

HEINRICH KILIANI

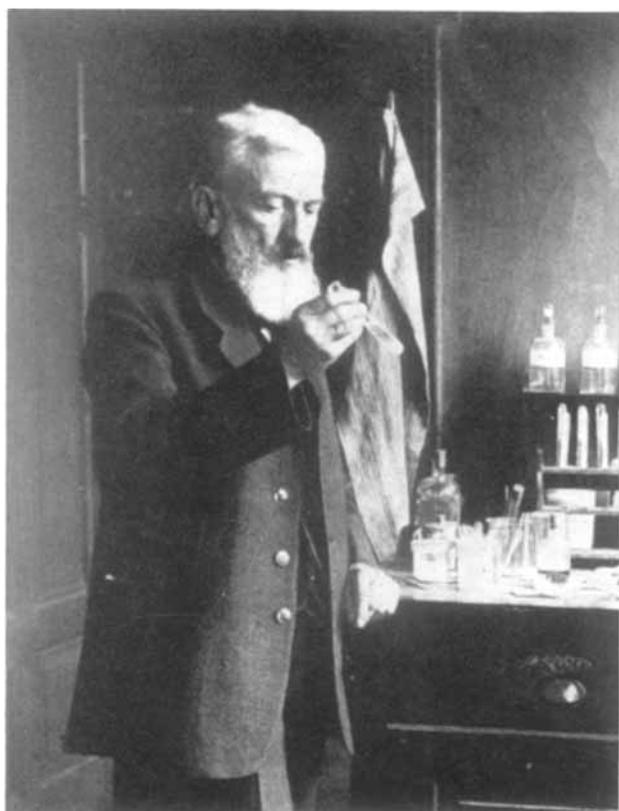
30. 10. 1855 — 25. 2. 1945

Der Name Kiliani begegnet dem Chemie- wie dem Medizin-Studenten schon in der Vorlesung über organische Experimental-Chemie, wenn er sich mit der Zuckerchemie zu beschäftigen beginnt, zusammen mit dem Namen Emil Fischer. Nur wenig jünger als Fischer, hat Kiliani diesen um fast ein Menschenalter überlebt; seine wissenschaftlichen Leistungen gehören bereits der Geschichte der Chemie an. Sie fallen im wesentlichen in eine Zeit, da sich ein Gelehrter noch unbeschwert von den Sorgen des Tages seiner Wissenschaft widmen konnte.

Der Weg zu solcher freier wissenschaftlicher Forschung ist freilich im Anfang für Heinrich Kiliani nicht ganz leicht gewesen. Sein Vater, Josef Kiliani, war Polizeikommissar in Würzburg, wo Heinrich am 30. 10. 1855 geboren wurde. Das bescheidene Einkommen der Familie reichte kaum aus, um ihm und seinem um 3 Jahre jüngeren Bruder Martin den Besuch des Gymnasiums zu ermöglichen. Während seiner Schülerzeit mußte er sich durch Unterrichtsstunden nebenher Geld verdienen. Daß er auf der Schule oder von zu Hause besondere naturwissenschaftliche Anregungen empfangen hätte, darüber ist nichts bekannt. Doch muß in der Familie eine nicht alltägliche Begabung für Naturwissenschaften gesteckt haben. Denn nicht nur Heinrich, sondern auch sein schon 1895 verstorbener Bruder studierte Chemie; letzterer brachte es schon in jungen Jahren durch eine Erfindung auf dem Gebiete der elektrolytischen Herstellung von Aluminium zum technischen Direktor der Aluminiumfabrik Neuhausen in der Schweiz.

