

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

74. Jahrg. Nr. 1. — Abteilung A (Vereinsnachrichten), S. 1—25. — 8. Januar.

OTTO DIMROTH

1872 – 1940

Am 4. Juli veranstaltete die Chemische Gesellschaft Würzburg zusammen mit der philosophischen Fakultät der Universität im großen Hörsaal des Chemischen Instituts eine Feierstunde zum Gedenken des am 16. Mai 1940 verstorbenen Geheimrats Prof. Otto Dimroth. Angehörige, Freunde, Kollegen und Schüler hatten sich in großer Zahl eingefunden, um dem Toten eine letzte Ehrung zu erweisen. Es sprachen dabei: Über O. Dimroths Leben und Wirken: Prof. F. Harms, Würzburg; über die Entwicklungslinien der chemischen Arbeiten von O. Dimroth: Prof. R. Criegee, Karlsruhe; über den Beitrag O. Dimroths zur allgemeinen Chemie: Prof. L. Ebert, Wien. Die drei Vorträge sollen auf Anregung der Deutschen Chemischen Gesellschaft im folgenden einem größeren Kreis zugänglich gemacht werden und so das Bild eines Mannes festhalten helfen, der es verdient, als einer der Bedeutendsten jener ersten nachklassischen Epoche der organischen Chemie geehrt zu werden¹⁾.

O. Dimroths Leben und Wirken.

Wir haben uns heute hier versammelt, um des Mannes zu gedenken, der von dieser Stelle aus 20 Jahre Hunderten von Schülern den Weg zu seiner Wissenschaft gewiesen hat, und den nun zwei Jahre nach seinem Rücktritt vom Lehramt der Tod aus einem Leben voll von Arbeit und von Erfolgen uns entrissen hat. Wenn ich als Vertreter seiner Fakultät und als einer von den Kollegen, die ihm näher standen, einige Worte der Erinnerung spreche, so kann ich ihn nicht als den Mann seiner Wissenschaft feiern, sondern möchte schildern, wie er uns als Kollege und Mensch erschien.

Otto Dimroth wurde am 28. März 1872 in Bayreuth geboren. Seine Vorfahren väterlicherseits waren pfälzische Beamte, seine Mutter stammte aus einer fränkischen Kaufmannsfamilie. Früh kam er mit seinen Eltern nach München, verlebte dort fast die ganze Zeit von Schule und Studium und wurde vollständig zum Münchener. Auf die Promotion bei Thiele in Straßburg 1895 folgte eine zweijährige Tätigkeit in der chemischen Industrie in Elberfeld, eine Zeit, die ihm viel Anregungen gab, und von der er gern erzählte.

¹⁾ Vergl. B.73 (A), 94 [1940].



Foto: »Jupiter«, Würzburg

Dimmy.

1897 wurde er Assistent am Baeyerschen Institut in München, dann bei v. Pechmann in Tübingen, wo er sich 1900 habilitierte. Es folgte 1905 ein Extraordinariat in München, 1913 das Ordinariat in Greifswald; dazwischen die Gründung der eigenen Familie, in die leider eine Krankheit, der man damals noch hilflos gegenüberstand, schmerzliche Lücken riß.

Gegen Ende des Weltkriegs kam Dimroth nach Würzburg; hier hat er seitdem eine ungemein arbeitsreiche und wirkungsvolle Tätigkeit entfaltet. Er gehörte zu den Menschen, — und es sind nicht die schlechtesten — die einen guten Teil ihres Innenlebens für sich behalten, auch vor denen, die ihnen sehr nahe stehen; aber einige Eigenschaften haben seine Kollegen sehr bald an ihm erkannt und schätzen gelernt:

Seine große Bescheidenheit, der nichts peinlicher war, als wenn er mit seiner Person in den Vordergrund gestellt wurde;

seinen unermüdlichen Fleiß und seine große Arbeitskraft; sein Arbeitstag begann am frühen Morgen und endete häufig erst spät in der Nacht. Seine Mittagsruhe bestand in der Lektüre der Fachliteratur, die er studierte beim Genuß eines guten Kaffees, den er sich mit der ganzen Kunst des Chemikers selbst in seinem Laboratorium zubereitete. Mit 4 Stunden Schlaf, hat er einmal gesagt, könne er ganz gut auskommen;

seine Kunst, Menschen zu behandeln, die es fertig gebracht hat, daß Reibungen, wie sie sich in einem großen Institut zwischen den vielen Menschen verschiedenen Charakters nicht vermeiden lassen, niemals das Getriebe seines Instituts ernstlich gestört haben. Die Stiftungsfeste der chemischen Gesellschaft, bei denen er auch gern Nichtfachkollegen als Gäste sah, waren immer ein unzweideutiger Beweis von dem Gefühl der Zusammengehörigkeit, das im chemischen Laboratorium herrschte.

Als Dekan, als langjähriges Mitglied des Senats und des Verwaltungsausschusses war er mit seiner Sachlichkeit und seiner Urteilkraft, mit seiner peinlichen Ordnungsliebe und seiner großen Gewissenhaftigkeit ein geschätzter Mitarbeiter am Gedeihen unserer Universität. Wer mit ihm bei Berufungsverhandlungen beteiligt war, wird sich erinnern, daß seine Vorbereitung von Berufungsvorschlägen durch Sachkenntnis und Unparteilichkeit, durch sicheres Urteil und klare Gutachten mustergültig war.

Nur einmal im Jahre ruhte die Arbeit; dann ging hinaus mit der ganzen Familie in die bayerischen Berge, wenn möglich an einen See; da hatte er seine Freude am Bergsteigen, an Schwimmen, an den Blumen der Wiesen, an den Tieren des Waldes. Da war für 4 Wochen die Chemie ausgeschaltet. Sonst war die Zeit der Erholung knapp bemessen: außer den wenigen Stunden im Familienkreis — er ging nicht selten nach dem Abendessen noch einmal ins Laboratorium bis spät in die Nacht — gelegentlich ein gutes Konzert, gute Bücher verschiedensten Inhalts, meist in der Nacht gelesen, bisweilen ein Spaziergang durch die Natur mit befreundeten Gefährten, wozu besonders sein Kollege Weinland gehörte, oder weite Wanderungen durch die Rhön, die er wohl einmal mitten im Semester über das Wochenende, fast immer allein, unternahm.

Größere Festlichkeiten liebte er nicht sehr, dagegen schätzte er ein ungewungenes Beisammensein im kleinen Kreise. Bei solchen Gelegenheiten sprach er dann auch einmal von dem, was ihn rein menschlich beschäftigte, von Frau und Kindern, etwa von den Sorgen, die heranwachsenden Söhne bei

der Berufswahl richtig zu beraten, von der Freude des Vaters über die Entwicklung des jüngsten Kindes.

Was die ihm näher Stehenden besonders an ihm schätzten, war seine absolute Zuverlässigkeit, seine stete Hilfsbereitschaft und sein fröhlicher Optimismus auch in politischen Dingen. Welche Freude wäre es für ihn gewesen, wenn er die Ereignisse der letzten Wochen noch hätte erleben dürfen!

Der alte Psalmist sagt einmal, wenn das Leben köstlich gewesen, so sei es Mühe und Arbeit gewesen. Otto Dimroth hat in den letzten Monaten seiner Krankheit wohl manche Stunde gehabt, wo der Schlaf nicht kommen wollte, in der er ruhig über sein Leben und über das Ergebnis seines Lebens nachgedacht hat; wenn er dabei zu dem Schluß gekommen ist, daß sein Leben, wie er es gelebt hat, und das, was es ihm gegeben hat, gut war, so müssen wir ihn glücklich preisen, daß er beim Herannahen des Endes eine solche Auffassung von seinem Leben haben konnte.

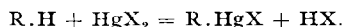
Die Erinnerung an ihn wird in uns wach bleiben.

F. Harms.

Die Entwicklungslinien der chemischen Arbeiten von O. Dimroth.

Wenn ich hier über die chemische Seite der Arbeiten von O. Dimroth sprechen soll, so muß ich mir Beschränkung auferlegen. Fast hundert, meist sehr umfangreiche Veröffentlichungen aus allen Teilen der organischen Chemie, an denen zahlreiche Mitarbeiter beteiligt waren, machen eine erschöpfende Darstellung unmöglich. Ich will mich daher hauptsächlich darauf beschränken, den Entwicklungsgang der Arbeiten aufzuzeichnen; es wird sich dabei zeigen, daß die ganze Vielseitigkeit seines Schaffens auf wenige Ausgangspunkte zurückgeht.

Das Gebiet, auf dem Dimroth sich seine wissenschaftlichen Sporen verdiente, dem er seine in Tübingen 1900 erschienene Habilitationsarbeit entnahm, und das ihn in weiteren Kreisen bekannt machte, war das der aromatischen Quecksilberverbindungen. Solche Stoffe, deren Anwendung hauptsächlich auf pharmakologischem Gebiet liegt, waren zwar schon vorher bekannt, aber Dimroth fand den einfachsten Weg zu ihrer Darstellung, nämlich durch Behandlung von aromatischen Verbindungen mit Hg-Salzen nach der Gleichung



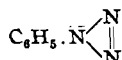
So gibt Benzol beim Kochen mit Quecksilberacetat Phenylquecksilberacetat. Phenol und Anilin werden wesentlich leichter „mercuriert“, aber auch in das sonst schwer angreifbare Nitrobenzol und in Benzoesäure läßt sich Hg auf diesem Wege einführen. Die Bedeutung dieser „Mercurierungs“-Reaktion liegt nicht nur darin, daß mit ihr viele wichtige Hg-Verbindungen leichter zugänglich gemacht wurden. Vielmehr ist sie auch theoretisch von großem Interesse, weil sie als vierte Substitutionsart der aromatischen Verbindungen zu den lange bekannten Halogenierungen, Nitrierungen und Sulfurierungen hinzukommt. Von diesen unterscheidet sie sich in bemerkenswerter Weise. Während nämlich der Ort, an welchen ein Halogenatom, eine Nitrogruppe usw. eintritt, im wesentlichen nur von der Art des schon vorhandenen Substituenten abhängt, tritt das Hg-Atom überwiegend in die

ortho- und u. U. in die *para*-Stellung ein, gleichgültig ob der vorhandene Substituent eine OH oder eine NO₂-Gruppe ist. Das ist aber von großer Wichtigkeit für jede Theorie, die den Vorgang der Substitution erklären will. Dimroth faßt das Ergebnis seiner Arbeiten in dieser Richtung folgendermaßen zusammen:

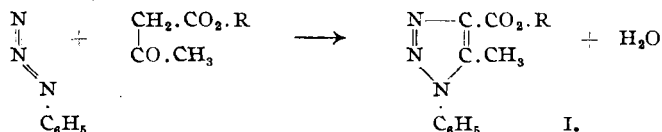
„Der Substitutionstypus ist nicht nur von dem schon vorhandenen Substituenten bedingt, sondern beruht auf einer Wechselwirkung zwischen dem vorhandenen und dem eintretenden Substituenten. Die Einförmigkeit (nämlich in der Richtung der Substituenten), die man bisher zu finden glaubte, beruhte darauf, daß die hauptsächlich studierten Substitutionen — Halogenierung, Nitrierung und Sulfurierung — selbst einförmigen Charakters sind.“

Erst eine Erweiterung der Substitutionsmöglichkeiten kann die Grundlage für eine brauchbare Theorie der Substitution liefern. Übrigens beruht auch die beim Naphthalin so wichtige Lenkung der Sulfurierung durch Zusatz von Hg-Salzen auf dem intermediären Entstehen eines Mercurierungsproduktes.

