

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1935, Nr. 12/13.

— Abteilung A (Vereinsnachrichten) —

4. Dezember.

Friedrich Richter:
Adolf v. Baeyer, zur hundertsten Wiederkehr
seines Geburtstages.

(Eingegangen am 15. November 1935.)

Erst wenige Tage trennen uns von einem Gedenktag besonderer Art: am 31. Oktober wurde vor 100 Jahren in Berlin einer unserer größten Chemiker, Adolf v. Baeyer, geboren. Sein Name ruft in uns die Erinnerung an jene glanzvolle Epoche wach, in der der festgefügte Bau der modernen organischen Chemie aufgeführt wurde. Wer den vollen Umfang des Einflusses von Baeyer auf die Entwicklung unserer Wissenschaft und die Rolle, die er gemäß seiner wissenschaftlichen Veranlagung dabei spielte, ermessen will, muß sich den Zustand der organischen Chemie zu jener Zeit vergegenwärtigen, da Baeyer den chemischen Kampfplatz betrat. Die damals herrschende Typen-Lehre hatte es nicht vermocht, einen näheren Einblick in den Bau der organischen Verbindungen zu vermitteln, und die Vorstellungen über die molekularen Bindungs-Verhältnisse waren noch so unklar, daß Baeyer in einer 1857 ausgeführten Studenten-Arbeit den Versuch unternehmen konnte, die Existenz isomerer Methylchloride nachzuweisen. Erst die 1858 erschienene programmatische Abhandlung Kekulé's „Über die Konstitution und die Metamorphosen chemischer Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs“ lüftete ein wenig den Schleier des Geheimnisses, das die organische Chemie bisher umgeben hatte. Ungleich Kekulé, dessen erster Schüler er war, und durch dessen Einfluß sein Denken alsbald in die Bahnen der Strukturchemie gelenkt wurde, war Baeyer kein Theoretiker, der „die Natur kommandieren wollte“. Er entsprach vielmehr dem Typus des Naturforschers, von dem er selbst gefordert hat: „Er soll nicht herrschen, sondern horchen, er soll sich dem Gehorchten anpassen und nach ihm ummodeln.“ So sind seine Arbeiten nicht die Erfüllung eines Programms auf Grund einer ihm vorschwebenden Theorie, die es zu beweisen gegolten hätte; es war vielmehr ein ursprünglicher, schon in der Kindheit ausgeprägter Hang zum Beobachten und die Freude an der sinnlichen Erscheinung, die häufig ganz äußerliche Anlässe wie das Geschenk einiger Schächtelchen mit Harnsäure-Derivaten oder einer Probe Honigstein zum Ausgangspunkt bedeutsamer Untersuchungen werden ließ. Hier tritt nun die glückhafte Übereinstimmung in Baeyers genialer Veranlagung und der wissenschaftlichen Situation seiner Zeit auf das deutlichste in Erscheinung: jede dieser Substanzen wurde ihm zu einem

Eingangs-Tor in unerforschte Gebiete, die er, Kekulé's spekulatives Rüstzeug geschmeidig, aber gänzlich undoktrinär benutzend, mit einem stets auf das Wesentliche gerichteten Sinn und einer in den Mitteln einfachen Experimentierkunst ohnegleichen erschloß und erst nach Eroberung der strategisch wichtigen Positionen verließ. Eine vollständige Würdigung von Baeyers Lebenswerk verbietet sich an dieser Stelle. Nur einige seiner hervorragendsten Leistungen wollen wir an unserem Auge vorüberziehen lassen.