Seine fürs Leben wichtige Entscheidung, ein seinen naturwissenschaftlichen Neigungen entsprechendes Studium zu ergreifen, traf aber erst der 18jährige im Sommer 1873. Er machte damals nach bestandenen Abiturientenexamen mit selbstverdientem Geld eine große Fußwanderung durch die Alpen, von den bayerischen Bergen bis nach Bozen und Meran. Es ist wohl die enge Berührung, auf die man bei Fußwanderungen mit der Natur kommt, mitbestimmend für diesen Entschluß gewesen. Auf das Fach Chemie fiel freilich die engere Wahl nur deshalb, weil Heinrich Kiliani hoffte, als Chemiker sich sein Brot am ehesten selber verdienen zu können. Die gleiche Überlegung wird ihn wohl veranlaßt haben, nicht an der Universität München, wo Adolf von Baeyer wirkte, sein Studium zu beginnen, sondern an der Technischen Hochschule bei Emil Erlenmeyer. Diese Wahl brauchte Kiliani nicht zu bereuen, denn Erlenmeyer war ein vorzüglicher Lehrer, dessen Wirken er später auch in einem Nachruf ein Denkmal gesetzt hat¹⁾. Erlenmeyer ver-

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. **22**, 481 [1909].



Riliani

stand es nicht allein, den jungen Kiliani für die Chemie zu begeistern, von der dieser auf dem Gymnasium wahrscheinlich nur sehr wenig gehört hatte, sondern ihm auch das saubere und exakte Experimentieren beizubringen, in dem Kiliani dann zeitlebens ein Meister geblieben ist. Seine Fähigkeiten darin trugen ihm schon im 7. Studiensemester, im Januar 1877, eine Assistentenstelle bei Erlenmeyer ein. Schon vorher, am 28. 2. 1876, war Kiliani Mitglied der Deutschen Chemischen Gesellschaft geworden. Nun war auch der Augenblick für den Beginn einer selbständigen wissenschaftlichen Arbeit gekommen. Als Kiliani sich mit Erlenmeyer über das dafür zu wählende Gebiet unterhielt, schlug ihm dieser mit Weitblick kein Thema vor, das mit seinen eigenen synthetischen Arbeiten zusammenhing, sondern meinte: „Ich möchte, daß Sie sich um den Preis bewerben, der für die beste Arbeit über Inulin ausgesetzt ist.“ Damit lenkte er Kiliani auf das Gebiet der Naturstoffe, zunächst speziell auf die Zuckerchemie, für die dann Kiliani zeitlebens eine Vorliebe bewahrt hat. Kiliani schuf sich zunächst als sichere Grundlage für seine Arbeiten ein neues Darstellungs- und Reinigungsverfahren für das aus Dahlienknollen gewonnene Inulin, das im Ausfrieren heiß bereiteter Lösungen mit Kältemischungen bestand. Das war nicht ganz so einfach, wie es sich heute anhört, denn es gab damals unter den primitiven Verhältnissen im Laboratorium kein Eis; doch kam ihm ein schneereicher Winter zu Hilfe. Untersuchungen über die Oxydation von einfachen Zuckern schlossen sich an. Seine sorgfältige, sich über 2 Jahre erstreckende Arbeit bekam im Sommer 1879 den Preis zuerkannt. Mit ihr konnte er nun auch im Februar 1880 an der Universität München zum Dr. phil. promovieren — die Technische Hochschule hatte damals noch kein Promotionsrecht. In Chemie prüfte Adolf von Baeyer, in Physik Jolly und in Mineralogie Kobell. Auch bei letzterem, einem gefürchteten Examinator, bestand Kiliani glänzend, weil er dem nicht auswendig Gelernten verlangenden Professor durch eine von selbständigem Denken zeugende Antwort auffiel. Nach bestandener Prüfung bemerkte Baeyer noch zu Kiliani: „Ihre Dissertation ist das Muster einer fleißigen, gediegenen Arbeit.“

Schon vor seiner Promotion hatte Kiliani eine Prüfung für die Lehrbefähigung an bayerischen Sekundärschulen abgelegt. Sie ermöglichte ihm, im Herbst 1879 an der Industrieschule in München eine gut bezahlte Assistentenstelle anzunehmen und gleichzeitig an der Baugewerkschule Chemie und Physik zu unterrichten. Das ihm zur Verfügung gestellte Laboratorium erlaubte ihm die Fortführung seiner wissenschaftlichen Arbeit, die er nun auch auf andere Polysaccharide als das Inulin und auf einfachere Zucker ausdehnte. Seine Arbeiten fanden bald die gebührende Anerkennung. Im Jahre 1883 konnte er sich an der Technischen Hochschule München habilitieren und kehrte damit als Privatdozent zur Hochschule zurück; bereits 1884 wurde er zum außerordentlichen Professor ernannt, 1892 zum planmäßigen Professor. 1890 erwählte ihn die Akademie der Naturforscher in Halle zum Mitglied.

