog sich damit *Baeyers* Unwillen zu:

„Herr Kollege, Sie machen aus meinem Hause eine Badeanstalt“.

Vom 40. bis zum 80. Lebensjahr, also volle 40 Jahre, wirkte *Baeyer* als Professor in München, Begonnenes vollendend und neue Fragestellungen aufnehmend. Junge Chemiker aus aller Welt strömten zum Münchner Laboratorium, das zu den bedeutenden Zentren der noch jungen chemischen Wissenschaft zählte. Das erfolgreiche Werk trug dem Meister höchste Auszeichnungen ein, von denen einige in Abbildung 2 aufgeführt sind.

Die noch junge Kunst der Photographie hatte ein Faible für das Gruppenbild. Im Wintersemester 1877/78 war wohl schlecht geheizt, daher die Kopfbedeckungen. In Ab-

bildung 8 sieht man links neben *Baeyer* den Analytiker *Jacob Volhard*. Rechts vom Meister sitzt selbstbewußt mit hoher Mütze der 25jährige *Emil Fischer*, der drei Jahre vorher in Straßburg promoviert hatte.

3. Das Werk im Überblick

Das wissenschaftliche Werk *Baeyers* ist von ungewöhnlicher Spannweite (Abb. 9). Die Beiträge kommen schweren Quadern gleich, auf denen die systematische Erschließung zahlreicher Verbindungsklassen weiterbauen konnte. Die beiden ersten Titel sind zufallsbedingte Jugendarbeiten. Kein anderes Forschungsprojekt *Baeyers* tat es in Popularität und industrieller Bedeutung demjenigen gleich, das dem König der Naturfarbstoffe galt.

Baeyer glückten die ersten Synthesen des Indigos, bevor er 1883 der Konstitution gewiß war. Es handelte sich wohl um die schwierigste Konstitutionsermittlung, die bis zu diesem Zeitpunkt erfolgreich abgeschlossen wurde. Ein Brief vom Mai 1878 informiert *H. Caro* von der gelungenen Isatin-Synthese (Abb. 10).

Die von *Baeyer* 1866 eingeführte Zinkstaub-Destillation wandelte das Oxindol, ein Abbauprodukt des Indigos, in die Muttersubstanz Indol um^[11]; dessen Natur als aromatischer Heterocyclus wurde 1870 erkannt^[12]. Studien über andere Heteroaromaten dienten der Ergänzung. Die geläufigen Formeln des Pyrrols, Furans, Furfurols, Chinolins und Cinnolins – sie alle gehen auf *Baeyer* zurück^[12–15].

Anläßlich *Baeyers* 70. Geburtstag im Jahre 1905 besorgten seine Schüler einen Neudruck aller Publikationen, und der Meister gruppierte diese, wie es in Abbildung 9 wiedergegeben ist, und fügte „Erinnerungen aus meinem Leben“ hinzu^[6].



Abb. 8. Gruppenbild im Chemischen Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften im Wintersemester 1877/78; Raum der Verbrennungsanalyse.

		Publikationen	
		Zahl	Seiten
Organische Arsenverbindungen	1857 – 1858	4	51
Harnsäure-Gruppe	1860 – 1866	13	120
Indigo	1866 – 1900	36	181
N-Heteroaromaten	1868 – 1883	21	105
Kondensation von Carbonylverb. mit Aromaten	1863 – 1883	25	116
Phthaleine	1869 – 1889	24	217
Hydroaromaten und Konstitution des Benzols	1866 – 1894	40	482
Acetylene und Spannungstheorie	1865, 1885	5	45
Nitrosoverbindungen	1869 – 1902	14	57
Dibenzalacetone und Triphenylmethan	1874 – 1905	14	165
Furfural	1877 – 1879	6	18
Terpene	1893 – 1901	27	266
Peroxide	1899 – 1902	14	97
Oxoniumsalze	1901 – 1915	7	60
Vermischtes	1857 – 1905	18	138
Nomenklatur	1884, 1900	2	7

Abb. 9. Arbeitsgebiete und Publikationen A. von Baeyers.

Bei den Kondensationen von Carbonylverbindungen mit Aromaten (Abb. 9) – Baeyers Serientitel lautete „Über Wasserentziehung und Kondensation“ – handelte es sich um die Methylenverknüpfung zweier aromatischer Moleküle, die in breitem Rahmen studiert wurde. 1872 erhielt Baeyer aus Phenol und Formaldehyd ein farbloses Harz^[16],

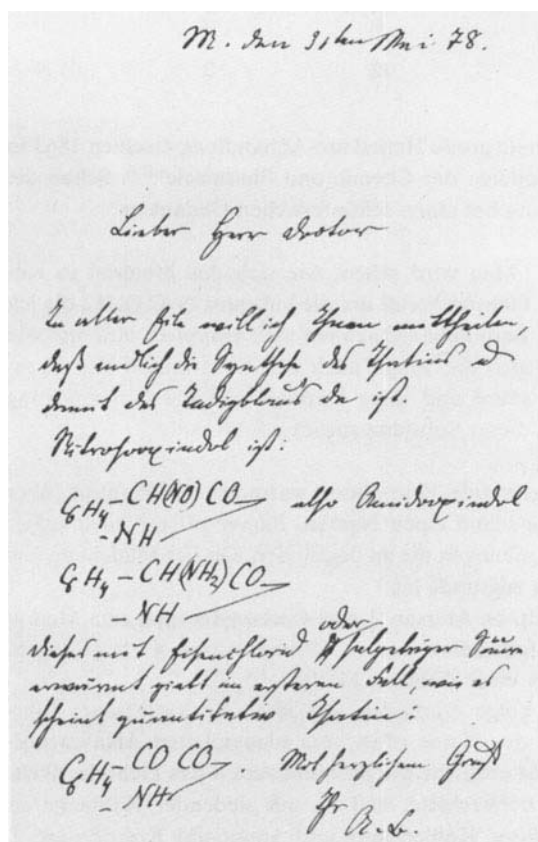


Abb. 10. Brief Baeyers an Caro, 1878 [*].

[*] Der Briefwechsel A. Baeyers mit H. Caro befindet sich im Deutschen Museum, München. Ich danke Herrn Dr. Otto Krätz für freundliche Hilfe.

das verworfen wurde. Man lebte in der Ära der kristallisierbaren und destillierbaren Stoffe; die Zeit der makromolekularen Verbindungen war noch nicht gekommen. L. H. Baekeland nahm 1909 die ersten Patente auf Phenol-Formaldehyd-Harze. Unter der Vielzahl von Kondensationen fand sich auch diejenige des Chlorals mit Chlorbenzol, die Baeyers Schüler O. Zeidler 1874 studierte^[17]. Das Produkt sollte 70 Jahre später unter dem Namen DDT die Entwicklung hochwirksamer Kontaktinsektizide einleiten.

Daß das Phthalsäureanhydrid sich wie ein Keton mit zwei aromatischen Molekülen kondensieren ließ, führte Baeyer zur Entdeckung der Phthaleine, dieser wichtigen Klasse synthetischer Farbstoffe^[18]. Wenn man die Seitenzahlen der Publikationen (Abb. 9) – geballte Information! – als Maß des Arbeitsaufwands betrachtet, wird der Indigo von den Phthaleinen überflügelt. Emil Fischers Dissertation galt der Chemie des Fluoresceins^[19].

Die unbestrittene Spitzenstellung weist der genannte Maßstab der „Chemie hydroaromatischer Verbindungen, Abbau der Mellithsäure und Konstitution des Benzols“ zu. Das Gebiet der aromatischen Nitrosoverbindungen hat Baeyer, anfänglich gemeinsam mit H. Caro, ab ovo erschlossen^[20].

Hinter dem Serientitel „Dibenzalacetone und Triphenylmethan“ verbergen sich Erkenntnisse über den basischen Kohlenstoff, die Chemie der „Carboniumsalze“. Baeyer und Villiger^[21] verglichen das Triphenylmethyl mit dem Metall Aluminium:

„Das Aluminiumhydroxyd reagiert nicht alkalisch, giebt aber mit Schwefelsäure doch ein wahres Salz. Triphenylcarbinol ist keine Base, mit Schwefelsäure liefert es jedoch ein Salz“.

Der 60jährige Baeyer nahm die Bearbeitung der Terpene, später die der Peroxide und Oxoniumsalze auf; die letzteren beschrieb er als Verbindungen des vierwertigen Sauerstoffs.

Zwei Abhandlungen zur Nomenklatur beschließen die Abbildung 9. Wer weiß heute noch, daß Begriffe wie Carboxyl oder Carboniumsalze ebenso auf *Baeyer* zurückgehen wie die geläufige Bicyclo-Nomenklatur^[22]?

Drei aus diesen 16 Arbeitsgebieten *Baeyers* seien ausgewählt, um Ausschnitte der Ideengeschichte unserer Wissenschaft zu vermitteln. Die Arbeiten über die Harnsäure-Gruppe betrachtete *Baeyer* selbst als den Abschluß seiner Lehrjahre.