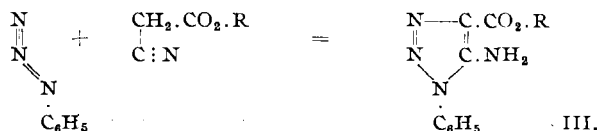
Da Dimroth seiner ganzen wissenschaftlichen Einstellung nach nie etwas daran lag, eine Reaktion nach allen Seiten breit auszubauen und alle Variationsmöglichkeiten zu erschöpfen, wandte er sich schon 1902 einem ganz anderen Arbeitsgebiet zu, das wesentlich vielseitigere Früchte tragen sollte. Die Problemstellung war zunächst denkbar einfach. Es war bekannt, daß Acetessigester sich an gewisse C:C-Doppelbindungen als H.R anlagern kann. Wie verhalten sich demgegenüber N:N-Doppelbindungen? Untersucht wurde das von Peter Grieb entdeckte „Diazobenzolimid“ (heute als Phenylazid bezeichnet), dem damals die Konstitution



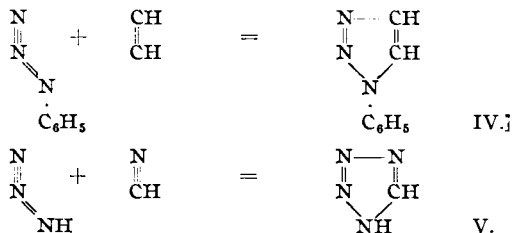
(heute C₆H₅.N:N:N) zugeschrieben wurde. Es reagierte glatt mit Acetessigester bei Gegenwart von Natriumäthylat, lieferte aber nicht, wie erwartet, ein einfaches Anlagerungsprodukt sondern unter Abspaltung von Wasser ein heterocyclisches Triazolderivat (I).



Ganz ähnlich verhielten sich andere Stoffe mit reaktionsfähiger Methylengruppe. So entstand mit Malonester (unter Abspaltung von Alkohol) der Oxytriazolcarbonsäureester (II), mit Cyanessigester eine entsprechende Aminoverbindung (III):



Ich kann hier nicht darauf eingehen, wie die Konstitution dieser Verbindungen bewiesen wurde, welche Bedeutung sie zur Herstellung einer großen Zahl von Triazolen sowie zur Klärung der Frage nach dem Bau des Triazolringes gewann. Ich möchte höchstens erwähnen, daß die Synthese später durch Anwendung von Acetylen noch vereinfacht und erweitert wurde. So entstand durch Aneinanderlagerung von Acetylen und Phenylazid bei 100° Phenyltriazol (IV), und auf dem gleichen Wege bildete sich mit 80% Ausbeute aus Blausäure und Stickstoffwasserstoffsäure Tetrazol (V).



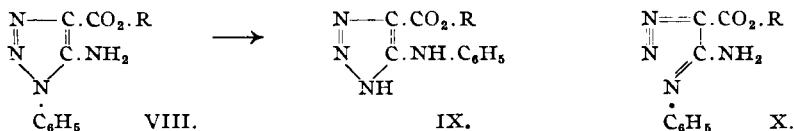
Die Herstellung des interessanten Endglieds der Azolreihe, des Pentazols, ließ sich dagegen nicht verwirklichen.

Von großer Wichtigkeit für die Weiterentwicklung des Arbeitsgebiets war nun die Beobachtung, daß bei der oben genannten Synthese aus Phenylazid und Malonester noch ein zweites Isomeres entstand. Diesem schrieb Dimroth zuerst die Konstitution VI einer cyclischen Ketoverbindung zu.



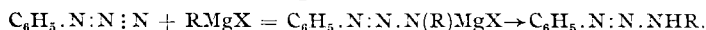
Beide Verbindungen lassen sich wechselseitig ineinander überführen, sind aber bei gewöhnlicher Temperatur so stabil, daß sie analytisch leicht nebeneinander bestimmt werden können. Diese günstigen Eigenschaften führten fast zwangsläufig zu Untersuchungen über die Abhängigkeit des Gleichgewichts von den äußeren Bedingungen, vor allem von der Art des Lösungsmittels, darüber hinaus zur Frage der Umlagerungsgeschwindigkeit und deren Abhängigkeit vom Medium. Auch die wichtige Untersuchung über die Gleichgewichte bei Molekülverbindungen ist eine direkte Fortsetzung der sich dabei ergebenden Problemstellung. Später fand Dimroth allerdings, daß die Konstitution obiger Verbindung eine andere, nämlich die eines Diazoketons (VII) war. Es handelte sich also nicht um eine Keto-Enol-, sondern um eine Art Ring-Ketten-Desmotropie. Die theoretischen Folgerungen blieben aber dadurch unberührt.

Auch das mit Cyanessigestern hergestellte Triazolderivat VIII zeigte eine merkwürdige Isomerisierung. Es verwandelte sich beim Schmelzen unter scheinbarer Wanderung der Phenylgruppen in IX:



Wahrscheinlich verläuft aber die Reaktion unter Aufspaltung und Neubildung des Triazolringes über die Diazoverbindung X.

Die Triazole lassen sich als cyclische Diazoaminoverbindungen auffassen. Mit nicht cyclischen Vertretern dieser Klasse, auch Triazene genannt, hatte sich Dimroth schon vorher beschäftigt. Die bei der leichten Bildung der Triazole zutage getretene Additionsfreudigkeit der N-Atome des Phenylazids reizte zu einer Untersuchung über die Einwirkung der kurz vorher von Grignard entdeckten magnesiumorganischen Verbindungen auf diesen Stoff. Es bildeten sich dabei in glatter Reaktion Triazene:

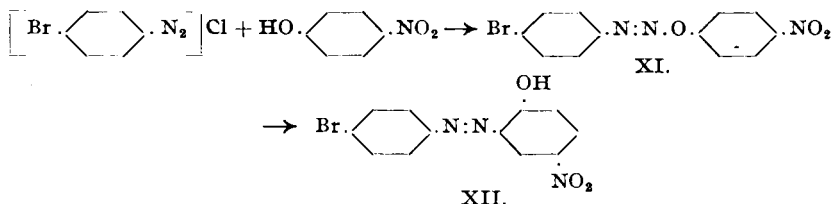


Damit war eine allgemeine Synthese der sonst nur durch Kupplung von Diazoniumsalzen mit primären Aminen gewinnbaren Diazoaminoverbindungen geschaffen. Diese neue Synthese erwies sich als sehr variationsfähig. Mit ihrer Hilfe waren vor allem die früher unbekanntem gemischt aliphatisch-aromatischen und rein aliphatischen Diazoaminoverbindungen zugänglich gemacht. So entstand aus Phenylazid und Methylmagnesiumbromid Phenylmethyltriazen, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_3$, und auf dem gleichen Wege aus dem zu diesem Zwecke synthetisierten Methylazid (aus Natriumazid + Dimethylsulfat) Diazoamidomethan, $\text{CH}_3\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_3$. Es lag nahe, auch die Stammkörper, die einseitig substituierten Triazene zu gewinnen. Das gelang durch vorsichtige Reduktion von Phenyl- bzw. Methylazid, $\text{R}\cdot\text{N}:\text{N}:\text{N} \rightarrow \text{R}\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{NH}_2$ mit ätherischer Zinnchlorür-chlorwasserstoffsäure, einem Reagens, das Dimroth schon früher in seiner unter Thiele durchgeführten Doktorarbeit zur Reduktion von Nitroverbindungen gedient hatte. Die Isolierung dieser außerordentlich empfindlichen Triazene zeigte Dimroths ganze experimentelle Meisterschaft. Sie wurden über die Ag- bzw. Cu I-Salze gereinigt. Aus diesen konnten sie nicht mit Säuren in Freiheit gesetzt werden, weil sie äußerst säureempfindlich sind. Vielmehr diente dazu die Umsetzung mit Diazoaminobenzol, das einerseits keine ausgesprochene Säure ist, aber andererseits das Cu oder Ag fester bindet als die neu entdeckten Triazene. Auch für die Elementaranalyse der leicht flüchtigen und hochexplosiven Verbindungen mußten besondere Wege beschritten werden.

Das Endglied in der Reihe der Triazene wäre die Stickstoffwasserstoffverbindung $\text{HN}:\text{N}\cdot\text{NH}_2$, die durch Reduktion der Stickstoffwasserstoffsäure entstehen müßte. Leider erwies sich diese nur bei solchen Temperaturen als reduzierbar, die schon schnell eine Zersetzung des erwarteten Reaktionsproduktes herbeiführte. Dimroth hat diese ganzen Versuche, wie er schreibt, hauptsächlich deswegen ausgeführt, weil es ihn reizte, Stoffe herzustellen, die gerade an der Grenze der Existenzfähigkeit stehen.