Im Jahre seiner Habilitation gründete Kiliani seinen eigenen Hausstand; er heiratete Magdalene von Widmann, die ihm bis zu seinem Tode eine treue Lebensgefährtin war. Mit ihr konnte er 1943 das seltene Fest der dia-

mantenen Hochzeit feiern. Ein Schatten fiel auf das häusliche Glück, als der einzige Sohn im Alter von nur 26 Jahren starb.

Die Zuckerarbeiten wurden in München mit Energie weitergeführt. Sie lieferten bald grundlegende Erkenntnisse für die Chemie der Zucker, auf denen als Fundament wenig später Emil Fischer weiterbauen und sein großartiges Gebäude der Kohlenhydrat-Chemie aufführen konnte.

Die Doktordissertation Kilianis hatte außer dem praktisch wichtigen Verfahren der Reindarstellung von Inulin drei bedeutsame Funde gebracht: Als dem Inulin nächstverwandtes Monosaccharid wurde die Fructose erkannt. Weiter wurde ein Verfahren aufgefunden, die Zucker und ihre Derivate mit Salpetersäure auf dem Wasserbad in geschlossener Flasche bei mäßiger Temperatur, bis höchstens 60°, zu oxydieren. Schließlich wurde noch ein anderes Oxydationsverfahren, das mit Bromwasser, ausgearbeitet. Bromwasser oxydiert Glucose schon bei Zimmertemperatur unter Erhaltung der 6-Kohlenstoff-Kette zu Gluconsäure, während Fructose als Ketose nur sehr langsam, während mehrerer Wochen, und dabei unter Spaltung der Kohlenstoffkette und Bildung von Glykolsäure angegriffen wird. Diese Oxydation ist später von allgemeiner Bedeutung bei der Untersuchung von Aldosen geworden.

Im Jahre 1885 gesellte Kiliani zu den Abbaureaktionen ein Verfahren des Aufbaues, indem er die Cyanhydrin-Synthese in die Zucker-Chemie einführte und zuerst auf Glucose, Fructose und Galaktose übertrug²⁾. Dabei entstehen Lactone der um 1 Kohlenstoffatom reicheren Oxycarbonsäuren. Diese Reaktion erwies sich als außerordentlich fruchtbringend, sowohl für die Konstitutionsermittlung als auch — in Verbindung mit der wenig später von Emil Fischer gemachten Entdeckung, daß die Lactone der Aldosensäuren mit Natriumamalgam zu den betreffenden Aldosen reduziert werden können³⁾ — zur Synthese vieler Zucker. Fischer bezeichnete diese von Kiliani ersonnene Methode in seinem ersten zusammenfassenden Vortrag vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft über „Synthesen in der Zuckerchemie“ als den größten Fortschritt der damaligen Zeit in der Erforschung der Zuckergruppe. Die Reaktion, die als Kilianis Cyanhydrin-Synthese in die Zuckerchemie eingegangen ist, gehört auch heute noch zu den wichtigsten Methoden dieser Chemie. Sie führte zunächst zu einer Bestätigung der alten Konstitutionsformel des Traubenzuckers (Glucose) und legte die Ketonformel des Fruchtzuckers (Fructose) unzweideutig fest. Bei der Arabinose stellte Kiliani so fest, daß dieser Zucker die Bruttoformel $C_5H_{10}O_5$ haben muß und nicht eine Hexose $C_6H_{12}O_6$ ist, wie man bis dahin angenommen hatte⁴⁾. Die durch Hydrolyse des Cyanhydrins der Arabinose erhaltene Säure, die Arabinose-carbonsäure, ein Gemisch von Glucon- und Mannonsäure, wurde oxydiert, wobei ein ausgezeichnet kristallisierendes Dilacton einer Dicarbonsäure, Kilianis Metasaccharinsäure, die heute als *l*-Mannozuckersäure erkannt ist, entstand. Bei der Reduktion des Dilactons dieser Säure mit Natriumamalgam wurde Mannit erhalten⁵⁾. Hier ging Kiliani an dem Tor vorbei, durch das wenig später

²⁾ B. 18, 3066 [1885].