4. Über die Harnsäuregruppe

Im Jahre 1838 veröffentlichten *Friedrich Wöhler* und *Justus Liebig* „Untersuchungen über die Harnsäure“^[23]:

„Es giebt in der organischen Chemie keinen Körper, welcher die Aufmerksamkeit des Physiologen und Chemikers in höherem Grade in Anspruch nimmt, als wie die Harnsäure“.

Die Harnsäure wurde Abbaureaktionen unterworfen, wobei das Netz der Beziehungen zunächst einer Verknüpfung von unbekannt mit unbekannt entsprach, bis man in Mesoxalsäure, Kleesäure und Harnstoff Anschluß an niedermolekulare Verbindungen fand. Die Säuren – als Hydrate der Anhydride betrachtet – wurden meist, wenn gleich nicht immer, wasserfrei formuliert (Abb. 11). Die Begriffe Äquivalent, Atom und Molekül wurden nicht konsequent gesondert. Fast alle Bruttoformeln erscheinen verdoppelt gegenüber den später als richtig erkannten. Woher rührt dies? *Jöns Jacob Berzelius* glaubte, daß die diatomare Natur der Moleküle des Sauerstoffs, Wasserstoffs und Stickstoffs bei der Bildung von Verbindungen erhalten blieb; auch für die Kohlenstoffatome postulierte er paarweises Auftreten. Für *Berzelius* war Kohlensäure C_2O_4 .

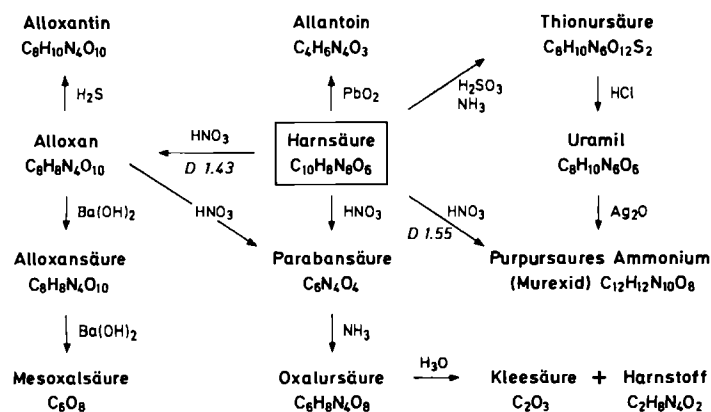


Abb. 11. Abbaureaktionen der Harnsäure nach *Wöhler* und *Liebig* [23].

Charles Gerhardt erkannte zwar 1843 den Irrtum, aber niemand glaubte ihm. Erst bei dem legendären Chemikerkongreß, der 1860 in Karlsruhe stattfand, führte die Überzeugungskraft von *Stanislao Cannizzaro* dazu, daß man die Summenformeln halbierte und die Atomgewichte verdoppelte.

Eine Notiz *Adolf Baeyers* aus dem Jahre 1861 befaßte sich mit dem Abbau des Allantoins und der Alloxansäure zum Hydantoin mit Iodwasserstoffsäure^[24]. Das liebevolle

Detail aus der Substanzbeschreibung (Abb. 12) verrät, daß Chemikalienfurcht damals noch nicht zum Massenwahn ausuferte.

Das Hydantoin scheint das Glied einer Reihe von Reductionsproducten der Parabansäure zu sein:

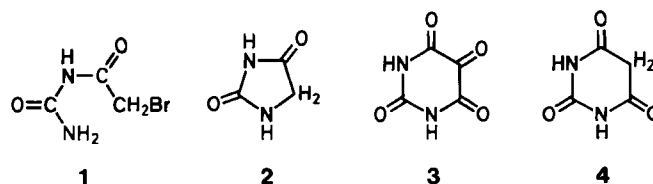
Parabansäure	$C_8H_8O_8N_4$
Leucotursäure	$C_8H_8O_8N_4 + C_8H_8O_8N_2$
Allantursäure	$C_8H_8O_8N_4$
Hydantoin	$C_8H_8O_8N_2$

Diese Substanz krystallisirt in farblosen Krystallen, die leicht in Wasser löslich sind. Sie schmeckt schwach süß und kracht etwas zwischen den Zähnen.

Abb. 12. Aus einer Publikation *Baeyers* über Hydantoin [24].

Was bedeuten die durchstrichenen Elementsymbole in Abbildung 12? *Berzelius* kennzeichnete damit das Doppelatom. Aber nur noch C und O tragen dieses Zeichen, H und N nicht mehr! In *Baeyers* nächster Publikation – ein Jahr später – schwand dieser Spuk, und eine lapidare Fußnote besagte: $H=1$, $O=16$, $C=12$ ^[25].

1864 überführte *Baeyer* den *N*-Bromacetylharnstoff **1** mit Ammoniak in Hydantoin **2**, das als Glykolsäure-ureid erkannt wurde^[26]. Stand die Ringformel vor dem geistigen Auge des Bearbeiters? Die Idee einer cyclischen Anordnung der Atome im Molekül war noch nicht gedacht.



Die erste große Harnsäure-Abhandlung erschien 1863 in den „Annalen der Chemie und Pharmacie“^[27]. Schon die Einleitung bot einen schöpferischen Gedanken:

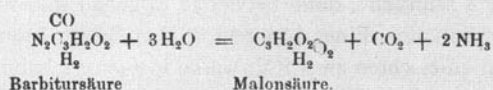
„Man wird sehen, wie sich das Material in einfachster Weise um die Substanz $N_2C_4O_3H_4$, die ich Barbitursäure nennen will, gruppieren läßt und wie also die Frage nach der Constitution der Harnsäure und ihrer Derivate auf die Untersuchung dieser Substanz zurückgeführt ist“.

Die genannte Verbindung war noch ein Phantom, aber sie hatte schon einen Namen. *Baeyer* pflegte auch später Namengebungen nie zu begründen. Ob der Mädchenname *Barbara* zugrunde lag?

Es galt, im Alloxan **3** eine Carbonylgruppe zum Methyl zu reduzieren, um zur Barbitursäure **4** zu gelangen. Mangels einer direkten Methode mußte *Baeyer* eine vielstufige Folge erarbeiten, die über die Violursäure führte^[26, 27]; der Name rührt vom blauvioletten Alkalimetallsalz. 1864 erblickte die Barbitursäure **4** das Licht der Welt. *Baeyer* beobachtete, daß sie mit siedender Kalilauge zu Malonsäure, Kohlensäure und Ammoniak hydrolysiert^[26]. Abbildung 13 enthält die Schlußfolgerung.

Die dort verwendeten Formeln der Barbitursäure und Malonsäure sind nicht die heute üblichen. *Baeyer* bediente sich der Notation der Typentheorie; diese baute das Mole-

Hiernach unterliegt es keinem Zweifel, daß die Barbitursäure ein Amid der Kohlensäure und der Malonsäure, d. h. Malonylharnstoff ist, und es wird ihre Zersetzung durch folgende Gleichung erklärt :



Dieses Resultat ist besonders deswegen von Interesse, weil, wie wir gesehen haben, die Barbitursäure den directen Ausgangspunkt für die Darstellung aller zur Alloxangruppe gehörigen Derivate bildet und die Constitution der letzteren somit auch nachgewiesen ist.

Abb. 13. Aus einer Publikation *Baeyers* zur Chemie der Barbitursäure [26].

kül aus Atomgruppen auf, die bei chemischen Reaktionen unverändert blieben oder als ganzes ausgetauscht wurden.

In unserer Zeit hat man schon als Schüler ersten Kontakt mit Strukturformeln; man empfindet die Formelsprache als Mittel der Verständigung so unproblematisch wie die Muttersprache. Die Vorstellung fällt uns schwer, wie sich die Wissenschaftler seinerzeit mit Typenformeln zu verständigen vermochten.



Abb. 14. August Kekulé, 1857.

Kekulé's Strukturtheorie^[28] war 1864 schon sechs Jahre alt. *Kekulé* (Abb. 14) erkannte, daß der Kohlenstoff „vieratomig“ ist, wie er es nannte, und

„daß die Kohlenstoffatome selbst sich aneinander lagern, wobei natürlich ein Theil der Affinität des einen gegen einen ebenso großen Theil der Affinität des anderen gebunden wird.“

Warum schrieb *Baeyer* keine Strukturformeln? Auch *Kekulé* vermied diese und bediente sich bis 1864 der Typenschriftweise; er begründete dies in seinem Lehrbuch^[29]:

„... weil bei vollständigem Auflösen der Radikale so komplizierte Formeln erhalten werden, daß alle Übersichtlichkeit verloren geht“.