In Berlin, wo er nach seiner Habilitation 12 Jahre als Professor an dem Gewerbe-Institut¹⁾ in der Klosterstraße, dem Vorläufer der Technischen Hochschule, wirkte, gelang es ihm, Ordnung in die Wirrnis der Harnsäure-Abkömmlinge zu bringen. Er stellte die Konstitution des Alloxans sicher, verwandelte Allantoin in das auch synthetisch gewonnene Hydantoin, erkannte die zentrale Stellung der Barbitursäure und drang mit der Darstellung der Pseudo-harnsäure bis nahe an die Synthese der Harnsäure vor. Die vermutete Ähnlichkeit des Alloxans mit dem Isatin veranlaßte ihn, diese ihm von den Experimenten seiner Kinderzeit her wohl vertraute Substanz ebenfalls der Reduktion zu unterwerfen. Die Frucht dieser Untersuchungen war die Darstellung von Dioxindol und Oxindol, denen sich mit Hilfe der neu eingeführten Methode der Zinkstaub-Destillation als letztes Reduktionsprodukt das Indol anreihen ließ. Mit einem Vortrag über diese Resultate eröffnete Baeyer am 27. Januar 1868 die erste wissenschaftliche Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft, die dadurch zu einem in der Chemie-Geschichte glanzvollen Ereignis gestempelt ist. 1870 erhielten diese Studien ihre vorläufige Krönung durch die Darstellung von Indigo aus Isatinchlorid. In einem Anhang der gleichen Arbeit wurden mit divinatorischem Scharfblick die noch heute geltenden Formeln von Pyrrol, Indol und Furan aufgestellt. Die Kunde, daß Kekulé eine Synthese des Isatins plane, bewog Baeyer, diese Arbeiten zunächst zu unterbrechen. Erst 8 Jahre später wurde im Münchener Laboratorium die endgültige Konstitutions-Aufklärung des Indigos in Angriff genommen, die Synthese von Oxindol und Isatin beschrieben und jene berühmte Reihe von Indigo-Synthesen aus Dinitro-diphenyldiacetylen, *o*-Nitrophenyl-propionsäure und *o*-Nitro-benzaldehyd verwirklicht, die Baeyer 1900 in einem Vortrag zur Eröffnung des Hofmann-Hauses selbst geschildert hat. Auf diesen Arbeiten fußen die industriellen Indigo-Synthesen nach Heumann und Pflieger, die der deutschen chemischen Industrie einen ungeheuren Auftrieb gegeben haben und dadurch nicht wegzudenkende Faktoren in der deutschen Volkswirtschaft geworden sind: wurde doch die Vermehrung unseres Volksvermögens durch den synthetischen Indigo in den Jahren 1897—1913 auf eine halbe Milliarde Goldmark geschätzt. Noch in Baeyers Berliner Zeit fallen weitere wichtige Beobachtungen, die nicht nur wissenschaftlich bedeutungsvoll sind, sondern auch wesentlichen

¹⁾ Auf Veranlassung von Beuth wurde im Jahre 1821 in der Klosterstr. 36 in Berlin die „Technische Schule“ gegründet, die dazu bestimmt war, die Söhne von Handwerkern für die höheren Aufgaben der Industrie und Technik auszubilden. Sie erhielt im Jahre 1827 den Namen Gewerbe-Institut, 1866 wurde sie zur Gewerbe-Akademie erhoben und schließlich 1879 mit der Bau-Akademie zur jetzigen Technischen Hochschule vereinigt. Von bekannten Chemikern, die am Gewerbe-Institut wirkten, seien hier noch Rammelsberg, Magnus und Liebermann genannt. Die Zöglinge des Gewerbe-Instituts schlossen sich 1847 zu dem Verein „Die Hütte“ zusammen, aus dem 1856 der Verein Deutscher Ingenieure hervorging.