³⁾ B. 22, 2204 [1889].

⁴⁾ B. 20, 339 [1887].

⁵⁾ B. 22, 2204 [1889].

Emil Fischer zur Stereochemie der Zucker gelangte. Kiliani drehte an ihm mit seinen Experimenten den Schlüssel zweimal herum und schloß es damit wieder zu, während er nur einmal hätte zu drehen brauchen, um es zu öffnen. Bei der besonderen Eigenschaft des Doppellactons seiner Säure, das selbst schon Fehlingsche Lösung zu reduzieren vermag — worüber er sich mit Recht wunderte —, konnte Kiliani die Bildung der Aldehydstufe, die schließlich zu Mannit führte, nicht beobachten. Wie von Emil Fischer jedoch wenig später erkannt worden ist, kann die Reduktion bei der Bildung der Aldehydstufe festgehalten werden. Wäre dies Kiliani gelungen, so hätte er durch Reduktion des Lactons der Monocarbonsäure den optischen Antipoden der natürlichen Glucose, die *l*-Glucose, neben *l*-Mannose erhalten müssen und auch durch vorsichtige Reduktion des Dilactons die Mannonsäure. Im Zusammenhang mit den Reduktionsversuchen steht die Reduktion der Arabinose zum Arabit, den Kiliani damals für optisch inaktiv hielt; erst Emil Fischer erhöhte später die an sich außerordentlich geringe optische Aktivität durch Zusatz von Borax so weit, daß sie meßbar wurde.

Wie sehr die Zuckerchemie damals noch ein Neuland war, in dem man sich nur ganz allmählich zurechtzufinden vermochte, möge man sich durch die Tatsache ins Gedächtnis zurückrufen, daß die Mannose erst 1887 von Emil Fischer entdeckt worden ist. Diese Entdeckung war eine Vorbedingung dafür, zu erkennen, daß das von Fischer aus ihr bereitete *d*-Manno-zuckersäurelacton der optische Antipode des von Kiliani aus *l*-Arabinose bereiteten Dilactons war.

Arbeiten über die Sorbinose, die als Ketose erkannt wurde, und über den Quercit folgten⁶⁾.

Zu den Zuckerarbeiten kam im Sommer 1888 ein neues Arbeitsgebiet, das Kilianis Namen mindestens ebenso bekannt gemacht hat wie jene, die Digitalisstoffe. Diesmal war v. Baeyer Veranlassung zu dieser Wendung. Die Fabrik C. F. Boehringer & Söhne (Mannheim-Waldhof) suchte nämlich einen Wissenschaftler zur Bearbeitung des Digitalis-Problems. Sie sandte deswegen Dr. Engelhorn nach München zu v. Baeyer, der geeignete Persönlichkeiten in Vorschlag bringen sollte. Dieser verwies ihn an Kiliani, der vollständig überrascht war, weil er sich bis dahin mit Arzneistoffen überhaupt nicht befaßt hatte. Weder von der medizinischen Bedeutung der aus dem Fingerhut gewonnenen Digitalis-Präparate noch von der Existenz der Firma Boehringer hat er damals nach seinem eigenen Geständnis etwas gewußt. In den Vorlesungen und in den Praktika, die er zu halten hatte, unterrichtete er analytische Chemie, technische Gasanalyse und ähnliche Dinge. Diese Verpflichtungen hatten ihn neben seinen Zuckerarbeiten so stark in Anspruch genommen, daß er seinen Blick noch nicht über die Zucker hinaus auf andere Naturstoffe hatte richten können. Er bat sich daher Bedenkzeit aus und holte sich bei v. Baeyer Rat. Dieser riet dringend zur Annahme des Angebots: Einmal sei das Arbeitsgebiet wissenschaftlich interessant und außerdem ein schönes Stück Geld damit zu verdienen. Das letztere war Kiliani ziemlich gleichgültig, dagegen überzeugte er sich bald von der wissenschaftlichen Be-

⁶⁾ B. 21, 3276 [1888]; 22, 517 [1889]; 29, 1762 [1896].