Der Weg zur heute üblichen Formelschreibweise war steinig (Abb. 15). *Kekulé* drückte die Vierbindigkeit des C-Atoms in einer Kugelsequenz aus^[30]. Zeitgenossen sprachen despektierlich von „Wurstformeln“. *Archibald Scott Couper* gilt als der Vater des Bindestrichs^[31]. Man wird dies nur zögernd akzeptieren. Die Formeln des Physikers *Josef Loschmidt* fanden seinerzeit nicht die verdiente Beachtung, da nur in einem Privatdruck publiziert. Erst in den späten sechziger Jahren des vorigen Jahrhunderts bürgerte sich die noch heute verwendete Notation ein.

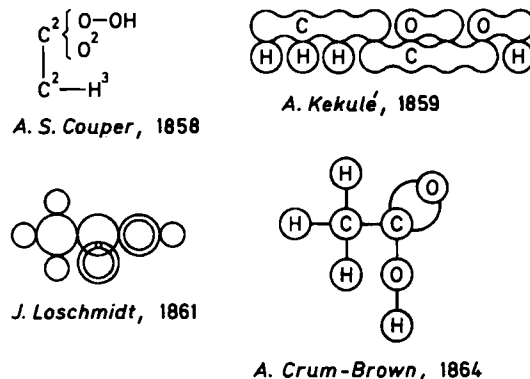


Abb. 15. Entwicklung der Strukturformel der Essigsäure.

Der 29jährige *Baeyer* wandte sich neuen Jagdgründen zu, ohne die Struktur der Harnsäure geklärt zu haben. Er hielt diese für eine Cyanamidbarbitursäure^[27]; *Baeyers* Typenformel ist im Sinne der Strukturformel der Abbildung 16 zu deuten. *Adolf Strecker*^[32] schlug 1868, also schon drei

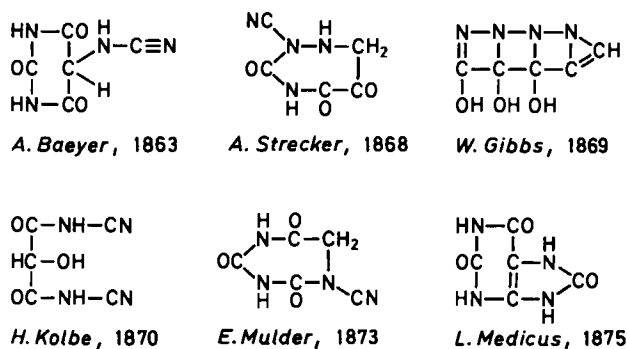


Abb. 16. Entwicklung der Harnsäure-Formel.

Jahre nach *Kekulé's* Benzolformel, eine cyclische Struktur vor, die von *Baeyers* Formel die Cyanamid-Gruppe entlehnte. Auch in *Hermann Kolbes* Formel eines Tartronsäure-bis-cyanamids^[33] lag kein Fortschritt; er gab eine Typenformel und bekannte sich auch 1878 noch nicht zur Strukturtheorie; vielmehr beklagte er die „Phantasiegebilde der sog. Kettentheorie und der Lehre vom Benzolring“^[34].

L. Medicus deduzierte 1875 geistreich die korrekte Formel der Harnsäure^[35] (Abb. 16), die 1889 durch die elegante Synthese von *Behrend* und *Roosen*^[36] Bestätigung fand.

Baeyers Arbeitsmethoden – eine Seitenbetrachtung! Um die Einfachheit seiner apparativen Hilfsmittel ranken sich

Anekdoten: So erzählte *Baeyer* dem zu Besuch weilenden *Emil Fischer* von einer großartigen neuen Apparatur; als man diese im Privatlabor besichtigte, sah man ein Reagensglas, am Stativ geklammert und mit Bunsenbrenner darunter.



Abb. 17.
A. von Baeyer, 1907 [10].

Das Photo des 72jährigen (Abb. 17) und Schülerberichte der Spätzeit trugen dazu bei, in *Baeyer* den Meister des Reagensglasversuchs zu sehen. Mag dies als Beschränkung für die späten Münchner Jahre gelten, gewiß trifft es nicht für die Berliner Aktivität zu. Der 27jährige *Baeyer* schrieb 1863 an *Kekulé* vom Fortgang der Harnsäure-Studien (Abb. 18):

„Am meisten Mühe und Zeit hat mir die Ausarbeitung der Darstellungsmethoden gemacht, aber ich bin jetzt so weit, daß ich alle Körperchen fabrikmäßig darstellen kann, und freue mich doppelt den zweiten Centner Harnsäure in Arbeit zu nehmen, da der erste sich zu den Vätern (Guanoenten vermuthlich) versammelt hat“.

*Die Arbeit geht sehr gut voran. Aber man muß
Menge Arbeit für die Ausarbeitung der
Versuchsbedingungen, gemacht, und ich bin jetzt
ferner, daß ich alle Körperchen fabrikmäßig
darstellen kann, und freue mich doppelt den
zweiten Centner Harnsäure in Arbeit zu
nehmen, da der erste sich zu den Vätern
(Guanoenten vermuthlich) versammelt hat.*

Abb. 18. Aus einem Brief *Baeyers* an *Kekulé* vom 22. März 1863.

In einem anderen Brief an *Kekulé* diskutierte *Baeyer* die Konstitution der „Pipi-Körper“, wie er sie scherzhaft kommentierte, und berichtete dann von einer sehr guten Methode, um Dialursäure aus Alloxantin mit Natriumamalgam zu bereiten^[37]:

„Ich brauche nun dazu große Mengen von Natrium, und möchte es nicht hier kaufen, weil es so teuer ist.“

Er benötigte etwa 10 Pfund Natrium und bat *Kekulé* um Vermittlung beim preisgünstigen Kauf. Dies alles übersteigt den Rahmen des Reagensglasversuchs.

Wenn es in einer Präparatevorschrift *Baeyers* hieß „man rührte 3 Stunden“, dann bedeutete es genau dies für den Experimentator. Eines Morgens in den späten Münchner Jahren quietschten zwei Rührwerke in *Baeyers* Labor, von einer primitiven Wasserturbine getrieben. *Baeyers* Zorn legte sich erst, als der Assistent glaubhaft versicherte, die Ausbeute werde durch die gleichmäßige Rührung verbessert. Am nächsten Tag bewunderte sogar *Lida Baeyer* den technischen Fortschritt und sinnierte, wie gut man damit Mayonnaise machen könne^[5].

5. Chemie hydroaromatischer Verbindungen und die Konstitution des Benzols

Zu den Sternstunden der Deutschen Chemischen Gesellschaft gehörte das Benzolfest, das 1890 zu Ehren von *August Kekulé* gefeiert wurde (Abb. 19).

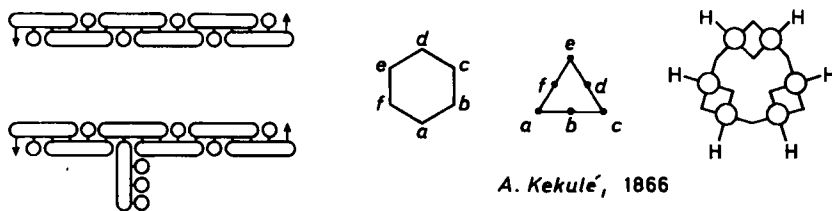
„Es galt dem Manne Dank und Huldigung darzubringen, welcher vor fünf und zwanzig Jahren seine fruchtbringende Theorie über die Constitution des Benzols und der aromatischen Verbindungen der chemischen Welt gegeben hatte. Beispiellos sind die Anregungen und Erfolge gewesen, welche Wissenschaft und Technik aus einem Gedanken gewonnen haben. So blieb denn auch die Feier nicht allein auf den immerhin schon bedeutenden Kreis von Fachgenossen beschränkt, sondern erregte weit allgemeinere Theilnahme.“^[38]



Abb. 19. Links: *Adolf von Baeyer*, 1890; rechts: *August Kekulé*, 1890.

Erst mit der cyclischen Benzolformel wurde eine rationelle Erschließung der aromatischen Reihe möglich. Aus Blinden waren Sehende geworden. *Adolf von Baeyer* war der Festredner und rief *Kekulé* zu^[39]:

„Sie haben in ihrer Benzoltheorie zuerst dem Gedanken Ausdruck gegeben, daß die Atome des Kohlenstoffs nicht nur einfache und verzweigte Ketten, sondern auch Ringe bilden können“.



A. Kekulé, 1865

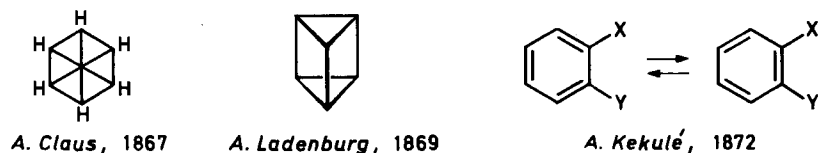


Abb. 20. Entwicklung der Benzolformel.