Anteil an dem Aufschwung der jungen deutschen Teerfarben-Industrie gehabt haben. Die am Indol erprobte Methode der Zinkstaub-Destillation führte Graebe und Liebermann 1868 zur Konstitutions-Aufklärung des Alizarins, der die technische Darstellung aus dem Teer-Anthracen auf dem Fuße folgte. Baeyer beschäftigte sich zu jener Zeit mit dem Studium von Wasserabspaltungs-Reaktionen, dem wir u. a. jene berühmte Abhandlung über die Kohlensäure-Assimilation und die Gärungs-Erscheinungen verdanken, und entdeckte bei der Einwirkung von Phthalsäure-anhydrid auf Phenole die später eingehend untersuchte Klasse der Phthaleine, deren erste Vertreter Gallein, Coerulein und Fluorescein bildeten. Es ist bezeichnend für Baeyers nur auf Erkenntnis gerichtetes Streben, daß er an der industriellen Verwertung seiner Entdeckungen niemals interessiert war. Zur wirtschaftlichen Durchführung der Indigo-Verfahren bedurfte es noch einer 18-jährigen angestrengten Arbeit seitens der Industrie. So ist der Einfluß von Baeyers Entdeckungen auf den Fortschritt der Technik gleichzeitig ein eindrucksvolles Beispiel für die Tatsache, daß die Industrie der reinen, uneigennütigen Forschung bedarf, um zu gedeihen, und daß die Verwirklichung von Ideen, für die die Zeit noch nicht reif ist, auch durch Aufwand großer Mittel nicht von heute auf morgen erzwungen werden kann. In unmittelbarem Zusammenhang mit Baeyers Indigo-Arbeiten steht ferner die Gewinnung von Chinolin aus dem synthetisch zugänglichen Hydro-carbostyryl. Mit dieser Reaktion wurde erstmalig ein exakter Beweis für die Körner-Dewarsche Formel des Pyridins gegeben und damit die Chemie der Pyridin- und Chinolin-Gruppe auf eine sichere Grundlage gestellt.

Mit der Bearbeitung der Mellitsäure begann Baeyer eine Untersuchungs-Reihe, die ihn auf das Problem der Benzol-Konstitution führte und wohl den Höhepunkt seines Schaffens bedeutet. 1865 hatte Kekulé seine Benzol-Formel aufgestellt, und schon 1871 konnte Baeyer in umfangreichen Abhandlungen über die Gewinnung nahezu aller im Sinne Kekulés theoretisch möglichen Benzol-carbonsäuren berichten, wenn auch auf eine abschließende Ortsbestimmung wegen der großen, damit verknüpften Schwierigkeiten verzichtet werden mußte. Auch eine Hydrierung der Benzol-Derivate wurde damals schon in Angriff genommen. Sie führte zu isomeren Säuren, deren Verhältnis zu jener Zeit unklar bleiben mußte, aber in Baeyer alsbald die Erinnerung an die isomeren Pflanzensäuren wachrief. Erst die 1874 geborene Theorie von van't Hoff und Le Bel, die in Baeyer sofort einen begeisterten Anhänger fand, gestattete die Deutung dieser Isomerie. 10 Jahre später finden wir Baeyer mit Arbeiten über die Natur des Kohlenstoffatoms beschäftigt. In der Absicht, Ketten von „reinen“ Kohlenstoffatomen zu erzeugen, studiert er die Darstellung der Poly-acetylen-Verbindungen. Ihre Explosivität führt ihn auf den Gedanken der Spannungs-Theorie, die als Ausdruck der relativen Konstanz der Valenzwinkel auch heute noch eine gewisse symbolische Bedeutung besitzt, und auf welche die geistvollen Worte Ladenburgs in seiner Vorrede zur „Theorie der aromatischen Verbindungen“ (1876) Anwendung finden: „Ich bin der Ansicht, daß in einer Wissenschaft logische Deduktionen aus einer, wenn auch schwachen, Hypothese hervorgegangen, wenn sie, wie das hier der Fall ist, direkt durch die Tatsachen bestätigt werden können, ihre Bedeutung haben und selbst beibehalten, wenn ihre Grundlage erschüttert oder gar bei Seite geschoben ist. Häufig findet sich dann eine neue Form für dieselben, unter denen sie auch bei anderem