deutung der Untersuchung solcher physiologisch wirksamer Stoffe. So ließ er sich von Boehringer mit dem nötigen Ausgangsmaterial versorgen, das freigebig zur Verfügung gestellt wurde, und begann sich mit der ihm eigenen Gründlichkeit in die Chemie der Digitalisstoffe zu vertiefen. Dabei wandte er seine Aufmerksamkeit ebenso den in den Glucosiden Digitonin, Digitalin, Digitoxin gebundenen Zuckern, der Digitalose $C_7H_{14}O_5$ und Digitoxose $C_6H_{12}O_4$, die als neue, sauerstoffärmere Zucker von Kiliani entdeckt worden sind, wie den Trägern der physiologischen Wirkung, den Aglukonen Digitogenin, Digitaligenin, Digitoxigenin zu. Die letzteren stellten ihn allein schon bei der Reindarstellung vor präparativ sehr schwierige Aufgaben. Sein Schüler A. Windaus und später auch W. A. Jacobs in Amerika haben sich dann erst eigentlich mit der Konstitutionsaufklärung befaßt und damit Kilianis Werk fortgeführt. Das erste praktische Ergebnis auf dem Gebiet der Digitalisstoffe war ein einfaches Fabrikationsverfahren zur Herstellung von Digitalinum verum, das alsbald von der Firma Boehringer ausgeübt wurde.

Nachdem die Digitalisstoffe einmal sein Interesse an den Herzgiften erweckt hatten und seine Arbeiten darüber bekannt geworden waren, folgte Kiliani im Jahre 1895 gern der Anregung des Leipziger Pharmakologen Rudolf Boehm, den ebenfalls stark auf das Herz wirkenden Saft des Upas-Baumes, *Antiaris toxicaria*, auf seine Bestandteile zu untersuchen. Mit den *Antiaris*-Stoffen war das dritte der Gebiete gefunden, die den Inhalt von Kilianis Lebensarbeit bilden. Es ist charakteristisch, daß bei allen drei Gebieten — Zucker, Digitalis, *Antiaris* — Kiliani nicht von sich aus das Problem gewählt hat, sondern von außen her darauf geführt worden ist. Diese Tatsache findet ihre Erklärung wohl in der ihm eigenen Arbeitsweise. Hat Kiliani begonnen, sich für ein Problem zu interessieren, so vertieft er sich experimentell mit solcher Gründlichkeit darin, daß er nur von einem Experiment zum nächsten schaut und nicht die Zeit findet, nach weiteren Problemen zu suchen. Ist doch ja schon das eine so interessant, daß man immer weiter daran forschen möchte; zeigt doch jeder Versuch wieder etwas Neues, läßt sich noch verfeinern, führt auf weitere Versuche hin. Die Gefahr der Einseitigkeit, die mit dieser Art des Forschens verbunden ist, ist nun bei Kiliani glücklicherweise durch von außen kommende Anregungen vermieden worden.

Einer solchen Arbeitsweise ist nicht die Leitung eines großen Instituts angepaßt, die den Überblick über weite Gebiete, das Einfühlen in die mannigfaltigen Probleme der am Institut tätigen Dozenten und Assistenten und das planvolle Einsetzen einer größeren Anzahl von Mitarbeitern an die ihnen jeweils angemessenen Arbeiten verlangt. Kiliani war deshalb vielmehr ein Institut zu wünschen, in dem er durch solche Aufgaben möglichst wenig vom eigenen Experimentieren abgelenkt wurde. Ein solches, das auch seiner Arbeitsrichtung entsprach, fand sich für ihn glücklicherweise in dem Medizinisch-chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br., als dort Professor Baumann im Jahre 1897 gestorben war. In Freiburg gab es damals zwei chemische Institute, eines zur naturwissenschaftlichen, das andere zur medizinischen Fakultät gehörend, beide in einem Hause, aber in getrennten Flügeln

desselben untergebracht. Adolf Claus hatte das erstere bis 1896, E. Baumann das letztere bis 1897 geleitet. Die beiden Herren waren aber bei dem streitbaren Charakter von Claus nicht gut miteinander ausgekommen. Etwas später als Kiliiani den chemischen Lehrstuhl in der medizinischen nahm Ludwig Gattermann den in der naturwissenschaftlichen Fakultät ein. Streit wie früher gab es nun nicht mehr, doch kamen sich trotz der unmittelbaren Institutsnachbarschaft die beiden chemischen Kollegen weder wissenschaftlich noch menschlich näher. Die von früher her bestehende unsichtbare trennende Wand im Institut blieb aufgerichtet, bis sie Wieland niederlegte, der, ebenso auf dem Gebiete der klassischen synthetischen organischen Chemie wie dem Gebiete der Naturstoffe forschend tätig, im Jahre 1922 beider Nachfolge übernahm.