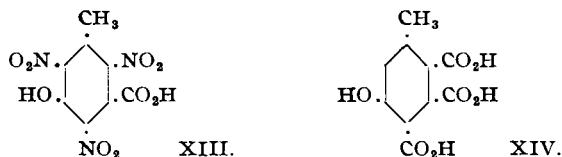
Noch ein anderer Weg führte zur Beschäftigung mit den Diazoverbindungen. Das oben erwähnte Isomerenpaar in der Triazolreihe verhielt sich nämlich verschieden gegenüber Diazoniumsalzen. Nur das Enol, nicht aber die vermeintliche Ketoform war zur Kupplung befähigt. Dieser Unterschied bestätigte sich bei einer Reihe anderer, getrennt existierender wahrer Keto-Enolverbindungen, z. B. beim Acetyldibenzoylmethan, Diacetylbernsteinsäureester usw.; immer trat nur die Enolform in Reaktion. Damit war eine alte Streitfrage über den Mechanismus der Kupplungsreaktion gelöst; auch für die Phenole kam danach keine vorherige Umlagerung in eine Ketoform in Frage. Trotzdem war damit der Verlauf der Kupplung von Phenolen noch

nicht restlos geklärt. An welcher Stelle greift die Diazokomponente des Phenol an, direkt am Kern-H-Atom oder erst — wie bei vielen primären und sekundären Aminen — am H-Atom des Substituenten, also der OH-Gruppe? Daß letzteres mindestens in vielen Fällen eintritt, konnte Dimroth durch Isolierung von *O*-Azokörpern sicherstellen. So erhielt er aus *p*-Brombenzoldiazoniumchlorid und *p*-Nitrobenzol eine *O*-Azoverbindung XI, die sich leicht zu einem *C*-Azokörper XII isomerisierte:



Später konnte allerdings K. H. Meyer zeigen, daß auch Phenoläther kuppeln, daß also ein freies H-Atom am O nicht unbedingt zum Zustandekommen der Kupplung erforderlich ist. Eine einheitliche Deutung dieses Vorganges ist bis heute noch nicht möglich. Jedenfalls gebührt Dimroth das Verdienst, einen schon von Kékulé vorausgesagten Weg in vielen Fällen experimentell sichergestellt zu haben.

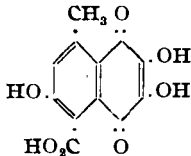
Der Ausgangspunkt für eine dritte große, 1909 begonnene Klasse von Arbeiten war ganz anderer Art. Angeregt wohl durch die glänzenden Arbeiten von Baeyer und E. Fischer über die Konstitutionsermittlung von Naturstoffen mag es Dimroth gereizt haben, auch auf diesem Gebiet sein chemisches Können unter Beweis zu stellen. Er wählte sich dazu Naturfarbstoffe aus, und zwar bearbeitete er die Gruppe der Insektenfarbstoffe. Hierher gehört der berühmte Farbstoff der Cochenille, der schon im Altertum verwendete Kermesfarbstoff und der Farbstoff des Stocklacks. Alle drei werden von den Weibchen gewisser Schildlausarten erzeugt und fanden vor Einführung der Teerfarben als Beizenfarbstoffe weitgehende Verwendung. Heute wird nur noch das Carmin, eine Tonerde-Proteinverbindung des Cochenille-Farbstoffes, als Malerfarbe und sonst in geringem Umfange benutzt. Die reinen Farbstoffe haben die Namen Carminsäure, Kermessäure und Laccainsäure. Sie sind in ihrem spektralen und färberischen Verhalten so ähnlich, daß Dimroth auf einen sehr ähnlichen Aufbau schloß und daher die Bearbeitung aller drei gleichzeitig begann, da er mit Recht annahm, daß



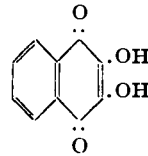
sich die Ergebnisse gegenseitig stützen würden. Über den Bau der Carminsäure, $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$, war noch wenig bekannt. Als Abbauprodukt hatte man im wesentlichen nur die mit HNO_3 entstehende Nitrococcusäure (XIII) sowie die durch alkalischen Permanganatabbau entstehende Cochenillesäure (XIV)

gefaßt, außerdem zwei sog. Bromcarmine, von denen eines sicher der Indonreihe angehörte. Liebermann hatte daher für den Farbstoff eine Indonformel vorgeschlagen.

Dimroth zeigte nun zunächst, daß durch milde Permanganat-Oxydation in saurer Lösung ein Abbau zu dem Naphthochinonderivat Carminazarin (XV) stattfand, dessen Konstitution einerseits durch Abbau zur Cochenillesäure (XIV), anderseits durch seine Ähnlichkeit mit Isonaphtha-

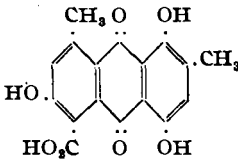


XV.

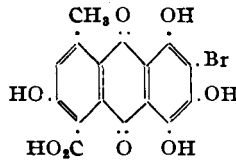


XVI.

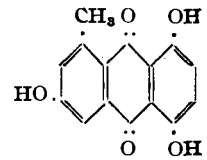
azarin XVI folgte. Daß aber nicht nur 2 Kerne zum Naphthochinon-, sondern 3 zum Anthracengerüst miteinander kondensiert waren, konnte aus verschiedenen Abbauprodukten geschlossen werden, die sowohl aus Carmin als auch aus Kermessäure entstanden. So ergab die Kalischmelze von Carminsäure einen Stoff, der bei der Autoxydation Coccinon, zweifellos ein Anthrachinonderivat der Formel XVII lieferte. Ferner entstand aus Kermessäure



XVII.

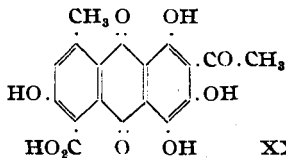


XVIII.

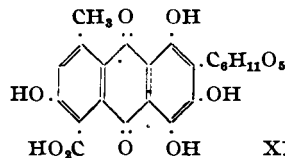


XIX.

mit Brom in Eisessig ein ganz ähnlich gebautes Monobromcoccin (XVIII). Schließlich gab derselbe Farbstoff mit Zink in Eisessig ein Trioxymethylantrachinon, dessen Konstitution XIX durch Synthese einwandfrei zu beweisen war. Die Bestätigung der Anthrachinonstruktur lieferte endlich das Ergebnis der Zinkstaubdestillation, die, mit allerdings sehr schlechter Ausbeute, Anthracen und α -Methylantracen ergab. Unter Berücksichtigung der Summenformel und sonstigen Eigenschaften ergaben sich daraus für Kermessäure bzw. Carminsäure die Konstitutionsformeln XX und XXI.



XX.

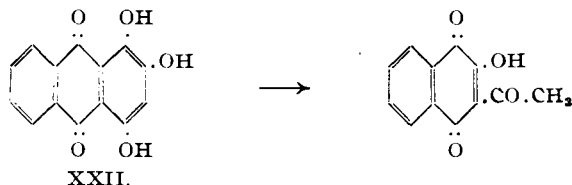


XXI.

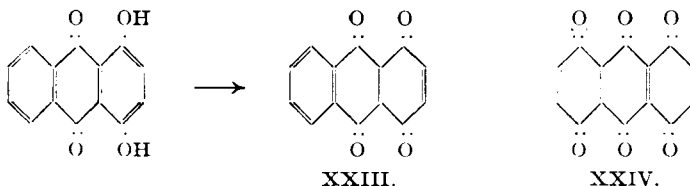
Nun wäre noch der Bau der $C_6H_{11}O_5$ -Seitenkette in der Carminsäure sowie die genaue Struktur der Laccainsäure aufzuklären gewesen. Es ist charakteristisch für Dimroth, daß er diese Untersuchungen zurückstellte. Es genügte ihm, das prinzipiell Wichtige, daß nämlich diese Insektenfarbstoffe komplizierte Oxyanthrachinonfarbstoffe waren, gezeigt und dar-

über hinaus die Konstitution wenigstens der Kermessäure sichergestellt zu haben. Ihn interessierten jetzt vielmehr einige Reaktionsarten der Oxyanthrachinone, auf die er bei der Konstitutionsaufklärung gestoßen war.

So war einmal der oxydative Abbau des Anthrachinonderivats Carminsäure zu einem Naphthochinonderivat bemerkenswert. Es konnte aber gezeigt werden, daß auch einfache Oxyanthrachinone wie Purpurin (XXII) den gleichen Abbau mit alk. H_2O_2 geben:



Mit anderen Oxydationsmitteln, z. B. MnO_2 , hatten die Farbstoffe unter Verlust von 2 H-Atomen braune Körper gegeben, die durch Reduktion leicht wieder in die Ausgangsstoffe zurückverwandelt wurden. Auch diese Reaktion ließ sich an einfachen Oxyanthrachinonen nachahmen. So gab Chinizarin bei der Behandlung mit PbO_2 glatt das entsprechende Dichinon (XXIII),

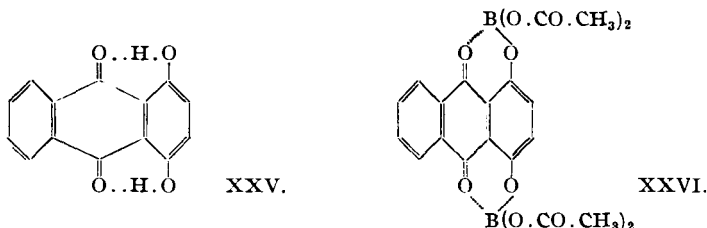


und auch zahlreiche andere Di- und Trichinone (z. B. XXIV) der Anthracenreihe ließen sich in kristallisierter Form oder wenigstens in Lösung gewinnen. Allerdings war die Herstellung dieser sehr stark oxydierenden und daher recht unbeständigen Stoffe nicht immer reproduzierbar. Es stellte sich dabei heraus, daß Mißerfolge auf einer schlechten Qualität des verwendeten Bleidioxids beruhten. Um hiervon unabhängig zu sein, suchte Dimroth nach einem löslichen Oxydationsmittel gleicher Wirkungsart und fand es in dem zwar schon länger bekannten, aber noch nicht zu Oxydationen verwendeten Bleitetraacetat. Später ergab sich dann, daß dieses Oxydationsmittel auch für andere Zwecke sehr brauchbar war, und heute ist es aus einem organischen Laboratorium nicht mehr fortzudenken. Da man mit seiner Hilfe auch Acetatreste entweder an Doppelbindungen anlagern oder an Stelle von H-Atomen einführen kann, lag es nahe, auch andere Salze des 4-wertigen Bleis, z. B. Bleitetrafluorid, in dieser Hinsicht zu untersuchen. Tatsächlich ließen sich auf diesem Weg gewisse Fluorierungen durchführen.