Die „Wurstformeln“ für Benzol und Toluol (Abb. 20), mit denen *Kekulé* 1865 arbeitete, ließen den Eingeweihten die Wechselfolge von Doppel- und Einfachbindungen erkennen; die beiden Pfeile an den Enden deuteten die Ringverknüpfung an^[40]. 1866 stellte *Kekulé* einer Sechseck-Formel ein Dreieck zur Seite; die beiden unterschieden sich in der Symmetrie der Substitutionsprodukte^[41]. Ende 1866 trat in *Kekulé's* Lehrbuch das Symbol rechts oben in Abbildung 20 auf.

Das Benzolproblem war damit nicht gelöst, da nach *Baeyer*^[39]

„das Benzol sich durchaus verschieden von den doppelte Bindungen enthaltenden Körpern der Fettreihe verhält“.

Dem trug *Claus* mit einer Diagonalformel und *Ladenburg*, besonders elegant, mit der Prismenformel Rechnung. Beide Formeln waren frei von einem schmerzlichen Nachteil: *Kekulé's* Formel ließ isomere *o*-Disubstitutionsprodukte erwarten. 1872 schuf *Kekulé* Abhilfe mit der etwas abenteuerlichen Oszillationshypothese; die Doppelbindungen sind nicht fixiert, sondern ständig wandernd zu denken^[42] (Abb. 20).

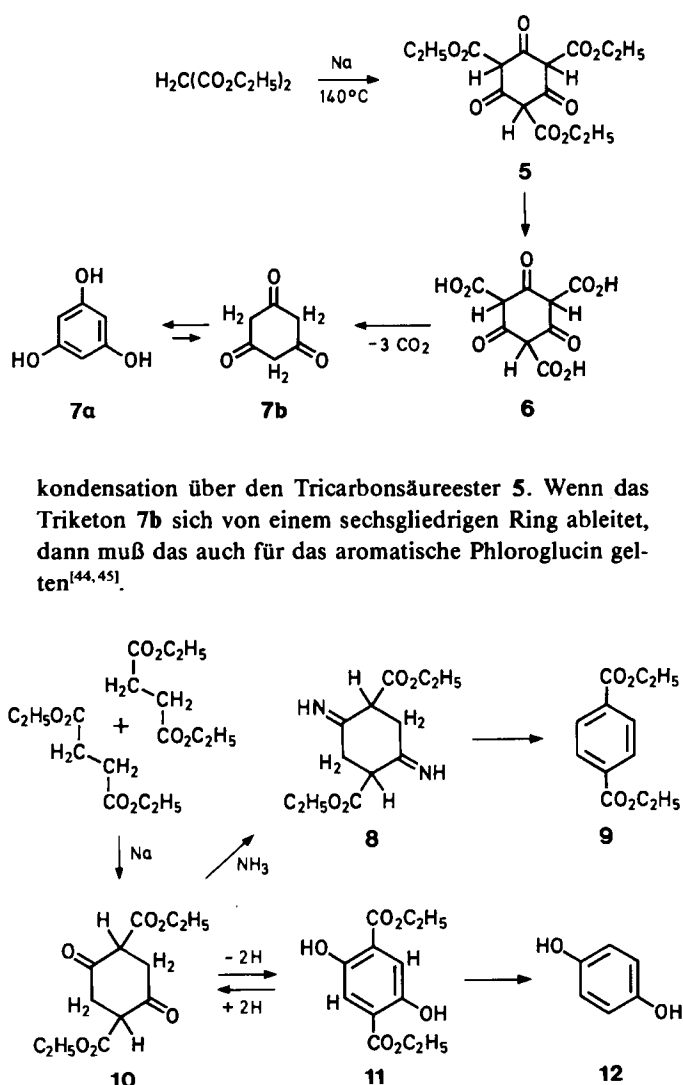
Die Produkte der Zweit- und Drittsubstitution waren die von einem regulären Sechsring erwarteten. Zahlreiche Zeitgenossen *Kekulé's* widmeten sich fasziniert dem Spiel auf dem Substitutionsklavier und den Fragen der Ortsbestimmung.

Baeyer ging es um das Bindungssystem des Benzols. Seinen *Kekulé-Vortrag*^[39] leitete er mit der Frage ein:

„... ist diese Theorie denn auch richtig gewesen?“

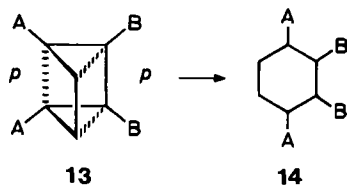
1866 sah *Baeyer* in der sauren Kondensation von drei Molekülen Aceton unter Bildung des Mesitylens eine eindrucksvolle Bestätigung der *Kekulé-Formel*; sollte doch die Abgabe von drei Molekülen Wasser zur abwechselnden Folge von Doppel- und Einfachbindungen führen^[43].

Phloroglucin läßt sich als Triphenol **7a** dreifach am Sauerstoff alkylieren. Die Bildung eines Trioxims ließ *Baeyer* eine tautomere Triketo-Form **7b** vermuten. Die letztere bereitete er auf durchsichtige Weise durch Ester-



kondensation über den Tricarbonsäureester **5**. Wenn das Triketon **7b** sich von einem sechsgliedrigen Ring ableitet, dann muß das auch für das aromatische Phloroglucin gelten^[44, 45].

Die Kondensation von zwei Molekülen Bernsteinsäureester ergab den konstitutionell gesicherten Succinylobernsteinsäureester **10**^[46]. Der Entzug zweier H-Atome mit Brom erbrachte den Dihydroxy-terephthalsäureester **11**, der sich mit Zink/Salzsäure leicht in die aliphatische Dihydroform **10** zurückverwandeln ließ^[47]. Die Benzol-Abkömmlinge teilen also mit Cyclohexan das Kohlenstoff-Skelett.



Baeyer führte anhand dieses Modells die Ladenburgsche Prismenformel^[48] auf geistreiche Weise ad absurdum^[45]. Will man vom Prisma 13 zum Cyclohexanring gelangen, dann muß man die drei gestrichelten Bindungen sprengen. Die Substituenten A definieren die *p*-Beziehung am Prisma; gleiches gilt für die beiden Substituenten B. Nur maximal eine *p*-Beziehung kann aber bei der Bildung des Cyclohexan-Derivats 14 in 1,4-Stellungen übergehen; die anderen *p*- werden zu 1,2-Beziehungen transformiert.

Der Succinylobernsteinsäureester 10 enthält die Estergruppen 1,4-ständig; gleiches gilt für die beiden Ketogruppen. Baeyer bewies nun, daß diese Lagebeziehung bei der Dehydrierung zum 2,5-Dihydroxyterephthalsäureester 11 erhalten blieb^[47]; dazu wurde 10 via Bis-imin 8 in mehreren Stufen in 9 übergeführt. Die *p*-Stellung der Substituenten im Hydrochinon 12 und im Terephthalsäureester 9 war damals schon gesichert.

In Kohlelagern findet man gelegentlich ein seltsames Mineral, den Honigstein; das ist das Aluminiumsalz der Mellithsäure. Baeyer erkannte diese als Benzolhexacarbonsäure^[49] und schrieb seinem Freunde Kekulé (Abb. 21):

„Mellithsäure ist: $C_6(CO \cdot HO)_6$, eine 6basische Säure, ich schicke Ihnen Akademieabdruck vom November. Giebt mit Naamalgam $C_6H_6(COHO)_6$, 6fach carboxyliertes Benzol und 6fach carboxyliertes C_6H_{12} , is das nich nett. Für Ihr Lehrbuch können Sie das verwenden, die Reihe der aromatischen Säuren ist jetzt vollendet, sonst aber bitte sagen Sie Niemandem etwas davon, und lassen Sie auch nicht über das Capitel arbeiten, da ich es jetzt von allen Seiten in Angriff nehme.“

Fast 20 Jahre später studierte Baeyer die Reduktion von Benzolcarbonsäuren mit Natriumamalgam in wäßrigem

Medium systematisch; er versprach sich Einblick in das Bindungssystem. Aromatische Kohlenwasserstoffe werden nicht von Natriumamalgam reduziert. Es sei daran erinnert, daß die katalytische Hydrierung noch nicht entdeckt war! Erst im Jahre 1900 überführte Paul Sabatier Benzol mit Wasserstoff am Nickelkontakt in Cyclohexan.

Mellithsäure ist:
 $C_6(CO \cdot HO)_6$
 ein 6basische Säure, ich schicke Ihnen Akademieabdruck vom November.
 Giebt mit Naamalgam
 $C_6H_6(COHO)_6$
 6fach carboxyliertes Benzol und
 6fach carboxyliertes C_6H_{12} , ist das nicht nett. Für Ihr Lehrbuch können Sie das verwenden, die Reihe der aromatischen Säuren ist jetzt vollendet, sonst aber bitte sagen Sie Niemandem etwas davon, und lassen Sie auch nicht über das Capitel arbeiten, da ich es jetzt von allen Seiten in Angriff nehme.