In dem schönen Freiburg waren nun für den 42jährigen alle Voraussetzungen geschaffen, frei von allen Sorgen und mit genügend Zeit neben seinen Unterrichtsverpflichtungen seinen experimentellen Forschungen nachzugehen. Allerdings galt es zunächst noch, einen großen neuen Hörsaal für die stark angewachsene Zahl der Mediziner zu bauen und die ziemlich dürftige Ausstattung des Laboratoriums auf die Höhe zu bringen. Als diese Arbeit geschafft war, traf Kiliiani ein schwerer Unfall. Er wollte einem Kollegen, in dessen Institut es gebrannt hatte, einen Feuerlöscher vorführen, der 2 Jahre zuvor mit Natriumbicarbonat und Salzsäure gefüllt worden war. Dieser explodierte und schleuderte Kiliiani rückwärts, so daß er mit dem Kopfe auf dem Steinfußboden aufschlug. Der schwere Schädelbruch zwang Kiliiani mehrere Monate aufs Krankenlager und hatte auf die Dauer eine sehr starke Beeinträchtigung des Gehörs zur Folge. Gleich nach seiner Genesung machte sich Kiliiani daran, die Konstruktionsfehler des Feuerlöschers herauszufinden und die unsachgemäßen Vorschriften für seine Füllung durch bessere zu ersetzen.

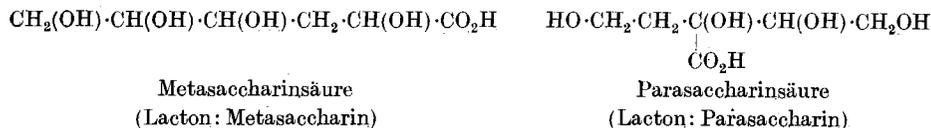
Die Taubheit, die der Unfall im Gefolge hatte, begünstigte wohl noch die an sich schon für Kiliiani charakteristische Arbeitsweise, sich in ein Problem bis ins einzelne experimentell zu vertiefen. Die meisten Versuche führte er mit eigener Hand aus; Mitarbeiter brauchte er daher wenig und ließ sich auch von diesen wenigen nicht die Arbeit abnehmen, die Versuche zu wiederholen, jeden neuen Stoff selbst zu analysieren und seinen Schmelzpunkt zu bestimmen.

So kann man verstehen, daß Kiliiani keine Schule gründete. Die Zahl seiner Doktoranden blieb klein. Er legte auch keinen Wert darauf, seine Schüler in dem Sinne zu beeinflussen, daß sie an einem der von ihm bearbeiteten Gebiete hängen blieben. Doch verstand er es wohl, sie auf deren in der Zukunft liegende Bedeutung aufmerksam zu machen. Für den, der das wahre Wesen eines Naturforschers nicht kennt, mag es überraschend erscheinen, wie er bei einer Forschungsweise, die beim Experiment nur auf das nächste greifbare Ergebnis sieht, gelegentlich einen Seherblick besaß, der weit über das nächste gesteckte Ziel hinaus reichte. So hat er die Zusammenhänge zwischen den Digitalisstoffen und Sterinen, die nach 30 Jahren durch die Arbeiten seines Schülers Windaus und des amerikanischen Chemikers W. A. Jacobs ein-

wandfrei festgestellt wurden, schon zu Anfang des Jahrhunderts geahnt, als Windaus, von Kiliani dazu ermuntert, sich mit dem Cholesterin zu beschäftigen begann. Ohne selbst in diese Arbeit seines bedeutendsten Schülers einzugreifen, hat er dennoch für sie stets das größte Interesse bekundet.