Die oben erwähnten Dichinone zeichnen sich durch ein besonders starkes Oxydationsvermögen aus, das aber im einzelnen stark von den noch vorhandenen Substituenten abhängt. Gleichzeitig war auch die Geschwindigkeit recht verschieden, mit der Leukofarbstoffe durch diese Oxydationsmittel in Farbstoffe verwandelt wurden. Diese Tatsachen zusammen mit den Beobachtungen, daß die Richtung des oxydativen Abbaus der Carminsäure

stark von der Art des verwendeten Oxydationsmittels abhängt, führte Dimroth zu der Frage nach dem Zusammenhang zwischen Oxydationspotential, Oxydationsgeschwindigkeit und der Wirkungsweise von Oxydationsmittel, einer Frage, der die (leider meist noch unveröffentlichten) Arbeiten seiner letzten 15 Jahre galten.

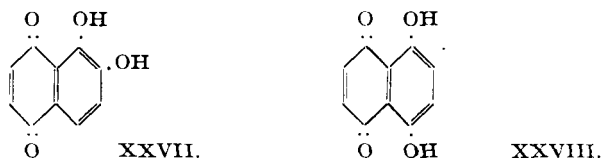
Bei der Behandlung der Carminsäure mit Essigsäureanhydrid hatte sich herausgestellt, daß nicht alle OH-Gruppen acetyliert werden. Auch das fand bei einfacheren Oxyanthrachinonen eine Analogie: Alle zur C:O-Gruppe benachbarten OH-Gruppen waren viel schwerer acetylierbar als die β -ständigen. Die Deutung, die Dimroth dafür vor 20 Jahren angab, führt zu der neuesten Entwicklung der theoretischen organischen Chemie. Es handelt sich dabei um sogenannte Wasserstoffbrücken im Sinne der Formel XXV.



Eine derartige Innerkomplexbildung, die ja auch von den Farblacken her bekannt ist, kann natürlich aus räumlichen Gründen nur mit einem α -ständigen Substituenten erfolgen und hat für diesen eine wesentlich geringere Reaktionsfähigkeit zur Folge.

Aber nicht nur Metalle und Wasserstoff können solche Innerkomplexe bilden, sondern auch mit Borsäure entstehen analoge Verbindungen. Versetzt man irgendwelche α -Oxyanthrachinone mit Boressigsäureanhydrid, so entstehen intensiv fluoreszierende Lösungen, aus denen sich prachtvoll krystallisierte Borkomplexe, z. B. der Formel XXVI, isolieren lassen. β -ständige OH-Gruppen werden demgegenüber nur acetyliert.

Boressigsäureanhydrid ist also ein Reagens auf α -Oxychinone und α -Oxyketone. Bei der Prüfung des Reagenses bei einer Reihe derartiger Körper stellte sich ein scheinbares Versagen beim Naphthazarin heraus. Dies ist ein altbekannter und vielverwendeter Beizenfarbstoff, ein Dioxynaphthochinon, dem seit Jahrzehnten ohne irgendwelche Zweifel die alizarinartige Konstitution XXVII zugeschrieben wurde. Danach hätte ein Boratom gebunden und die β -ständige OH-Gruppe acetyliert werden müssen.



Statt dessen entstand eine Komplexverbindung mit 2 Atomen Bor Dimroth traute seinem Reagens mehr als der bisher als sicher angesehenen Konstitution. Tatsächlich ergab die Nachprüfung, daß das Naphthazarin

nicht dem Alizarin, sondern dem Chinizarin entspricht und also die Formel XXVIII besitzt.

Damit war die innerkomplexe Bindung von 2 Atomen Bor vollkommen im Einklang. Die mit der Aufklärung eines Naturfarbstoffes begonnene Untersuchungsreihe hatte somit zur Änderung der Strukturformel eines wichtigen synthetischen Farbstoffes geführt. Den Abschluß bildete die Synthese des Stoffes XXVII, dessen Formel bisher das Naphthazarin fälschlicherweise gehabt hatte. Es konnte aus 6-Oxy-naphthochinon leicht gewonnen werden.

Ich konnte in dem Bisherigen nur die wichtigsten Gruppen von Arbeiten herausheben. Andere, mehr vereinzelt dastehende Untersuchungen kann ich nur erwähnen, so die:

Anlagerung von Halogen an Chinone,
Nitrierung von Anthracen,
Synthesen aromatischer Oxyaldehyde,
Versuche zur Darstellung von Allenen,
CO-Abspaltung aus substituierten β -Ketosäureestern,
Konstitution der Bisdiazamidoverbindungen,
Reduktion von Pyridin mit Zn in Essigsäureanhydrid,
Chromoisomere Salze in der Triazolreihe

u. a. m.

Hinweisen möchte ich dagegen noch auf eine kleine praktische Entdeckung, auf den sog. Dimrothkühler, der in allen Laboratorien Anwendung findet. Er entstand aus der Beobachtung, daß man Flüssigkeiten in Kolben ohne Verwendung von Korken und Rückflußkühlern unter Rückfluß kochen kann, wenn man eine kleine, von Wasser durchflossene Glasspirale in dem Dampf hängt. In seiner heutigen Ausführung kann er außerdem auch zum Abdestillieren benutzt werden, stellt also im Gegensatz zu früheren Modellen einen sehr wirksamen Universalkühler dar.

Wenn wir noch einmal die ganzen Arbeiten O. Dimroths an uns vorüberziehen lassen, dann erkennen wir zweierlei: Erstens, daß fast jede seiner Untersuchungen Ausgangspunkte für neue, oft auf ganz anderen Gebieten liegende Arbeiten wurden und damit schon ihren tiefen Wert kundgaben. Zweitens, daß innerhalb der zahlreichen Gebiete, die er bearbeitete, seine Liebe hauptsächlich drei Problemstellungen galt. Einmal wollte er, wie wir schon sahen, die Grenzen der Existenzfähigkeit organischer Verbindungen festlegen und untersuchte daher die Gruppen der Triazene einerseits, der Di- und Trichinone andererseits; auch die Versuche zur Herstellung des Pentazols und die Beschäftigung mit den Allenen gehört dahin. Zweitens galten seine Bemühungen der Erweiterung der organischen chemischen Methodik. So verdanken wir ihm die Mercurierung, die Synthesen der Triazole und Tetrazole, das Auffinden von Bleitetraacetat als spezifischem Oxydations- und von Zinnchlorür-chlorwasserstoffsäure als spezifischem Reduktionsmittel sowie von Boressigsäureanhydrid als Reagens auf α -Oxychinone. Versuche, die Dichinone als allgemein brauchbare Dehydrierungsmittel zu verwenden, führten dagegen trotz vieler Mühe nicht zu vollem Erfolg.

Schließlich war es sein Bestreben, die theoretischen Vorstellungen in der organischen Chemie zu vertiefen, dadurch die Empirie bei der Auffindung und Durchführung von Reaktionen zu beseitigen, kurz, die organische Chemie zu veredeln.

Denn Dimroth ist sein Leben lang der organischen Chemie treu geblieben. Die physikalischen Vorstellungen und Methoden dienten ihm immer nur als Hilfsmittel. Er fühlte sich, wie er häufig in Vorträgen und Diskussionen betonte, stets als „Organiker“, obwohl ihm jede Einseitigkeit in dieser Hinsicht fern lag. Und als Organiker liebte er nichts so sehr wie das ruhige und saubere Experimentieren. Er hat seinen Schülern viel mitgegeben, aber das wichtigste war diese seine Freude am Experiment. Mit Lob und Tadel war er sehr sparsam, aber wenn er lobte oder tadelte (meist wegen eines gelungenen oder mißlungenen Experiments) hinterließ beides nachhaltigen Eindruck. Dimroth hatte die Gaben, die man jedem Chemiker wünschen kann: Scharfe Beobachtungsgabe, mit weitem Blick gepaarten gesunden Menschenverstand, der das Wesentliche vom Nebensächlichen zu unterscheiden vermochte und einen unermüdlichen Fleiß. So werden wir, die wir das Glück hatten, seine Schüler zu sein, sein Andenken bewahren.

R. Criegee.

Beitrag O. Dimroths zur allgemeinen Chemie.

Für die allgemeinen Fragen der Chemie hat O. Dimroth Großes geleistet. Die Eigenart seiner ganzen Persönlichkeit mußte ihn dazu führen. In seltener Weise vereinte er die zwei Seelen in seiner Brust, die irgendwie jedem echten Naturforscher eigen sind: die eine, die sich stets aufnahmebereit über jeden neu sichergestellten Einzelbefund freut, und die andere, die den Zug und die Befähigung zur Erkenntnis und Prüfung allgemeiner Gesetzmäßigkeiten in sich fühlt, jener Gesichtspunkte, die uns nicht nur helfen, uns in der Mannigfaltigkeit der Tatsachen zurechtzufinden, sondern die auch als solche den eigentlichen Gehalt der theoretischen Naturwissenschaft ausmachen. Gerade an Dimroths Arbeiten läßt sich besonders deutlich erkennen, was es bedeutet, wenn ein Forscher bei der Lösung allgemeiner Fragestellungen ein umfassendes Tatsachenmaterial, insbesondere die präparativen Erfahrungen, vollkommen beherrscht. Er war stets in der Lage, zielsicher Stoffe oder Vorgänge auszuwählen, die als Belegbeispiele für ein allgemeines Gesetz dienen sollten, ein Vorteil, dessen er sich durchaus bewußt bediente.

Seine auffallend umfassende und tief eindringende Beschäftigung mit allgemeinen Fragen hat Dimroth selbst an mehreren Stellen motiviert. So bezeichnet er es als eine allgemeine Aufgabe¹⁾:

„durch Anwendung der physikalisch-chemischen Theorie auf die organisch-präparative Praxis, diese bis in die kleinsten Details zu beherrschen und so auf eine höhere Stufe zu heben.“

Wenn er aber in unmittelbarem Anschluß daran schreibt²⁾, es fehle im allgemeinen überall dort noch an der theoretischen Grundlage, wo Reaktionsgeschwindigkeiten als bestimmende Faktoren in Spiel treten, und es sei daher zunächst „eine bescheidenere Zielsetzung“ angezeigt, nämlich „eine rationelle Arbeitsmethodik auf physikalisch-chemischer Grundlage da zu schaffen, wo Gleichgewichte das Endergebnis bestimmen“, so stand er tatsächlich zur selben Zeit bereits an der Schwelle von ganz besonders weitgreifenden Ar-

¹⁾ A. 438, 75 [1924].