Abb. 21. Aus einem Brief Baeyers an Kekulé vom 17. Dezember 1866.

Nahm man die Reduktion der Terephthalsäure unter schonenden Bedingungen vor, gewann man die $\Delta^{2,5}$ -Dihydrosäure; die Wasserstoffanlagerung fand also an den carboxyl-tragenden C-Atomen statt^[50] (Abb. 22). Schon in siedendem Wasser trat Isomerisierung zur $\Delta^{1,5}$ - und unter Alkali-Katalyse zur $\Delta^{1,4}$ -Säure statt. Nicht die $\Delta^{2,5}$ -, wohl aber die $\Delta^{1,4}$ - und $\Delta^{1,5}$ -Dihydrosäure waren weiterer Reduktion mit Natriumamalgam zugänglich. Brom, Bromwasserstoff, Kaliumhydroxid und Kaliumpermanganat, das war das Arsenal der Reagentien, die als Sonden dienten. Staunenswert, damit die Konstitutionen der vier Dihydro- und der beiden Tetrahydroterephthalsäuren zweifelsfrei festzulegen! Das war die hohe Kunst der logischen Deduktion aus einem Netz experimenteller Verknüpfungen.

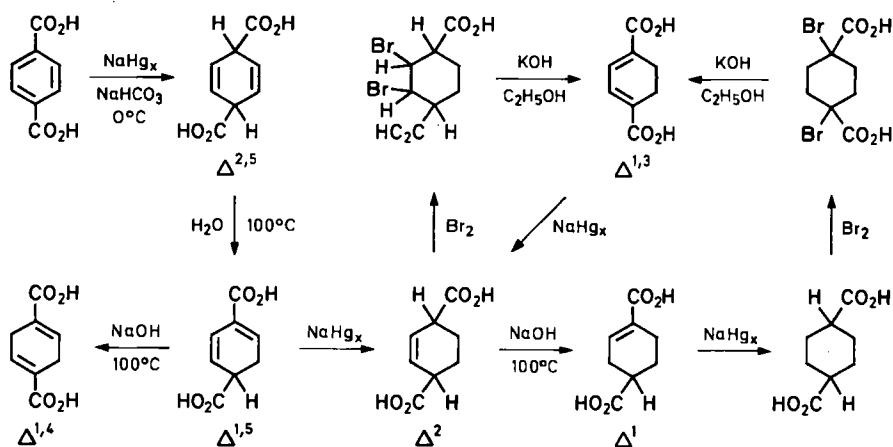
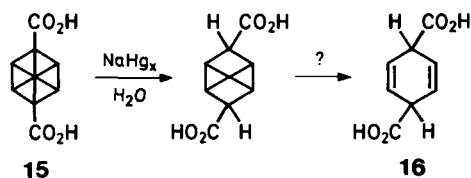
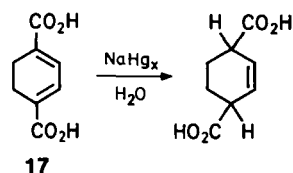


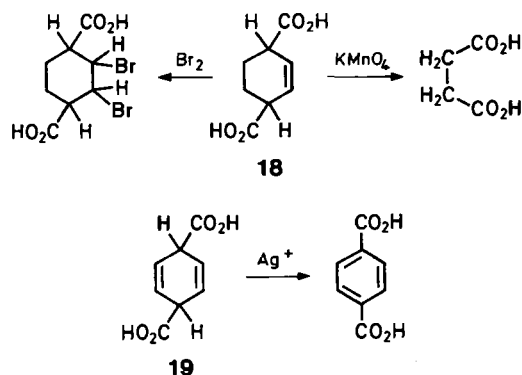
Abb. 22. Stufenweise Hydrierung der Terephthalsäure mit Natriumamalgam in Wasser.



Welche Rückschlüsse ergeben sich für das Benzolproblem? Die primäre 1,4-Anlagerung des Wasserstoffs entspricht in der Claus-Formel 15 der Terephthalsäure der Sprengung einer *p*-Bindung. Aber das Produkt, die $\Delta^{1,5}$ -Dihydrosäure 16, enthält nicht zwei restliche *p*-Bindungen, sondern hat normale olefinische Doppelbindungen^[50].



Eine wichtige Beobachtung: Die olefinische $\Delta^{1,3}$ -Dihydrosäure 17 nahm den Wasserstoff an den Enden des konjugierten Systems auf^[50]. Auch die Muconsäure, also die *offenkettige* Butadien-1,4-dicarbonsäure, wurde von Natriumamalgam und Wasser in 1,4-Stellung hydriert^[51]. *Baeyer* legte hier die Basis für die Studien von *Johannes Thiele*, der konjugierte Doppelbindungen als reaktive Einheit betrachten lehrte^[52]. Da auch Kekulé-Benzol konjugierte Doppelbindungen enthält, ist die Annahme von *p*-Bindungen im Benzol überflüssig.



Die olefinische Reaktivität der teilhydrierten Säuren verriet sich in den Umsetzungen mit Brom und Permanganat, wie an 18 als Beispiel illustriert. Dagegen überführte Permanganat die $\Delta^{2,5}$ -Dihydrosäure 19 in Terephthalsäure; schon Silber-Ionen waren dazu imstande^[50]! Das aromatische System ist energetisch begünstigt und verfügt über hohe Bildungstendenz. *Baeyers* Kommentar^[39]:

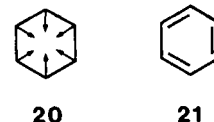
„Die Erklärung dieses Sprunges in den Eigenschaften bei der Bildung der dritten Doppelbindung ist die Aufgabe der Benzoltheorie“.

Das Benzol von 1890 bot Gelegenheit zum Resumé^[39]:

„Der Benzolring nähert sich einem Grenzzustand, den ich das ‚ideale Benzol‘ nennen möchte, in wel-

chem die sechs CH-Gruppen mit außerordentlicher Festigkeit aneinander gebunden sind, so daß der Ring als ein völlig symmetrischer erscheint und die vierte Valenz des Kohlenstoffs für unsere Wahrnehmung verschwindet“.

Welche Formulierung soll man wählen?



„... schlage ich vor, das ideale Benzol durch die Formel zu bezeichnen, welche ich „zentrische“ genannt habe, und durch Pfeile ... den starken nach innen gerichteten Druck auszudrücken.“

Die nach innen gerichteten Pfeile – *Henry Armstrong* und *Lothar Meyer* schlugen das gleiche Symbol 20 vor – deuteten den gemeinsamen Ausgleich der sechs restlichen Bindungen an, während die Kekulé-Formel 21 eine paarweise Kompensation bietet.

Unter bestimmten Bedingungen sind Benzol-Abkömmlinge Additionsreaktionen zugänglich; ein Beispiel ist die besprochene Hydrierung von Benzolcarbonsäuren mit Natriumamalgam und Wasser. Bei Naphthalin, Anthracen und Phenanthren fand man Übergänge von aromatischer zu olefinischer Reaktivität. Geradezu aktuell klingt *Baeyers* Beschreibung^[39]:

„Die beiden Grenzzustände des Benzols werden durch die Kekulé'sche und die zentrische Formel dargestellt. ... Die Natur des Benzolrings in irgend einem Derivat entspricht einem in der Mitte liegenden Zustand“.

Auch heute läßt sich eine empirische Beschreibung des aromatischen Zustandes schwerlich treffender gestalten.

Baeyer beleuchtete mit den zentralen Valenzen die Sonderstellung des Benzols. Er äußerte sich^[53]:

„Der Grund, weshalb die zentralen Valenzen passiv sind, läßt sich bei dem heutigen Zustand unserer Kenntnisse nicht angeben. Ob derselbe ... auf einer besonders dichten Beschaffenheit des Äthers im Mittelpunkt des Ringes beruht, mag dahingestellt bleiben.“

Es entlockt uns ein Lächeln, daß man jede Unklarheit dem Äther zuschrieb. Eine Rückblende sei erlaubt. Erst 1896 sollte *Henri Becquerel* die natürliche Radioaktivität entdecken. 1890 galt das Atom noch als *ατομος*, unteilbar. Man wußte nicht von Kern und Elektronenhülle; die Natur der chemischen Bindekräfte lag in tiefem Dunkel. *Ernst Mach* und *Wilhelm Ostwald*^[54] betrachteten die Atomvorstellung um die Jahrhundertwende als „nicht verifiziert“, und *Ostwalds* Buch „Prinzipien der Chemie“^[55] kam noch 1907 ohne Atome aus.

Adolf Baeyer, der Molekülmodelle aus Kugeln und Draht benutzte, hatte sich *van't Hoff's* Lehre von der Lage-

rung der Atome im Raum zu eigen gemacht. Er isolierte die hydrierten Terephthalsäuren in einer maleinoiden und einer fumaroiden Form (Abb. 23); die ersten waren leichter löslich als die zweiten. *Baeyer* wurde damit zum Entdecker der *cis,trans*-Isomerie bei Ringverbindungen^[50,53,55-57].