Eines war allerdings seinerzeit den Cholesterin-Arbeiten von Windaus und den Digitalis- und Antiaris-Arbeiten von Kiliani im Gegensatz zu dessen Zuckerarbeiten gemeinsam: Sie lagen weitab vom wissenschaftlichen Tagesinteresse, ebenso wie seinerzeit die Erstlingsarbeit von Kiliani über das Inulin. Eine angeborene Bescheidenheit hielt Kiliani davon ab, sich in den Vordergrund zu stellen; es genügte ihm, seine Experimente zu machen und Resultate zu finden. Um so höher ist die unumschränkte Anerkennung zu werten, die seine Arbeiten in der Zuckerchemie durch Emil Fischer erfuhren, als durch diesen die Zucker in den Brennpunkt des allgemeinen Interesses in der organischen Chemie gerückt waren⁷⁾. Fischer war sich darüber klar, daß er seine hochgesteckten Ziele, deren Erreichung ihn berühmt machte, lange nicht so rasch hätte erreichen können, wenn nicht bereits Kilianis Arbeiten vorgelegen hätten. Dabei war derjenige, der das Lob spendete, eine von Kiliani grundverschiedene Natur mit einer von der seinen grundsätzlich verschiedenen Arbeitsweise. Fischer verstand es, die Organisation der Arbeit seinen Zwecken dienstbar zu machen und dadurch ein in sich festgefügttes, auch nach außen hin imponierendes Werk zu schaffen, was Kiliani offensichtlich nicht gelungen war.

Dieser widmete vielmehr die Jahre 1903–1921 einer stillen, unermüdlichen Arbeit auf den wohlvertrauten Gebieten. Für alle Arbeiten aus diesem Zeitraum ist charakteristisch die peinliche Sorgfalt, mit der die Versuche durchgeführt, die Versuchsbedingungen immer wieder abgeändert und verbessert werden, bis das Optimum erreicht ist, die Stoffe durch Abkömmlinge charakterisiert und genauestens beschrieben werden. In der Zuckerchemie beschäftigten ihn stark die Reaktionsprodukte, die aus Milchzucker mit Kalkmilch entstehen, die Meta- und Parasaccharin genannten Verbindungen, und die durch deren Abbau erhaltenen Säuren, wobei es oft sehr schwer trennbare Gemische zu entwirren galt. Für die Metasaccharinsäure wurde eine Strukturformel mit unverzweigter, für die Parasaccharinsäure eine solche mit verzweigter Kette festgelegt.



Als Abbaumethoden bediente sich Kiliani des Abbaues nach Ruff sowie seiner alten Methode der Oxydation mit Salpetersäure.

Die Digitalis-Untersuchungen gingen in dem bereits oben geschilderten Sinne weiter und führten zur Reinigung und genauen Charakterisierung ver-

⁷⁾ B. 23, 2116, 2130, 2131 [1891].

schiedener Aglukone und Genine, zur Erkennung einiger funktioneller Gruppen in ihnen, aber nicht zu einer Konstitutionsermittlung im einzelnen.

Beim Antiarissaft interessierte sich Kiliiani naturgemäß für den darin vorkommenden neben Rhamnose glykosidisch gebundenen Zucker Antiarose, für den er die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_5$ feststellte, daneben aber auch für die im Saft vorkommenden Eiweißstoffe, von denen einer mit dem besonders hohen Schwefelgehalt von 7.2% kristallisiert. Welche Schwierigkeiten sich der Aufarbeitung des Rohmaterials entgegenstellten, die überdies je nach der Herkunft des Saftes verschiedene Ergebnisse hatte, mögen folgende Zahlen beleuchten: Einmal wurden aus 11 kg Saft an Glykosiden 21.5 g α - und 45 g β -Antiarin, das andere Mal aus 14 kg nur 14 g β -Antiarin erhalten.