²⁾ A. a. O., Fußnote 1.

beiten, welche die Lehre von der Reaktionsgeschwindigkeit um wichtige Befunde und Gesichtspunkte bereichern sollten. Am treffendsten ist sein Arbeitsziel wohl dort bezeichnet, wo er davon spricht³⁾, daß

„der bis ins Feinste ausgearbeiteten Systematik der Kohlenstoffverbindungen eine Systematik ihres Werdens und Vergehens“

folgen müsse. Hierzu hat er Beiträge von dauerndem Werte geliefert. Die Sicherheit dieser Ergebnisse war in einem untrüglichen intuitiven Gefühl für den wesentlichen Gehalt von theoretischen Arbeiten und einer bemerkenswert scharfen und feinen kritischen Fähigkeit begründet. So konnte er, der doch ganz von der organischen Chemie aus dem Kreise um Thiele herkam, die Lehren der damals so besonders rasch sich entwickelnden physikalischen Chemie selbständig verarbeiten und aus ihnen mit sicherem Griff das auswählen, was für die Förderung dringender Probleme der theoretischen organischen Chemie fruchtbar werden konnte. Mit peinlichster Sauberkeit wird jede Undeutlichkeit in der Anwendung physikalisch-chemischer Begriffe vermieden; es konnte niemand kritischer sein, wenn es zu unterscheiden galt, ob ein bestimmter Zustand ein echtes Gleichgewicht darstellt, oder nur einer Reaktionshemmung sein Dasein verdankt.

Zwischen diesen beiden Polen der ganzen neueren Lehre vom chemischen Vorgang, dem Gleichgewicht und der Reaktionsgeschwindigkeit, bewegen sich alle seine Arbeiten allgemeiner Natur. Ausgehend von kinetischen Fragen wendet sich seine Arbeitsrichtung zunächst hauptsächlich gewissen Gleichgewichtsproblemen zu, um aber in einer zweiten Wendung schließlich wieder, und zwar mit neuen selbst erarbeiteten Gesichtspunkten, der Kinetik wesentliche Fortschritte zu schenken.

Fragt man sich, welchem Klassiker der physikalischen Chemie Dimroth am engsten in seinen theoretischen Überlegungen folgte, so zeigt sich klar, daß ihm van't Hoff's 1898 erschienene „Vorlesungen über Theoretische und Physikalische Chemie“ besonders wertvoll waren; dies ergibt sich schon aus der Zahl der Zitate und aus mancher Eigenart der Beweisführung. Die kurzgefaßte, stets eng an die Tatsachen anschließende, nüchtern kritische, aber doch tief eindringende Darstellung van't Hoff's schien ihm auch noch in späteren Jahren eine in ihrer Art nicht mehr erreichte Leistung.

Betrachten wir zunächst den Entwicklungsgang jener Arbeitsreihe, die seit 1904 aus dem ersten Angriff auf allgemeine Fragen hervorgewachsen ist und die sich mit ihren letzten Ausläufern bis zum Ende der zwanziger Jahre erstreckt. Es handelte sich zunächst darum, eine denkbar einfache Reaktion, eine in Lösung meßbar schnell verlaufende monomolekulare Umlagerung, quantitativ zu untersuchen. Bei Studien über Triazole war eine Umwandlung aufgefallen, die in vieler Hinsicht große Ähnlichkeit mit einer tautomeren Enol-Keto-Umwandlung zeigte und sich durch besonders sichere Erfäßbarkeit der sauren Form auszeichnete. Die Probleme monomolekularer, speziell tautomerer Umlagerungen waren damals trotz langjähriger Arbeiten vieler Forscher, wie etwa Claisen, Hantzsch, Knorr, Wilhelm Wislicenus u. a., noch durchaus lockend, und man kann feststellen, daß sich Dimroth schon früh eingehend über mögliche Tautomeriefälle von Stickstoffverbindungen unterrichtet hat⁴⁾. Daß die Umwandlung der Oxy-triazol-carbonsäureester

³⁾ A. 377, 128 [1910].

⁴⁾ B. 35, 1038 usw. [1902].

tatsächlich keine Enol-Keto-Desmotropie ist, hat sich erst später ergeben, ist aber für die allgemeine Bedeutung der Befunde ohne Belang, die für mehrere grundlegend wichtige physikalisch-chemische Gesichtspunkte eine erfreuliche Klärung brachten.

Im folgenden werden die saure Form mit S, die neutrale mit N bezeichnet. Der Gang der Untersuchung entwickelte sich folgendermaßen: zunächst wurde die Konstante k_1 der Umlagerungsgeschwindigkeit der Reaktion in Richtung $S \rightarrow N$ gemessen. Dimroth fand hierbei eine sehr starke Abhängigkeit der Reaktions-Geschwindigkeitskonstanten k_1 vom Lösungsmittel; in Wasser war z. B. die Reaktion 10000-mal schneller als in Chloroform. Dieser Befund sollte später zu erheblich vertieften Studien führen, besonders da sich mit irgendwelchen einfachen physikalischen Konstanten des betreffenden Lösungsmittels, etwa der DK, kein Zusammenhang ergab.

Der nächste Schritt zielte auf die Ermittlung auch der Geschwindigkeitskonstanten k'_1 für die Rückreaktion, die direkt nicht zugänglich war. Hierzu war daher nötig, sich der Gleichgewichtskonstanten

$$K = \frac{C_N}{C_S} = \frac{k_1}{k'_1} \quad (1)$$

zu versichern. Denn hiermit ist:

$$k'_1 = k_1 \times 1/K \quad (2)$$

gegeben.

Es ergab sich der bemerkenswerte Befund, daß der Einfluß des Lösungsmittels auf k_1 und k'_1 von sehr verschiedener Größe war; k'_1 erwies sich als viel weniger empfindlich gegenüber Lösungsmiteleinflüssen als k_1 . Also kann der Einfluß des Lösungsmittels auf die Kinetik einer Umlagerung nicht von einer Maßzahl des Lösungsmittels allein abhängen; er wird — selbst in ganz einfachen Verhältnissen — erst von Größen bestimmt werden können, die irgendwie das gegenseitige Verhältnis von Lösungsmittel und reagierenden Stoffen kennzeichnen, eine Vermutung, die auch sofort weiter verfolgt wurde.

In diesen Arbeiten sind besonders lehrreich die quantitativen Veranschaulichungen für die in einem beweglichen Isomerengleichgewicht tatsächlich vor sich gehenden Umsätze⁵⁾; es wird darauf verwiesen, daß selbst in Fällen von Pseudomerie, wo die eine Form allzu schnell zerfällt, um jeweils im Gleichgewicht analytisch feststellbar zu sein, doch von dieser Komponente je Zeiteinheit überraschend große Mengen gebildet werden müssen, wenn nur die Größenordnung der Werte k genügend hoch liegt.

Bei der Frage, welche Wechselwirkungsgröße zwischen dem Lösungsmittel und den Gleichgewichtsteilnehmern für die Kinetik der Umlagerung kennzeichnend sein könnte, lag es nahe, an die Löslichkeit der reagierenden Stoffe in den betreffenden Lösungsmitteln zu denken. Tatsächlich zeigte sich in den bearbeiteten Beispielen ein solcher Zusammenhang. Dimroths Versuche⁶⁾ ergaben, daß die Umwandlung $S \rightarrow N$ um so rascher ging, je weniger löslich der betreffende S-Stoff war; es galt, mit gewissen Schwankungen:

$$I_{S_0} \times k_1 = \text{konst.}, \quad (3)$$

eine Beziehung, deren Einfachheit zu theoretischer Deutung anregte. Dabei hat Dimroth von Anfang an klar erkannt, daß eine solche Beziehung nur

⁵⁾ Z. B. A. **335**, 15 usw. [1904].

⁶⁾ A. **377**, 13f [1910].

als Grenzfall bei besonders einfach verlaufenden Vorgängen zu erwarten ist. Neue Gesichtspunkte der chemischen Kinetik traten ja gerade in diesen Jahren um 1910 durch Arbeiten von anderer Seite stark hervor, und die oben erwähnte einstweilige Beschränkung des allgemeinen Arbeitsziels auf die physikalisch-chemische Durchdringung organischer Arbeitsmethodik, soweit sie sich auf Aussagen über Gleichgewichte bezieht, stammt aus diesen Eindrücken.

Um so entschiedener wendet sich Dimroth nun den Gleichgewichten der gleichen einfachen Umlagerungsreaktionen zu. Er prüft als erster eine von van't Hoff gegebene Verallgemeinerung des Massenwirkungsgesetzes, speziell eine Beziehung, welche die klarste Formulierung der Stabilität von festen Isomeren darstellt⁷⁾. Von zwei festen, löslichen Isomeren ist stets dasjenige stabil, über dessen Krystall sich der niedrigere Dampfdruck einstellt. Durch van't Hoff wurde die auf die Sättigungskonzentration L bezogene relative Konzentration $S = c/L$ bei diesen Betrachtungen als „Sättigungsgrad“ eingeführt; offenbar ist im allgemeinen $S \leq 1$, nur bei Übersättigung kann S größer als 1 werden. Betrachtungen über die Verteilungsgleichgewichte zwischen Krystallen, Lösungen und Dampfphase lehren, daß die Stabilität einer Form A gegenüber B ausschließlich durch den Zahlenwert der sog. „absoluten Gleichgewichtskonstante“:

$$G = \frac{C_A}{L_A} : \frac{C_B}{L_B} = S_A : S_B \quad (4)$$

gegeben ist. Ist $G > 1$, so ist in allen Lösungsmitteln A die stabile Form.