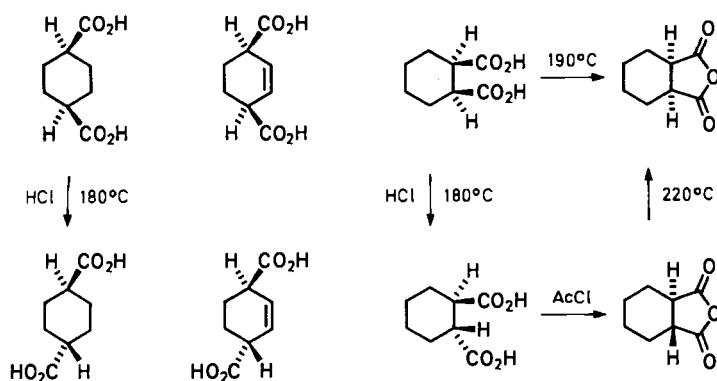


Abb. 23. Geometrische Isomerie bei hydrierten Benzoldicarbonsäuren; oben maleinoide Formen, unten fumaroiden Formen.

Bei den Hexahydro-phthalsäuren bot die Anhydridbildung ein wertvolles stereochemisches Kriterium^[58]. Während die *cis*-Säure schon thermisch in das Anhydrid überging, bedurfte es bei der *trans*-Verbindung der Einwirkung von Acetylchlorid^[57]. Im Gegensatz zur Fumarsäure ist also die *trans*-Hexahydrophthalsäure zur Anhydridbildung befähigt. Zielsicher führte *Baeyer* dies auf die Bindungswinkel zurück: 180° bei der Fumarsäure, geringer bei der Hexahydrophthalsäure. Auch die größere Stabilität des *cis*-Anhydrids, verglichen mit der des *trans*-Isomers, erklärte *Baeyer* so, wie wir das heute tun. Der Begriff der Ringspannung ist *Baeyers* Errungenschaft.

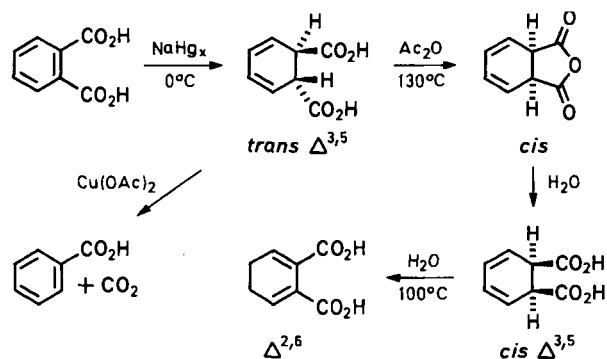


Abb. 24. Zur Chemie der Dihydrophthalsäuren.

Auch für die Phthalsäure bewies *Baeyer*, daß die Hydrierung primär an den carboxyl-tragenden C-Atomen angreift^[58] (Abb. 24). Die Aufmerksamkeit gelte hier einem Detail. Bei der Oxidation mit Silber-Ionen oder Kupfer(II)-Ionen verlor die $\Delta^{3,5}$ -Dihydro-phthalsäure Kohlendioxid und ging in Benzoesäure über^[58]. *Baeyers* Neigung, mechanische Modelle heranzuziehen, schlug geradezu einen Purzelbaum:

„Die Abspaltung der Kohlensäure rührt offenbar von der Erschütterung her, welche das α -Kohlenstoffatom – der Träger des Carboxyls – bei der Wegnahme des Wasserstoffs erleidet.“

Die Beliebtheit des mechanischen Modells ist verständlich. Die mechanische Theorie der Wärme, verbunden mit den Namen *Clausius*, *Maxwell* und *Boltzmann*, feierte in den Jahren 1860–1880 ihre größten Triumphe. Auf *Ludwig Boltzmann* geht das Bonmot zurück:

„Heute wird alles in den physikalisch-mechanischen Webstuhl eingelegt“.

In der Unfähigkeit der Isophthalsäure zur Anhydridbildung sah *Baeyer* ein Kriterium für die Steifigkeit des Benzolkerns (Abb. 25). Bei der *cis*-Hexahydro-isophthalsäure gibt es wieder ein Anhydrid. *Baeyer* und *Villiger* schlossen, daß der gesättigte Kohlenstoffring sich ebenso leicht verbiegen läßt wie eine offene Kette^[59].

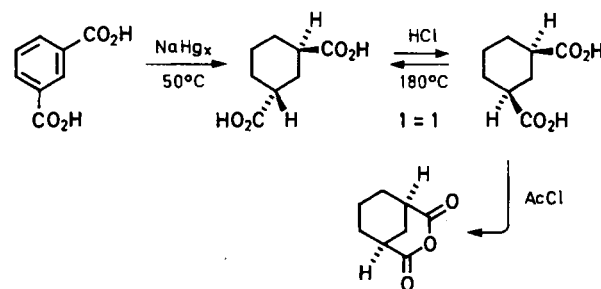
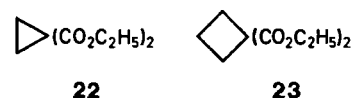


Abb. 25. Stereoisomere Hexahydroisophthalsäuren.

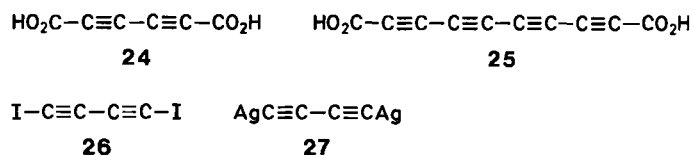
6. Die Spannungstheorie der Kohlenstoffringe

Wie kam es zur Spannungstheorie der Kohlenstoffringe? Aus welchen Quellen schöpfte *Baeyer* die Inspiration?

Victor Meyer konstatierte 1876, daß Reaktionen, bei denen man drei- oder viergliedrige Ringe erwartet, einen abweichenden Verlauf nahmen. Dies „macht die Nichtexistenzfähigkeit derselben wenigstens höchst wahrscheinlich“^[60].



1882 kam der 22jährige *William Henry Perkin jr.* nach München, um bei *Baeyer* seine Doktorarbeit auszuführen. Er hatte die Arbeit von *Victor Meyer* gelesen und ließ sich in persönlichen Gesprächen weder von *Meyer* noch von *Adolf Baeyer* oder *Emil Fischer* von seinem Vorhaben abbringen, drei- und viergliedrige Kohlenstoffringe herzustellen^[61]. Durch Malonester-Synthese baute er 1883 den Tetramethylen-1,1-dicarbonsäureester **23** und 1884 den Trimethylen-1,1-dicarbonsäureester **22** auf^[62]. Die leichte Öffnung des Cyclopropanrings war auffallend.



Persönliche Erfahrung wiegt immer am schwersten. *Baeyer* hatte Polyacetylene, unter anderem 24–27, dargestellt und beklagte deren Explosivität^[63]. So vermerkte er von 27:

„Diacetylsilber ... explodiert z. B. schon, wenn man es in feuchtem Zustande zwischen den Fingern reibt.“

Wenn beim Zerfall solcher Polyacetylene unter Bildung von „gewöhnlicher Kohle“ Wärme frei wird, geht das auf eine ungünstige valenzmäßige Absättigung an der CC-Dreifachbindung zurück.

Die „Theorie der Ringschließung“ bildete einen Annex der Polyacetylen-Publikation^[63]. Viel später, im Jahre 1929, kommentierte *Perkin* die *Baeyersche* Spannungstheorie^[61]:

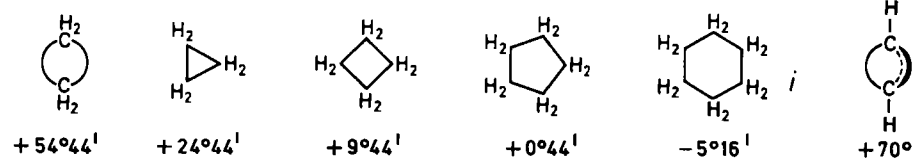
„This remarkable theory, published in August 1885, occupies only two pages of print and its description always seems to me to be a striking example of how much can be said in a very small place“.