Ausgangspunkt brauchbar werden.“ Die gelegentlich der Indigo-Arbeiten gemachte Erfahrung von der bevorzugten Bildung 5- und 6-gliedriger Ringe hat zur Konzeption der Spannungs-Theorie das ihrige beigetragen. Bedenkt man, daß noch wenige Jahre zuvor V. Meyer die Existenz der Kohlenstoffringe von kleiner Gliederzahl in Zweifel gezogen hatte, und daß erst Mitte der achtziger Jahre durch die Synthesen von Perkin und Wislicenus die ersten isocyclischen Ringe mit weniger als 6 Gliedern bekannt wurden; so versteht man, wie sehr Baeyers Voraussagen über die Beständigkeit solcher Gebilde die Forschung befruchten mußten: „Durch die von Baeyer vorgetragene Theorie ist zum ersten Male die Möglichkeit gegeben worden, über die wirkliche körperliche Gestalt des Benzol-Moleküls, der Lactone und zahlreicher anderer geschlossener Moleküle ernsthaft zu spekulieren“ (V. Meyer). Hier angelangt, schien es Baeyer an der Zeit, das Benzol-Problem aufs neue anzugreifen, da, wie er sagt, die räumliche Anordnung der Atome, sowie die Natur der im Benzol waltenden Anziehungskräfte völlig im Dunkeln blieb. Es war also ersichtlich, daß Kekulé's, seit 1869 namentlich von Ladenburg angegriffene Formel ihn unbefriedigt ließ, und so kam jene zweite, über 10 Jahre ausgedehnte Reihe von gedankenreichen Untersuchungen zu stande, in der die hydrierten Benzol-dicarbon-säuren mit einer bewunderungswürdigen Gründlichkeit erforscht wurden. Die Ladenburgsche Prismen-Formel erwies sich als unhaltbar. Die stereoisomeren Hexahydro-terephthalsäuren wurden als Analoga der Malein- und Fumarsäure erkannt und in dem Streit der Meinungen für die Anschauungen von van't Hoff und Wislicenus in die Wagschale geworfen. Noch kürzlich ist durch die Darstellung des *cis*-Hexahydro-terephthalsäure-anhydrids (Malachowski) die Richtigkeit der Baeyerschen Auffassung aufs schönste bestätigt worden. Schließlich ergab sich die ungemein wichtige Feststellung, daß die Aufhebung einer einzigen Doppelbindung im Benzol genügt, um den Benzol-Charakter zu vernichten und die Eigenschaften ungesättigter Verbindungen hervortreten zu lassen. Somit schien Kekulé's Formel widerlegt, die zentrische Formel des Benzols bewiesen. Doch die mit unendlicher Geduld fortgesetzten Untersuchungen förderten die Tatsache der 1.4-Addition zutage, aus der später Thieles Theorie der Partialvalenzen erwuchs, und zeigten, wie schwer es war, aus den Versuchen eindeutige Schlüsse abzuleiten: die Claussche Benzol-Formel mit Diagonalbindungen schien den Vorzug zu verdienen, ohne daß ein abschließender Beweis gelungen wäre. Die Leistungsfähigkeit chemischer Methoden war scheinbar an ihrer Grenze angelangt. Konnte Baeyer noch 1886 sagen: „Die chemischen Methoden der Bestimmung der Atom-Verkettung übertreffen alle physikalischen derart an Sicherheit, daß es mir als eine Pflicht des Chemikers erscheint, die Beantwortung solcher Fragen nicht dem Physiker zu überlassen“, so klingen seine späteren Äußerungen resignierter. Wenn wir heute dem Benzol mit größerer Sicherheit ebenen Bau und hexagonale Symmetrie zuschreiben können, so verdanken wir dies den Ergebnissen der Röntgen-Interferometrie und Elektronen-Beugung, des Raman-Spektrums und der Quanten-Mechanik.

Die bekannte Synthese hydrierter Benzol-Abkömmlinge aus Succinyl-ornithinester, die gleichzeitig einen so wichtigen Konstitutions-Beweis für das Benzol bildet, führte Baeyer sozusagen von selbst auf das Gebiet der Terpene, das zu jener Zeit noch eine völlige Wirrnis bildete und dessen Aufklärung eben erst von Wallach, Wagner, Tiemann und Semmler

in Angriff genommen war. Auch hier wirkte Baeyer durch geistvolle Untersuchungen außerordentlich fördernd. Das von ihm begeisterte Material über Dipenten, Terpinen, Terpinolen, die Menthanole und Terpeneol brachte im Verein mit den Arbeiten anderer Forscher größere Klarheit über die Zusammenhänge. Durch die Arbeiten über Caron und Carvestren wurden neue Typen von Terpenen bekannt, und die Wagnersche Pinen-Formel erhielt ihre sichere Begründung erst durch Baeyers Studien über Pinonsäure und Pinsäure.