Am Beispiel zweier Aminotriazolcarbonsäureester wird die Beziehung bestätigt gefunden, und sofort zeigt sich die große Fruchtbarkeit dieser Klärung, da es durch Anwendung dieser Gesichtspunkte an anderer Stelle gelingt, die beiden Formen des Acetessigesters rein zu erhalten. Die Löslichkeit gewann nun die Rolle einer „Schlüsseleigenschaft“ und wurde an verschiedenen Reihen verwandter Stoffe in Abhängigkeit von der Substitution studiert. Diese Arbeit⁸⁾ führte zu dem recht bemerkenswerten Schluß, daß es möglich sei, die Gesamtlöslichkeit eines Moleküls in Faktoren zu zerlegen, die den einzelnen Strukturmerkmalen des Moleküls zugeordnet werden können. Hierin dürfte noch ein Programm beschlossen sein.

Hiermit sind die Studien über den einfachsten Fall einer chemischen Reaktion abgeschlossen. Sie haben viel zur allgemeinen Klärung der Anschauungen über Desmotropie beigetragen, weil an voll überzeugendem Tatsachenmaterial die theoretischen Grundgedanken mit großer Klarheit dargestellt wurden.

Aus den Greifswalder Jahren liegt keine Arbeit über Gleichgewichte vor. 1924 erschien dagegen wieder eine umfassende Arbeit⁹⁾, die nun die Stabilität von dissoziierenden Molekülverbindungen behandelt, also im einfachsten Falle Vorgänge des Typus:



Auch hier kann die nach van't Hoff vom Lösungsmittel unabhängige Gleichgewichtskonstante:

$$G = \frac{S_C}{S_A \times S_B} \quad (5)$$

⁷⁾ A. **377**, 127, insbes. 133 usw. [1910]; **399**, 91 [1913]; **438**, 58 [1924].

⁸⁾ A. **399**, 98 [1913].

⁹⁾ A. **438**, 67 [1924].

alles aussagen. Damit etwa C ausfällt, d. h. $S_c = 1$ wird, muß, unabhängig vom Lösungsmittel, sein:

$$S_A \times S_B = \frac{1}{G} \quad (6)$$

Daher ist C stabil, wenn $G > 1$ ist. Ist aber $G < 1$, so kann C nur dann ausfallen, wenn $S_A \times S_B > 1$; d. h. es müßte mindestens einer der Stoffe A oder B übersättigt sein und — um C zu erhalten — müßte es glücken, ihn übersättigt zu halten. G ist also direkt ein Maß für die Stabilität der Verbindung. Mit Hilfe der Messung von G wurde die Existenz zahlreicher Verbindungen sicher gestellt; eine sichere Methode ihrer Darstellung ist damit endgültig gewonnen. Mit einer größeren Zahl von Mitarbeitern wurden diese Arbeiten ausgedehnt; die Ergebnisse sind in Dissertationen niedergelegt, von denen nur einige hier genannt seien. Mit Kölliker¹⁰⁾ wurde der allgemeine Fall



behandelt, in einer besonderen Reihe von Arbeiten (Wirth¹¹⁾, Schöberl¹²⁾) das reizvolle Problem der Molekülverbindungen aus optisch-aktiven Molekülen. Diese Arbeiten enthalten eine Menge von Beobachtungsmaterial, das für die Fähigkeit zur Bildung von Molekülverbindungen interessant ist. Daß die Konfiguration der Komponenten dabei eine Rolle spielt, zeigt besonders der Befund, daß in keinem einzigen Falle eine Molekülverbindung zwischen einer asymmetrischen Nitroverbindung und einem racemischen Kohlenwasserstoff erhalten werden konnte.

Hiermit schließt die 1904 begonnene Entwicklung der ersten innerlich zusammenhängenden Reihe von Arbeiten allgemeinen Inhalts, von Stufe zu Stufe aufgebaut von einfachen zu verwickelten Fragen.

Unabhängig davon war etwa seit 1920 eine andere theoretische Fragestellung aufgetreten, die sich bald immer mehr ausdehnte und schließlich fast das ganze Interesse Dimroths beanspruchte. Ausgangspunkt waren wohl die Erfahrungen, daß in der Gruppe der Chinone die Oxydationswirkungen je nach der Substitution deutlich abgestuft waren. Es erhob sich die Frage, inwieweit hier eine quantitative Abstufung möglich sei, und zwar auch hier charakteristischerweise von vornherein sauber getrennt, wieviel von dieser Abstufung einerseits auf die erreichbare Endlage des Redox-Gleichgewichtes zu rechnen war, wieviel andererseits auf die Geschwindigkeit.

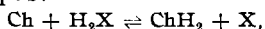
Daß hierbei zuerst einmal die Kenntnisse über die Gleichgewichte gesichert werden mußten, war bei der kritischen Einstellung Dimroths klar; wir haben schon oben gehört, wie entschieden er sich im Zweifelsfalle dafür aussprach, sich notfalls überhaupt auf Gleichgewichtsermittlung zu beschränken. Typisch ist aber hier, daß die Entwicklung der Arbeiten, die mit besonders glücklichem Griff ein experimentell zwar schwieriges aber doch äußerst dankbares Gebiet erschlossen, von reinen Gleichgewichtsbetrachtungen schließlich immer stärker zu kinetischen Studien übergingen, die ihn gerade zuletzt stärker als je fesselten.

¹⁰⁾ Dissertat. Würzburg 1924 (D 20).

¹¹⁾ Dissertat. Würzburg 1924 (D 20).

¹²⁾ Dissertat. Würzburg 1929 (D 20).

Die bedeutendste Frucht dieser Arbeiten ist die erstmalige Feststellung, daß es in ganz bestimmten Fällen eine scharfe quantitative Beziehung zwischen Gleichgewichtslage (Affinität) und Reaktionsgeschwindigkeit gibt. Der gewählte Reaktionstypus:



empfehlte sich als einfache Wechselumsetzung. Hierin bedeutet Ch ein Chinon, H_2X einen geeigneten Wasserstoffdonator. Die sehr erhebliche katalytische Beeinflussung derartiger Umsetzungen durch Kupfer wurde bald erkannt und vermieden. Doch immer noch erforderte der Plan eine umfassende Vorbereitung: zunächst die präparative Bereitstellung zahlreicher Chinone bzw. Hydrochinone sowie von dehydrierbaren Stoffen in sehr hoher Reinheit. Von vornherein sollte dabei das Material in solcher Breite zur Verfügung sein, daß man Ausnahmen und Regelfälle sicher unterscheiden konnte. Weiter mußten die zahlreichen Gleichgewichte gemessen werden; zweierlei Methoden kamen hierfür in Betracht, die elektrische Potentialmessung der Ketten vom Typus der Chinhydronelektrode und die colorimetrische Messung gekoppelter Gleichgewichte mit geeigneten Redox-Farbstoffindikatoren; diese letzteren selbst mußten z. Tl. neu hergestellt und geeicht werden. Schließlich mußte das ganze System dieser Messungen in Eisessig als Lösungsmittel übertragen werden, weil nur dort die kinetischen Messungen — ein weiteres umfangreiches Programm — in dem nötigen Umfang ausgeführt werden konnten.

Diese Unterlagen stellen schon für sich ein Material dar, daß vom allgemeinen Standpunkt aus viel Bemerkenswertes enthält, z. B. eine außerordentliche Menge von quantitativen Angaben über Redoxpotentiale der verschiedensten umkehrbaren Hydrierreaktionen. Hieraus sind wichtige Schlüsse über den Zusammenhang zwischen Oxydationspotential und chemischer Zusammensetzung zu ziehen.

Doch stehen über diesen und anderen ähnlichen, wohl noch nicht voll ausgeschöpften Werten die Befunde, die sich zuerst in der Dissertation von Hermann Dimroth 1926 angedeutet finden und dann in der Dissertation Schindler 1929 quantitativ ausgesprochen wurden:

„daß in der Reihe der Benzochinone die Geschwindigkeit der Dehydrierung geeigneter Stoffe streng symbar dem Oxydationspotential des Chinons verläuft“.

Es ergab sich zwischen der Reaktions-Geschwindigkeits-Konstanten II. Ordnung k und dem Oxydationspotential E des Chinons in jeder einzelnen Reihe, die mit verschiedenen Chinonen, aber jeweils einem bestimmten Wasserstoffdonator durchgeführt wurde, folgende einfache Beziehung:

$$\log k = \text{konst.} + m \times E, \quad (7)$$

oder mit der Gleichgewichtskonstante geschrieben:

$$\log k = \text{konst.} + n \times \log K \text{ bzw.} \quad (8)$$

$$k = k_0 \times K^n. \quad (9)$$

Stoffe einer Reihe, die — wie die Benzochinone — bei einer bestimmten Reaktion dieser Beziehung gehorchen, hat Dimroth „dynamisch homogene Stoffe“ genannt¹³⁾. Innerhalb einer solchen Reihe bestimmt im Vergleich zu den anderen Reihengliedern ausschließlich das Oxydationspotential die Geschwindigkeit.

¹³⁾ Angew. Chem. 46, 573 [1933].

Damit ist die Kinetik um eine grundsätzlich neue Begriffsbildung bereichert worden. Zu den drei bisher als maßgebend erkannten Größen: der Stoßzahl, dem sterischen Faktor und der Aktivierungsenergie tritt nun — innerhalb jeder dynamisch homologen Reihe — zur Kennzeichnung der individuellen Reaktionsgeschwindigkeit eines einzelnen Stoffes dessen Potential bzw. freie Energie. Formal liegt es nahe (vergleiche (7)!), diesen Einfluß auf eine Veränderung der Aktivierungsenergie der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion zurückzuführen. Aus (9) geht hervor, daß k_0 die Geschwindigkeitskonstante speziell jener Reaktion einer dynamisch homologen Reihe ist, deren Gleichgewichtskonstante K gleich 1 ist. Vergleicht man also verschiedene dynamisch homologe Reihen, so ist der Wert von k_0 ein maßgebendes Kennzeichen für die Reaktionsgeschwindigkeit der betreffenden ganzen Reihe, von Dimroth als „Trägheit“ bezeichnet. Grundsätzlich muß man hiernach etwa die Verschiedenheit der Reaktions-Geschwindigkeit zweier Dehydrierungsmittel daraufhin prüfen, ob der Unterschied von verschiedener Affinität innerhalb einer homologen Reihe herrührt, oder von der Zugehörigkeit zu zwei verschiedenen homologen Reihen mit verschiedener Trägheit. Praktisch ist dies natürlich nur dann möglich, wenn man die Gleichgewichte der zugehörigen Reaktionen ermitteln kann, was noch nicht überall in dem erwünschten Umfang möglich ist.