Hier kommt die 100 Jahre alte Spannungstheorie:

„Wenn eine Kette von 5 oder 6 Gliedern sich leicht, eine von weniger oder mehr Gliedern sich schwierig oder auch gar nicht schließen läßt, so müssen dafür offenbar räumliche Gründe vorhanden sein.“

Auf der Basis des Tetraederwinkels von $109^{\circ}28'$ im Methan kam *Baeyer* zu der Schlußfolgerung:

„Die Richtung der Anziehung kann eine Ablenkung erfahren, die jedoch eine mit der Größe der letzteren wachsende Spannung zur Folge hat.“



Am Modell läßt sich der fünfgliedrige Ring nahezu ohne Abbeugung realisieren, aber die Winkelabweichung in den kleineren oder den größeren, für eben gehaltenen Ringen erzeugt Spannung (Abb. 26). *Baeyer* war der erste, der das Ethylen mutig als erstes Glied der Cycloalkan-Reihe betrachtete:

„Das Dimethylen ist in der Tat der lockerste Ring, welcher von Bromwasserstoff, Brom und sogar Jod gesprengt wird, das Trimethylen wird nur durch Bromwasserstoff, aber nicht durch Brom aufgelöst; das Tetramethylen und das Hexamethylen endlich sind nicht oder sehr schwer zu sprengen.“

Mit den Namen *Niels Bohr*, *G. N. Lewis*, *W. Heitler* und *F. London* sei der Weg angedeutet, der in der Folgezeit zur quantenmechanischen Beschreibung der Kovalenz geführt hat. *Erich Hückel* betrachtete 1930 die CC-Doppelbindung als Compositum zweier Bindungen, die sich in der Symmetrie der Elektronenverteilung unterscheiden und mit σ und π gekennzeichnet werden^[64]. Diese Auffassung hat sich als fruchtbar erwiesen. Ist sie richtig? Das ist eine Gretchenfrage. Verschiedenartige Modelle ermöglichen eine konsistente mathematische Beschreibung. *Linus Pauling* bevorzugte schon 1931 das *Baeyersche* Modell des Ethylens mit zwei gebogenen Bindungen^[65], obgleich das Molekülorbital-Verfahren für Hückel- und Pauling-Ethylen identische quantenmechanische Ausdrücke liefert. 1958 führte *Pauling* zahlreiche Argumente auf, die ihn das bent-bond-Konzept bevorzugen ließen^[66]:

“I contend that the σ, π description is less satisfactory than the bent-bond description, that this innovation is only ephemeral, and that the use of the σ, π description will die out before long”.

Es ist unklar, warum *Baeyer*, der so gern mit Molekülmodellen spielte, den sechsgliedrigen Ring für eben hielt. 1890 erkannte *G. Sachse*, daß es zwei nichtplanare Formen des Cyclohexans gibt, die keine Abbeugung des Tetraederwinkels erfordern^[67], eine Auffassung, die später von *E. Mohr*^[68] präzisiert und für größere Ringe erweitert wurde. 1905 reflektierte *Baeyer* in seinen „Erinnerungen“^[6]:

„*Sachse* hat ... den Einwand gemacht, daß es nicht nötig sei, mit mir anzunehmen, daß die größeren Ringe in einer Ebene liegen ... Vom mathematischen Standpunkt aus ist das gewiß richtig, in der Wirklichkeit scheint meine Theorie merkwürdigerweise aber doch zuzutreffen. Woher dies kommt, ist unklar ...“

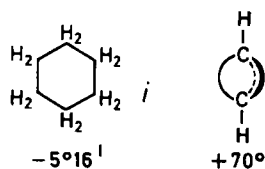


Abb. 26. Abbeugung des Tetraederwinkels, $0,5 (109^{\circ}28' - \alpha)$, in Kohlenstoffringen [63].

Wie erklärt sich *Baeyers* irrige Auffassung? Wären größere als sechsgliedrige Ringe frei von Spannung, warum ist dann ihre Bildungstendenz so gering? Jahrzehnte später gewann man die Erkenntnis, daß der Ringspannung nicht nur die Abbeugung des Valenzwinkels – auch heute noch *Baeyer-Spannung* genannt – zugrunde liegt. Mit konformativer Spannung und van-der-Waals-Repulsion treten weitere Komponenten hinzu und bestimmen den Energieinhalt eines Ringes.

Für das Acetylen nahm *Baeyer* ein käfigartiges Bindungssystem an (Abb. 26), wobei jede der drei Bindungen um 70° vom Tetraederwinkel abweicht. Beim explosionsartigen Übergang der Polyacetylene in elementaren Koh-

lenstoff sollte nach *Baeyer* die „in Form von Spannung enthaltene Kraft frei werden.“ Er glaubte, daß die „schwarze Kohle“ eine stabile Anordnung mit möglichst vielen einfachen Bindungen sei. Man wußte damals weder von der graphitischen Natur dieser schwarzen Kohle noch von der Struktur des Graphits.

7. Epilog

Wenn man die Zahlen von *Baeyers* Publikationen gemäß Abbildung 27 als Maßstab der persönlichen Kraftreserve akzeptiert, dann konstatiert man ein breites Maximum für den Zeitraum vom dreißigsten bis zum fünfzigsten und ein noch erstaunliches Niveau bis zum siebzigsten Lebensjahr.

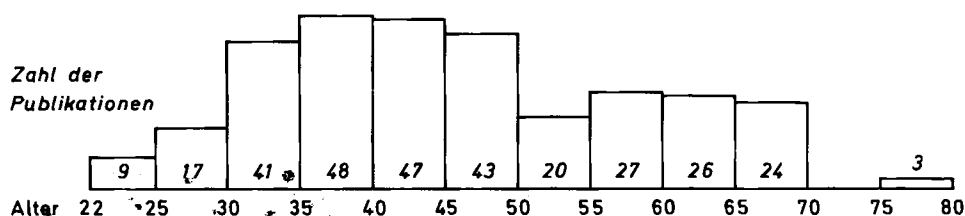


Abb. 27. Zahlen von *Baeyers* Publikationen für Fünfjahreszeiträume, gegen das Lebensalter aufgetragen.

Von den Chemikern, die *Baeyer* in das wissenschaftliche Denken und in die Experimentierkunst einwies, sei hier eine bescheidene Zahl aufgeführt: *G. von Brüning, W. Dieckmann, C. Duisberg, E. Fischer, O. Fischer, P. Friedländer, C. Graebe, E. Hepp, B. Homolka, W. Ipatieff, C. Liebermann, E. ter Meer, V. Meyer, W. A. Noyes, W. H. Perkin jr., H. Rupe, C. Schraube, V. Villiger*. Wohl die meisten seiner Experimentalarbeiten hat *Baeyer*, der jeweils nur eine kleine Mitarbeitergruppe betreute, mit eigenen Händen ausgeführt.

Viel größer ist die illustre Tafel derer, die *Willstätter* als *Baeyers* „Schüler im weiteren Sinne“ bezeichnete^[69] und von denen in Auswahl genannt seien: *E. Bamberger, Th. Curtius, L. Claisen, O. Dimroth, A. Einhorn, M. Gomberg, K. A. Hofmann, A. F. Holleman, W. Koenigs, H. von Pechmann, W. Schlenk, J. Thiele, H. Wieland, R. Willstätter*. Diese Wissenschaftler haben in *Baeyers* Umgebung gearbeitet, wurden von ihm beeinflusst und angeregt und betrachteten sich zur Schule gehörend. So hat etwa *Heinrich Wieland* bei *Johannes Thiele* promoviert, und *Alfred Einhorn* war der Doktorvater *Richard Willstätters*. Warum



Abb. 28. Bronzebüste *Adolf von Baeyers* (A. von Hildebrand, 1905).

beckmesserisch die Grenzen der Schule festlegen wollen? Nehmen wir lieber staunend den Einfluß von *Baeyers* Persönlichkeit wahr!

In das Geheimnis des Erfolgs brachte die Feier zu *Baeyers* 70. Geburtstag etwas Licht. Die Schüler und Freunde hatten dem Jubilar eine Bronzebüste geschenkt (Abb. 28). Sie ist das Werk *Adolf von Hildebrands*, der in München auch den Wittelsbacher Brunnen schuf.

In seiner Dankansprache führte *Baeyer* aus^[70]:

„Wenn ich so zahlreiche Schüler gehabt habe und gute Erfolge im wissenschaftlichen Leben, so glaube ich, rührt das hauptsächlich davon her, weil ich gerade zur rechten Zeit in die Wissenschaft eingetreten bin“.

Da *Baeyer* seine Doktorarbeit in *Kekulé*s Laboratorium über ein selbstgewähltes Thema ausführte, bezeichnete er sich selbst gelegentlich als Autodidakt. Es trifft nicht zu: *Baeyer* war *Kekulé*s Schüler im ureigentlichen Sinn.

August Kekulé konzipierte seine Strukturtheorie in Heidelberg und veröffentlichte sie 1858; in der Entwicklung der Organischen Chemie fiel ihr die Rolle einer Initialzündung zu, ebenso wie der Benzoltheorie von 1865.

Das geistige Band fand in einem Brief *Baeyers* an *Kekulé* aus dem Jahr 1865 (Abb. 29) beredten Ausdruck:

„Ihr Exposé der aromatischen Verbindungen ist mir erst kürzlich zu Gesicht gekommen. Ich wurde dabei lebhaft daran erinnert wie sehr ich Ihr Schü-

der Ihr Brief u. Ihr interessanter
Mittheilungen sehr in Freude man
haben dankt. Ihr expose' der aromatischen
Verbindungen ist mir erst kürzlich zu
Gesicht gekommen. Ich wurde dabei lebhaft
daran erinnert wie sehr ich Ihr
bist, und ich ist mir einigem Momenten die
Theorie der aromatischen Körper in der
Form, wie ich sie aufstellen
vorgeschlagen habe. Die haben diese Aufsätze
für Ihre 58 beigetragen, unsere muß jetzt
dieses material abwarten und fertig ist.