In seiner letzten Arbeitsperiode nach der Emeritierung, von 1921–1932, beschäftigte sich Kiliiani nur noch mit Einzelproblemen aus der Zuckerchemie. Anfangs verfolgte er die zu Heptonsäuren führende Cyanhydrin-Synthese, an der sein letzter Doktorand, August Wiegler, gearbeitet hatte, weiter; später studierte er fast ausschließlich die Oxydation der Zucker, bei der vor allem das dabei entstehende Doppellacton der Mannozuckersäure noch Rätsel aufgab. Immer noch war Kiliiani bemüht, seine alten Verfahren, vor allem die Oxydation mit Salpetersäure, weiter bis in die kleinsten Einzelheiten auszuarbeiten und zu verbessern. So stellte sich heraus, daß die Salpetersäureoxydationen schon bei Zimmertemperatur vor sich gingen. In dem nach seiner Emeritierung noch zur Verfügung stehenden Privatlaboratorium seines früheren Institutes begann er in den frühesten Morgenstunden mit seiner Laboratoriumsarbeit. Dabei passierte es ihm einmal, als er in der Morgendämmerung ins Institut wollte, daß er von der Polizei für einen Einbrecher gehalten wurde. 1943 erschien seine letzte Publikation.

Den Leistungen Kilianis wird man mit der Würdigung seiner wissenschaftlichen Forschungen nicht voll gerecht; es darf nicht vergessen werden, daß er einen erheblichen Teil seiner Arbeitskraft dem Unterricht gewidmet hat. Dafür sind ihm vor allem Generationen von Medizinern dankbar. Seine große Experimentalvorlesung, die er mit Hilfe seines Institutsdieners Bühler, wegen seiner Brille und seiner nicht unbeachtlichen chemischen Kenntnisse „Geheimrat Bühler“ genannt, aufs sorgfältigste vorbereitete, erfreute sich großer Beliebtheit. Besonders eindrucksvoll muß nach den Schilderungen seiner ehemaligen Hörer die Art und Weise gewesen sein, wie er den Studenten das Denken in Strukturformeln nahezubringen gewußt hat. Seine Erfahrungen im chemischen Praktikum verwertete er bei der Bearbeitung des „Kurzen Lehrbuches der analytischen Chemie“ von Miller und Kiliiani, das in der 6. Auflage 1909 erschien.

Von der intensiven Laboratoriumsarbeit erholte sich Kiliiani bis zum Ausbruch des Krieges 1914 auf Reisen, in jüngeren Jahren durch Bergwanderungen in den Alpen, später auf längeren Seereisen. Nach dem Weltkriege war es der Schwarzwald, in dessen ursprünglicher Natur er in Tageswanderungen, die ihn regelmäßig allwöchentlich hinausführten, neue Kräfte sammelte. Oft konnte man ihm auf einsamen Wegen begegnen, meistens am Belchen, den er beson-

ders liebte. Im persönlichen Leben war Kiliiani anspruchslos; seine geliebte Zigarre mochte er jedoch nur ungern missen.

In Anerkennung seiner großen Verdienste um die medizinische Chemie verlieh ihm im Oktober 1920 die Medizinische Fakultät der Universität Freiburg den Dr. med. h. c., nachdem ihm als äußere Ehrung schon in früherer Zeit der Titel „Geheimrat“ verliehen worden war.

Kurz vor seinem Tode mußte er noch die Zerstörung der schönen Stadt Freiburg, die ihm zur Heimat geworden war, erleben; auch er selbst wurde davon betroffen. Doch blieb ihm, dem durch und durch deutsch fühlenden Mann, das Miterleben des schweren Zusammenbruchs erspart, den er gleichwohl, die dunklen Hintergründe der nationalsozialistischen Bewegung schon von Anfang an mit großer Sorge erkennend, vorhersah. Ohne längeres Siechtum schloß er, von seiner treuen Gattin umsorgt, am 25. Februar 1945 im Alter von nahezu 90 Jahren die Augen.

Mit Heinrich Kiliiani ist ein großer Forscher und Lehrer, eine markante Persönlichkeit von uns gegangen. Ein Forscherleben hat sein Ende gefunden, das nur der Pflicht und dem Suchen nach Wahrheit dienend, in größter Bescheidenheit und Zurückgezogenheit geführt, der Nachwelt grundlegende Erkenntnisse, vor allem in der Zuckerchemie, hinterlassen hat. Mit dieser Chemie wird der Name Kiliiani unvergänglich verknüpft sein.

Walter Hüchel.