Dimroth kam zu einer überaus einfachen Unterscheidung der beiden Gründe für eine Verschiedenheit der Reaktions-Geschwindigkeit ähnlicher Reaktionen noch durch folgende Überlegung: Wächst durch Substitution die Geschwindigkeitskonstante k_1 einer zu einer dynamisch homologen Reihe gehörigen Reaktion auf k_2 , während die Gleichgewichtskonstante $K_1 = k_1/k'_1$ durch die gleiche Substitution auf $K_2 = k_2/k'_2$ ansteigt, so ist ein besonders einfacher Grenzfall derjenige, daß die neue Geschwindigkeitskonstante k_2 der Hinreaktion gegenüber der Konstanten k_1 im selben Verhältnis wächst, wie die neue Konstante k'_2 der Rückreaktion gegenüber k'_1 abnimmt. Hier würde sich also die Erhöhung der Gleichgewichtskonstante von K_1 auf K_2 in gleichem Maße auf die Beschleunigung der Hinreaktion und auf die Hemmung der Rückreaktion verteilen, d. h. es würde sein:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{k'_1}{k'_2} = \frac{K_2}{K_1} \quad (10)$$

Dieser Grenzfall wird als „ideal symmetrisch“ bezeichnet. Er führt mit den bekannten Beziehungen:

$$\ln K_1 = \ln k_1/k_2 = A_1/RT \quad (11)$$

sowie

$$\ln K_2 = \ln k_2/k'_2 = A_2/RT \quad (11 b)$$

zu der Gleichung:

$$\ln k_2/k_1 = 0.5 \times 1/RT \times (A_2 - A_1), \quad (12)$$

die beim Einsatz von:

$$A = 2 F \times E \quad (13)$$

zu einer zahlenmäßigen Deutung der Konstanten m von Gleichung 7 führt (T wird gleich der Versuchstemperatur eingesetzt):

$$\log k_2/k_1 = 17.2 (E_2 - E_1). \quad (14)$$

In verschiedenen Reihen mit Chinonen als Dehydrierungsmitteln, aber verschiedenen Wasserstoffdonatoren fanden sich nun Werte von m , die zwar

von 17.2 nach oben oder unten abweichen, aber doch darauf hinweisen, daß diese Reaktionen alle nicht sehr weit von der idealen Symmetrie abweichen. Diese wäre ja auch nur in solchen Sonderfällen zu erwarten, wo es sich etwa um die Dehydrierung eines Hydrochinons durch das zugehörige Chinon handelt. Um diesen Fall so annähernd wie nur möglich zu verwirklichen, hat Dimroth in mehreren Dissertationen die schwierige Aufgabe behandelt, einen optisch-aktiven Wasserstoffdonator durch den Acceptor des Antipoden dehydrieren zu lassen. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion läßt sich an der zeitlichen Abnahme der optischen Drehung, die schließlich Null wird, messen und stellt die einwandfreieste direkte Methode dar, die Konstante k_0 der Gleichung 9 und damit die Trägheit einer bestimmten dynamisch homologen Reihe festzulegen.

Ändert sich nun innerhalb einer solchen Reihe die Affinität, etwa in Richtung wachsender Werte, so bedeutet dies, daß gleichzeitig k_1 zunimmt und k'_1 — nahezu in gleichem Maße — abnimmt. Die „Trägheit“ bleibt jedoch konstant.

Im Gegensatz dazu beruht der Unterschied zwischen den Geschwindigkeiten zweier Reaktionen, die zwei verschiedenen Reihen mit verschiedener Trägheit angehören, aber etwa die gleiche Gleichgewichtskonstante K besitzen, darauf, daß die beiden Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k'_1 der einen Reaktion von anderer Größenordnung sind als die Konstanten k_2 und k'_2 der zweiten Reaktion; d. h. hier ist:

$$k_1/k'_1 \approx k_2/k'_2 \approx K.$$

Die hiermit entworfene Systematik der Reaktionsgeschwindigkeiten dürfte besonders in der organischen Chemie, wo es so zahlreiche Möglichkeiten für planmäßige Abstufungen im Molekülbau gibt, von Bedeutung werden. Es kann damit die Vergleichbarkeit von Reaktionen wesentlich schärfer gefaßt werden.

Die Versuche wurden von den Chinonen auf andere Reihen ausgedehnt, z. B. Chinonimine und Indamine. Hierbei ergaben sich wichtige Beispiele für Reihen verschiedener Trägheit, und daraus folgte wieder die Aufgabe, Reaktionen, die mit erheblicher Trägheit verlaufen, durch Zusatz geeigneter Redoxsysteme geringerer Trägheit zu katalysieren. Bei der Auswahl des für ein bestimmtes System bestgeeigneten Katalysators ist von vornherein eine möglichst geringe Trägheit günstig; außerdem muß das Katalysatorsystem aber auch ein richtig gelegenes Potential haben. An Hand ausgedehnter Ermittlungen konnte für sehr viele Fälle nicht nur jeweils der passende Katalysator gefunden werden; es gelang vielmehr darüber hinaus, solche Katalysen mit großer Genauigkeit vorauszuberechnen. Diese Befunde haben u. a. besonders für analytische Aufgaben Bedeutung. Erst diese Katalysierbarkeit vieler Redoxreaktionen eröffnet die analytische Anwendung von sonst zu träge arbeitenden Oxydationsmitteln; so kann man z. B. dadurch das hohe Oxydationspotential des sonst zu träge arbeitenden Bleitetraacetats zu Titrationen ausnützen. Ist der Katalysator aber in seinen zwei Oxydationsstufen verschieden gefärbt, so ist er gleichzeitig auch noch Redoxindikator. Liegt nämlich sein Potential für die Katalysatorfunktion richtig, so ist dies auch für die Indikatorfunktion der Fall.

Diese Überlegungen können — was auch für andere Fälle durchaus wichtig sein kann — für die Entscheidung wichtig werden, in welcher Weise

ein bestimmter Redoxkatalysator sich in eine Reaktion einschaltet. Wie oben schon angedeutet, katalysiert das in Eisessig stets enthaltene Kupferacetat die einfache Dehydrierung von Tolyphenylsemicarbazid mit Chinon außerordentlich stark. Man könnte zunächst annehmen, daß diese Katalyse über den entsprechend raschen Wechsel Cu I / Cu II-acetat verläuft. Dies kann aber nicht der Fall sein; denn das Potential dieser Ionenumladung liegt so tief, daß selbst mit großen Cu-Konzentrationen nicht einmal Spuren der Hydrazoverbindung oxydiert werden könnten. Tatsächlich sind aber bereits winzige Mengen des Katalysators äußerst wirksam. Hieraus schließt Dimroth, daß die Katalyse über den — auch isolierbaren — Komplex des Cu-Ions mit der Hydrazoverbindung verläuft. Denn diese Komplexbildung wird, wie das aus zahlreichen Beispielen der Komplexchemie bekannt ist, das Potential sehr stark verändern können.

Man erkennt, zu welch weittragenden Folgerungen der Ausbau derartiger Arbeiten für die Kinetik von Folgereaktionen führen kann. Insbesondere hat Dimroth auf die Analogie hingewiesen, die zwischen einer derartigen, durch geeignete Komplexbildung erfolgten „Abstimmung“ eines Katalysators auf eine ganz bestimmte Reaktion besteht und der Abstimmung von Biokatalysatoren auf ihre jeweils ganz bestimmte Funktion.

Leider war es Dimroth nicht mehr vergönnt, uns dieses umfassende Material¹⁴⁾ noch selbst in der geschlossenen Form darzubieten, deren Ausarbeitung er sich selbst für die nächste Zeit vorgenommen hatte. Wie bei jedem grundsätzlich neuen Befund erheben sich viele neue Fragen. Die Aufgabe, die er sich gestellt hatte, hat er jedenfalls entscheidend gefördert; er hat die „Systematik des Werdens und Vergehens“ der organischen Verbindungen durch durchaus originelle Beiträge in vorbildlicher Verflechtung hervorragender experimenteller Kunst und klarer theoretischer Analyse maßgebend bereichert.

Wenn van't Hoff am Schluß seines oben genannten Werkes davon spricht, daß jede Theorie der physikalischen Chemie sich schließlich vor Grenzen sieht, in denen „nur der wundervolle Instinkt des Chemikers auch in noch geheimnisvollen Verhältnissen den Weg zu finden weiß“, so hat Dimroth diese Grenzen erheblich zurückgeschoben; er hat den ihm gegebenen und aufs feinste durch Beobachtung und Kritik geschärften Instinkt des Chemikers dazu genutzt, den Wert allgemeiner Gesichtspunkte vorzuführen und hat sich damit in der Entwicklung der allgemeinen Chemie einen dauernden Ehrenplatz erworben, so wie er sich in den Herzen derjenigen, die ihn kannten und irgendwie an seinen Arbeiten teilnahmen oder davon noch während der Entstehung erfahren durften, eine unverlierbare Erinnerung geschaffen hat.

L. Ebert.

Veröffentlichungen von O. Dimroth.

I. Mercurierung.

1. 1898: O. Dimroth, B. **31**, 2154. Direkte Einführung von Quecksilber in aromatische Verbindungen.
2. 1899: O. Dimroth, B. **32**, 758, Einwirkung von Quecksilberoxydsalzen auf aromatische Verbindungen.

¹⁴⁾ Es liegt bisher in Form zahlreicher Würzburger Dissertationen der Jahre 1924 bis 1937 vor; ein kurzer Vortragsbericht ist in *Angew. Chem.* **51**, 404 (1938) veröffentlicht.

3. 1900: O. Dimroth, *Habilitationschrift*, Tübingen. Über direkte Einführung von Quecksilber in aromatische Verbindungen.
4. 1902: O. Dimroth, B. **35**, 2032, Mercurierung aromatischer Verbindungen.
5. 1902: O. Dimroth, B. **35**, 2853, Mercurierung aromatischer Verbindungen.
6. 1902: O. Dimroth, *Ztschr. anorgan. allgemein. Chem.* **33**, 311, Mercurierung aromatischer Verbindungen.
7. 1907: O. Dimroth u. V. Schmaedel, B. **40**, 2411, Notiz über die Sulfierung bei Gegenwart von Quecksilber.
8. 1921: O. Dimroth, B. **54**, 1504, Mercurierung aromatischer Verbindungen.
9. 1925: O. Dimroth, A. **446**, 148, Mercurierung von Nitrobenzol und die Substitution im Benzolkern.