Mit nie erlahmender Aktivität wandte sich der nun 65-jährige einem neuen Gebiet zu. Die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs, zuerst 1899 von Collie und Tickle an den Salzen des Dimethyl-pyrone beobachtet und durch die Annahme vierwertigen Sauerstoffs gedeutet, fesselten seine Aufmerksamkeit und erwiesen sich in seiner Meisterhand als eine allgemeine Eigenschaft zahlreicher sauerstoffhaltiger Verbindungen, wie auch die Halochromie hier ihre wesensgemäße Einordnung fand. Dagegen schien die Vierwertigkeit des Sauerstoffs in derartigen Salzen durch diese Versuche noch nicht erhärtet. Erst die Darstellung der Benzo-pyroxonium-Verbindungen durch Decker im Jahre 1907 erbrachte den überzeugenden Beweis dafür, daß Verbindungen mit vierwertigem Sauerstoff existieren, und daß dem Sauerstoff in ihnen basische Eigenschaften zukommen. 1911 gelang Baeyer und Piccard die Herstellung der einkernigen Pyroxoniumverbindungen selbst. Die in diesen Arbeiten begründete Auffassung von der Natur der Pyroxoniumverbindungen hat bis heute allen Anforderungen genügt. Über die Konstitution der Pyron-Salze ist dagegen auch jetzt kein abschließendes Urteil möglich.

Fragen der Valenz-Betätigung waren es, die Baeyer von der Geburtsstunde der Kekulé'schen Struktur-Chemie an begleiteten. Sie bilden das geheime Zentrum, um das die Gedanken der Meister unablässig kreisen, da sie den Schlüssel zum Verständnis allen chemischen Geschehens enthalten. Baeyers Arbeiten über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs fanden ihre Fortsetzung in dem Studium der merkwürdigen, von Kehrman entdeckten Fähigkeit des Triphenyl-carbinols, mit Säuren farbige Verbindungen von salzartigem Charakter zu geben, ein Gegenstand, der den Farbstoff-Chemiker Baeyer umso mehr anziehen mußte, als hier ein neuer Angriff auf das auch heute von seiner Lösung noch weit entfernte Problem des Zusammenhanges zwischen Konstitution und Farbe möglich schien. Der herrschenden Anschauung, die die Farbe auf eine chinoide Bindungs-Verteilung als einzige Ursache zurückführen wollte, trat er an Hand klar aufgebaute Versuche entgegen und schuf den Begriff der „Carbonium-Valenz“, um Farbe und Leitfähigkeit der fraglichen Verbindungen zu erklären. Freilich vermochte er keine klare Vorstellung davon zu geben, worin nun eigentlich das Wesen dieser besonderen Valenz bestand, und seine Basizitäts-Messungen ruhen, wie Ziegler gezeigt hat, auf zu einfachen Voraussetzungen, um eine mehr als qualitative Bedeutung zu haben. Aber Baeyers Argumente haben wesentlich dazu beigetragen, die chinoide Theorie zu entkräften, und wenn die heutige Auffassung vom ionogenen Charakter dieser Bindung der seinen nicht allzu fern steht, so erfüllt uns dies nur mit umso größerer Bewunderung für seine geniale Intuition.

Wer sich heute dem Studium der organischen Chemie zuwendet, sieht sich einem großen und wohlgeordneten Tatsachen-Material gegenüber, für dessen

verständnisvolle Beherrschung ihm geistvolle Theorien zur Verfügung stehen. Wenn wir das Vertrauen haben können, daß der hier angesammelte Schatz von Erfahrungen für uns einen Besitz bedeutet, der in seinem wesentlichen Bestand die Zeiten überdauern wird, so verdanken wir dies zu einem bedeutenden Teil Adolf v. Baeyer, dem großen Forscher und Lehrer, dessen Andenken wir heute verehren.

Er ist einer der Pioniere, die den Grund geschaffen haben, auf dem wir bauen, und die Probleme, die auch seine hohe Kunst nicht gänzlich zu meistern vermochte, sind die Aufgaben geworden, um deren Lösung sich die heutige Generation bemüht.