Abb. 29. Aus einem Brief *Baeyers* an *Kekulé* vom 26. April 1865.

ler bin, da ich vor einigen Monaten die Theorie der aromatischen Gruppe in derselben Form, mit beinahe denselben Worten vorgetragen habe.“

Zwei weitere Sätze aus *Baeyers Dankadresse*^[70] gelten *Kekulé* und der eigenen Ortsbestimmung.

„*Kekulé* interessierte sich nicht für die Körper selbst, sondern nur dafür, ob seine Ansicht mit dem Verhalten des Körpers übereinstimmte, und probierte das.“

„Und mir fiel nun das zu, was dem Bergmann zufällt. Ich fand, daß es meine Aufgabe wäre, der Natur wieder näher zu treten und die Dinge selber anzusehen, wie sie aussehen.“

Der größere zeitliche Abstand entzerrt manche Perspektive. Dem Autor erscheint der Unterschied der beiden großen Persönlichkeiten weniger ausgeprägt, und er hofft, daß die gewählten Beispiele in diesem Sinne sprachen.



Abb. 30. Richard Willstätter (Radierung von Peter Halm).

Nicht nur das Anfangswort, sondern auch das Schlußwort sei *Richard Willstätter* (Abb. 31) gegeben, der sich als dankbarer Schüler über *Baeyer* äußerte^[69]:

„Im jahrelangen nahen und herzlichen Verkehr hat *Kekulé*, der seine Anschauungen schon im Keimen und Reifen zu äußern pflegte, den um sechs Jahre jüngeren Freund auf einen hohen Standort geführt ... Er hat ihm die neue Orientierung mitgegeben, mit der allein er sich, und zwar sein ganzes Leben lang, in alten und neuen Bereichen der Kohlenstoffverbindungen zurechtfinden, die großen Straßen beherrschen und viele Seitenpfade erschließen konnte.“

Eingegangen am 29. Oktober 1985 [A 572]

- [1] R. Willstätter: *Aus meinem Leben*, Verlag Chemie, Weinheim 1949.
- [2] Verlag R. Oldenburg, München 1873.
- [3] F. Sertürner, *Gilberts Ann. Phys.* 55 (1817) 56.
- [4] C. Schorlemmer, *Ann. Pharm.* 131 (1864) 76.
- [5] Zitiert nach der sehr guten Biographie von K. Schmorl: *Adolf von Baeyer*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1952.
- [6] A. von Baeyer, „Erinnerungen aus meinem Leben“, in: *Gesammelte Werke*, F. Vieweg, Braunschweig 1905.

- [7] A. von Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 33 (1900) LI.
- [8] W. Ruske: *100 Jahre Deutsche Chemische Gesellschaft*, Verlag Chemie, Weinheim 1967.
- [9] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1 (1868) 17.
- [10] Photos aus W. Prandtl: *Die Geschichte des Chemischen Laboratoriums der Bayerischen Akademie der Wissenschaften in München*, Verlag Chemie, Weinheim 1952.
- [11] A. Baeyer, *Ann. Chem. Pharm.* 140 (1866) 295; *ibid. Suppl.* 7 (1870) 56.
- [12] A. Baeyer, A. Emmerling, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 3 (1870) 514.
- [13] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 10 (1877) 1358.
- [14] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 12 (1879) 1320.
- [15] V. von Richter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 16 (1883) 677.
- [16] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 5 (1872) 1094.
- [17] A. Baeyer, O. Zeidler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 7 (1874) 1180.
- [18] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 4 (1871) 658.
- [19] E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 7 (1874) 1211; A. Baeyer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 183 (1876) 1.
- [20] A. Baeyer, H. Caro, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 7 (1874) 809.
- [21] A. Baeyer, V. Villiger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 35 (1902) 1189.
- [22] A. von Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 33 (1900) 3771.
- [23] F. Wöhler, J. Liebig, *Ann. Chem. Pharm.* 26 (1838) 241.
- [24] A. Baeyer, *Ann. Chem. Pharm.* 117 (1861) 178; 119 (1861) 126.
- [25] A. Baeyer, *Z. Chem. Pharm.* 1862, 289.
- [26] A. Baeyer, *Ann. Chem. Pharm.* 130 (1864) 129.
- [27] A. Baeyer, *Ann. Chem. Pharm.* 127 (1863) 1, 199.
- [28] A. Kekulé, *Ann. Chem. Pharm.* 106 (1858) 129.
- [29] A. Kekulé: *Lehrbuch*, Bd. II, S. 249–250 (1864); zitiert nach C. Graebe: *Geschichte der Organischen Chemie*, Bd. I, J. Springer, Berlin 1920, S. 234.
- [30] A. Kekulé, wie [29], Bd. I, S. 150–165.
- [31] A. S. Couper, *Ann. Chim. (Paris)* [3] 53 (1858) 469.
- [32] A. Strecker: *Lehrbuch der organischen Chemie*, 1868, S. 800, zitiert nach L. Medicus [35].
- [33] H. Kolbe, *J. Prakt. Chem.* [2] 1 (1870) 134.
- [34] H. Kolbe, *J. Prakt. Chem.* [2] 17 (1878) 139.
- [35] L. Medicus, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 175 (1875) 230.
- [36] R. Behrend, O. Roosen, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 251 (1889) 235.
- [37] Brief vom 2. November 1861.
- [38] Bericht von G. Schultz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 23 (1890) 1265.
- [39] A. von Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 23 (1890) 1272.
- [40] A. Kekulé, *Bull. Soc. Chim. Fr.* [2] 3 (1865) 98.
- [41] A. Kekulé, *Ann. Chem. Pharm.* 137 (1866) 129.
- [42] A. Kekulé, *Ann. Chem. Pharm.* 162 (1872) 77.
- [43] A. Baeyer, *Ann. Chem. Pharm.* 140 (1866) 306.
- [44] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 18 (1885) 3454; 19 (1886) 159.
- [45] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 19 (1886) 1797.
- [46] F. Herrmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 211 (1882) 306; W. Wedel, *ibid.* 219 (1883) 71; C. Duisberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 16 (1883) 133.
- [47] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 19 (1886) 428.
- [48] A. Ladenburg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 2 (1869) 140, 272; *Justus Liebigs Ann. Chem.* 172 (1874) 331; 179 (1875) 163.
- [49] A. Baeyer, *Ann. Chem. Pharm.* 141 (1867) 271; *ibid. Suppl.* 7 (1870) 1.
- [50] A. Baeyer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 251 (1889) 257.
- [51] A. Baeyer, H. Rupe, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 256 (1890) 1.
- [52] J. Thiele, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 306 (1899) 87.
- [53] A. Baeyer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 245 (1888) 103.
- [54] W. Ostwald, Die Überwindung des wissenschaftlichen Materialismus (Vortrag), *Z. Phys. Chem.* 18 (1895) 305.
- [55] W. Ostwald: *Prinzipien der Chemie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1907.
- [56] A. Baeyer, J. Herb, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 258 (1890) 1.
- [57] A. Baeyer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 258 (1890) 145.
- [58] A. Baeyer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 269 (1892) 145.
- [59] A. Baeyer, V. Villiger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 276 (1893) 255; siehe auch W. H. Perkin Jr., *J. Chem. Soc.* 59 (1891) 798.
- [60] V. Meyer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 180 (1876) 192.
- [61] W. H. Perkin Jr., *J. Chem. Soc.* 1929, 1347.
- [62] W. H. Perkin Jr., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 16 (1883) 1787; 17 (1884) 54.
- [63] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 18 (1885) 2269.
- [64] E. Hückel, *Z. Phys.* 60 (1930) 423; *Z. Elektrochem.* 43 (1937) 752.
- [65] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* 53 (1931) 1367.
- [66] L. Pauling: *Theoretical Organic Chemistry (Kekulé Symposium, London)*, Butterworths, London 1959, S. 1; siehe auch L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca 1960; *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 133.
- [67] H. Sachse, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 23 (1890) 1363; *Z. Phys. Chem.* 10 (1892) 203.
- [68] E. Mohr, *J. Prakt. Chem.* [2] 98 (1918) 315.
- [69] R. Willstätter, „Adolf von Baeyer“ in G. Bugge (Hrsg.): *Das Buch der großen Chemiker*, Bd. 2, 6. unveränderter Nachdruck der 1. Aufl. von 1929, Verlag Chemie, Weinheim 1984, S. 329.
- [70] A. von Baeyer, *Vorfeier des 70. Geburtstages am 2. Oktober 1905*, Dr. Wildsche Buchdruckerei, München 1905.