II. Heterocyclen.

10. 1895: J. Thiele u. Dimroth, B. **28**, 1411, Indol aus *o*-Diamidostilben.
11. 1902: O. Dimroth, B. **35**, 1029, Synthesen von Derivaten des 1.2.3-Triazols.
12. 1902: O. Dimroth, B. **35**, 1038, Isomerie bei den *o*-Triazol-Verbindungen.
13. 1902: O. Dimroth, B. **35**, 4041, Synthesen mit Diazobenzolimid.
14. 1906: O. Dimroth u. Taub, B. **39**, 3912, Aufspaltung des 1-Phenyl-4-isonitroso-5-triazolons zu Derivaten der Oxanilhydroxamsäure.
15. 1906: O. Dimroth, Frisoni u. Marshall, B. **39**, 3920, Kondensationen von Diazobenzolimid mit Ketonen.
16. 1906: O. Dimroth u. Aikelin, B. **39**, 4390, Über 5-Oxy-1.2.3-triazole.
17. 1907: O. Dimroth u. Merzbacher, B. **40**, 2402, Synthesen von Tetrazolen aus Diazobenzolimid.
18. 1908: O. Dimroth u. Dienstbach, B. **41**, 4055, Chromoisomerie und Umlagerung des 1-Phenyl-4-oximido-5-triazolons.
19. 1908: O. Dimroth u. Dienstbach, B. **41**, 4068, Aufspaltung des 1-Phenyl-4-oximido-5-triazolons.
20. 1909: O. Dimroth, A. **364**, 183, Umlagerungen in der Reihe des 1.2.3-Triazols.
21. 1910: O. Dimroth u. Fester, B. **43**, 2219, Triazol und Tetrazol aus Stickstoffwasserstoffsäure.
22. 1910: O. Dimroth u. Merzbacher, B. **43**, 2899, Synthese von Tetrazolen aus Arylaziden.
23. 1910: O. Dimroth u. de Montmollin, B. **43**, 2904, Zur Kenntnis der Diazohydrazide.
24. 1921: O. Dimroth u. Heene, B. **54**, 2934, Reduktion von Pyridin mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid.
25. 1922: O. Dimroth u. Frister, B. **55**, 1223, Reduktion von Pyridin mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid (2. Mitteilung).
26. 1922: O. Dimroth u. Frister, B. **55**, 3693, Reduktion von γ . γ' -Dipyridyl.
27. 1927: O. Dimroth u. Michaelis, A. **459**, 39, Intramolekulare Umlagerung der 5-Amino-1.2.3-triazole.

III. Physikalisch-organische Chemie.

28. 1904: O. Dimroth, A. **335**, 1, Über desmotrope Verbindungen.
29. 1905: O. Dimroth, *Ztschr. Elektrochem.* **11**, 137, Über desmotrope Verbindungen.
30. 1095: O. Dimroth, A. **338**, 143, Über desmotrope Verbindungen.
31. 1909: O. Dimroth, A. **373**, 336, Über intramolekulare Umlagerung.
32. 1910: O. Dimroth, A. **377**, 127, Über intramolekulare Umlagerung.
33. 1911: O. Dimroth, A. **378**, 382, Über intramolekulare Umlagerung.
34. 1913: O. Dimroth, A. **399**, 91, Über intramolekulare Umlagerung.
35. 1924: O. Dimroth, A. **488**, 58, Einfluß des Lösungsmittels auf das Gleichgewicht von Isomeren.
36. 1924: O. Dimroth u. Bamberger, A. **438**, 67, Einfluß des Lösungsmittels auf das Gleichgewicht dissoziierender Stoffe.

37. 1933: O. Dimroth, *Angew. Chem.* **46**, 571, Beziehungen zwischen Affinität und Reaktionsgeschwindigkeit.
 38. 1938: O. Dimroth, *Angew. Chem.* **51**, 404, Vortragsreferat: Affinität, Reaktionsgeschwindigkeit und Katalyse von Redoxsystemen in homogener Lösung.

IV. Über Diazoverbindungen.

39. 1903: O. Dimroth, B. **36**, 909, Synthesen mit Diazobenzolimid.
 40. 1905: O. Dimroth, B. **38**, 670, Neue Synthesen von Diazoaminoverbindungen.
 41. 1905: O. Dimroth, B. **38**, 2328, Einwirkung von Diazoverbindungen auf primäre aliphatische Amine.
 42. 1906: O. Dimroth, B. **39**, 3905, Diazoaminomethan.
 43. 1907: O. Dimroth, B. **40**, 2376, Phenyltriazen.
 44. 1907: O. Dimroth, Eble u. Gruhl, B. **40**, 2390, Tautomerie der Diazoaminoverbindungen.
 45. 1907: O. Dimroth, B. **40**, 2404, Verhalten von Diazoverbindungen gegen Keto-Enol-Desmotrope.
 46. 1907: O. Dimroth u. Hartmann, B. **40**, 4460, Umlagerung von Azoverbindungen in Hydrazone.
 47. 1908: O. Dimroth u. Hartmann, B. **41**, 4012, Mechanismus der Kupplungsreaktion.
 48. 1910: O. Dimroth u. Pfister, B. **43**, 2757, Monosubstituierte Triazene und Versuche zur Darstellung des Triazens.
 49. 1917: O. Dimroth, Leichtlin u. Friedemann, B. **50**, 1534, Mechanismus der Kupplungsreaktion.

V. Carminsäure und Kermes.

50. 1909: O. Dimroth, B. **42**, 1611, Zur Kenntnis der Carminsäure.
 51. 1910: O. Dimroth, B. **43**, 1387, Farbstoff des Kermes.
 52. 1913: O. Dimroth, A. **399**, 1, Carminsäure.
 53. 1913: O. Dimroth u. Scheurer, A. **399**, 43, Farbstoff des Kermes.
 54. 1913: O. Dimroth u. St. Goldschmidt, A. **399**, 62, Farbstoff des Stocklacks.
 55. 1913: O. Dimroth, A. **399**, 378, Berichtigung über Carminsäure.
 56. 1916: O. Dimroth u. Fick, A. **411**, 315, Farbstoff des Kermes.
 57. 1920: O. Dimroth u. Kämmerer, B. **53**, 471, Carminsäure.

VI. Chinone, Oxyanthrachinone usw.

58. 1913: O. Dimroth u. Kerkovius, A. **399**, 36, 2,6- und 2,7-Dioxy-1,4-naphthochinon.
 59. 1916: O. Dimroth u. Schultze, A. **411**, 339, Abbau von Oxyanthrachinonen zu Derivaten des Naphthochinons.
 60. 1916: O. Dimroth u. Schultze, A. **411**, 345, Anthradichinone.
 61. 1920: O. Dimroth, Friedemann u. Kämmerer, B. **53**, 481, Acetylierung der Oxyanthrachinone und über Anthradichinone.
 62. 1921: O. Dimroth u. Faust, B. **54**, 3020, Borsäureester der Oxyanthrachinone.
 63. 1921: O. Dimroth, Schultze u. Heinze, B. **54**, 3035, Einwirkung von Brom auf Chinizarin und Alizarin.
 64. 1921: O. Dimroth u. Hilcken, B. **54**, 3050, Anthradichinone und -trichinone.
 65. 1925: O. Dimroth, A. **446**, 97, Boressigsäureanhydrid als Reagens.
 66. 1925: O. Dimroth u. Ruck, A. **446**, 123, Konstitution des Naphthazarins.
 67. 1925: O. Dimroth, Ebert u. Wehr, A. **446**, 132, Benzochinondichlorid.
 68. 1927: O. Dimroth u. Roos, A. **456**, 177, Naphthazarin und 5,6-Dioxy-1,4-naphthochinon.
 69. 1940: O. Dimroth (†), Kraft u. Aichinger, A. **545**, 124, Einwirkung von Thiophenolen auf Chinone.

VII. Verschiedenes.

70. 1895: O. Dimroth u. Thiele, B. **28**, 914, Zur Reduktion der Nitrobenzylchloride.
 71. 1895: O. Dimroth, Dissertation: Versuche mit *o*- und *p*-Nitrobenzylchlorid, München 1895.
 72. 1898: J. Thiele u. Dimroth, A. **305**, 102, Versuche mit *o*- und *p*-Nitrobenzylchlorid.
 73. 1901: O. Dimroth, B. **34**, 219, Einwirkung von Salpetersäure auf Anthracen.
 74. 1902: O. Dimroth u. Zoeppritz, B. **35**, 984, Zur Kenntnis der Kondensationsreaktion zwischen aromatischen Aldehyden und Aminen.
 75. 1902: O. Dimroth u. Zoeppritz, B. **35**, 993, Neue Synthese aromatischer Oxyaldehyde.
 76. 1902: O. Dimroth, B. **35**, 2881, Kondensation von Tetrachlorkohlenstoff mit Malonester und Cyanessigester.
 77. 1903: O. Dimroth u. Feuchter, B. **36**, 2238, Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Propionylphenylessigester.
 78. 1903: O. Dimroth u. Feuchter, B. **36**, 2251, Kohlenoxyd-Abspaltung des α -Brompropionylessigesters.
 79. 1905: O. Dimroth u. Wislicenus, B. **38**, 1573, Über das Methylazid.
 80. 1906: O. Dimroth u. Eble, B. **39**, 3928, Kohlenoxydspaltung des α -Brom- α -phenylacetessigesters.
 81. 1910: O. Dimroth, B. **43**, 2767, Selbstersetzung von Phenylnitromethan.
 82. 1913: O. Dimroth u. Kerkovius, A. **399**, 120, Zur Kenntnis der Konstitution der Kohle.
 83. 1915: O. Dimroth, Naturwiss. **3**, 582, A. v. Baeyers Arbeiten über die Konstitution des Benzols.
 84. 1923: O. Dimroth u. Schweizer, B. **56**, 1375, Bleitetracetat als Oxydationsmittel.
 85. 1931: O. Dimroth u. Bockemüller, B. **64**, 516, Die Einwirkung von Blei(IV)-fluorid auf einige organische Verbindungen.
-