

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

94. Jahrg. Nr. 8

S. VII – CVIII

OTTO WALLACH

1847 – 1931

„Wir alle stehen auf den Schultern unserer Vorgänger. Ist es da zu verwundern, daß wir einen weiteren Blick haben als sie?“ Dieser Ausspruch von AUGUST KEKULÉ, der als wissenschaftliche Persönlichkeit auf den jungen OTTO WALLACH den stärksten Eindruck gemacht hat, schließt eine Verpflichtung jüngerer Generationen gegenüber älteren ein. So fühlt sich auch die Gesellschaft Deutscher Chemiker als Nachfolgerin der Deutschen Chemischen Gesellschaft verpflichtet, OTTO WALLACHS zu gedenken, der im Jahre 1910 als Präsident der Deutschen Chemischen Gesellschaft den Nobelpreis erhielt „für das Verdienst, das er sich um die Entwicklung der organischen Chemie und der chemischen Industrie durch seine bahnbrechenden Arbeiten auf dem Gebiete der alicyclischen Verbindungen erworben hat“. Die unglückseligen Zeitverhältnisse sind schuld daran, daß nicht alsbald nach seinem Tode ein Nekrolog in Deutschland erschien, der WALLACHS Verdienste als Forscher wie als Lehrer hätte würdigen können. Nur im Journal of the Chemical Society hat LEOPOLD RUZICKA¹⁾ einen kurzen Nachruf gebracht; dieser hat WALLACH jedoch nur einmal während der Dozententagung in Göttingen im Februar 1929²⁾ gesehen. Auch zum 100. Geburtstag konnte WALLACHS nur kurz in einer Sitzung der Göttinger Chemischen Gesellschaft am 24. März 1947 gedacht werden.

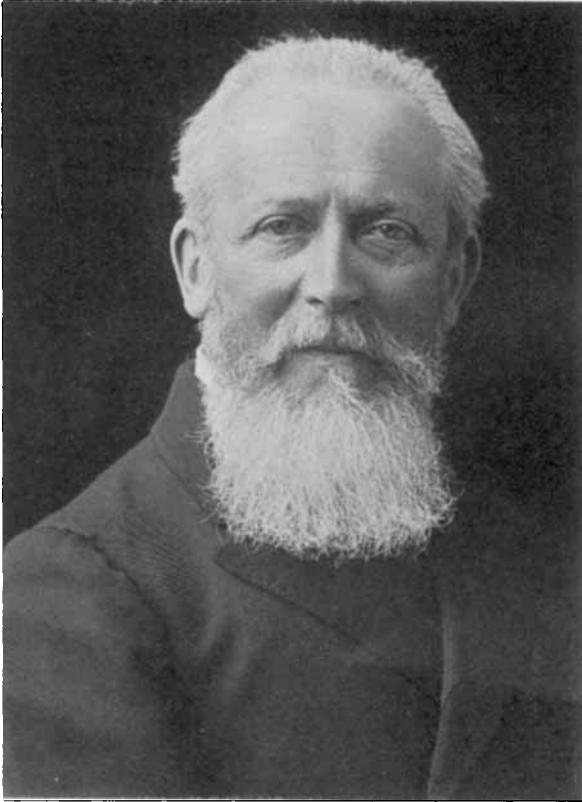
Nach der langen Zeit, die nunmehr seit WALLACHS Wirken verstrichen ist, wäre es nicht möglich gewesen, neben seinem Bild als Forscher auch das Bild des Menschen erstehen zu lassen, hätten außer einigen wenigen persönlichen Erinnerungen³⁾ nicht autobiographische Aufzeichnungen, zumal über Kindheit und wissenschaftliche Entwicklung, vorgelegen⁴⁾. Wesenszüge, die man an ihm noch in höherem Alter als charakteristisch empfand, lassen sie schärfer hervortreten. Freilich kommen darin die wissenschaftlich so fruchtbaren späteren Göttinger Jahre reichlich kurz weg: „Das Leben spielte sich dann (gemeint ist die Zeit nach dem Bau des neuen Hörsaals 1898) in gleichmäßiger, nur durch Ferienreisen unterbrochener Arbeit ab“. Um so lebendiger erscheinen aber in den Erinnerungen die früheren Jahre.

1) L. RUZICKA, J. chem. Soc. [London] 1932, 1582.

2) RUZICKA verlegt diese Tagung irrtümlich ins Jahr 1928.

3) Solche verdanke ich Herrn Prof. Dr. JULIUS MEYER, Clausthal (früher Breslau); HEINRICH WIENHAUS (Tharandt) hat leider nur wenige Notizen hinterlassen.

4) Stark gekürzt veröffentlicht in den Mitteilungen des Göttinger Universitätsbundes 1924.



Challish

KINDHEIT UND SCHULZEIT

OTTO Hermann Theodor Gustav WALLACH wurde am 27. März 1847 als jüngstes von fünf Geschwistern — drei Schwestern Julia, Clara und Therese, und einem Bruder Heinrich — in Königsberg i. Pr. geboren. Sein Vater, der Oberregierungsrat GUSTAV WALLACH, war damals Vizepräsident der Regierung in Ostpreußen; seine Mutter Ottilie, geb. THOMA, entstammte einer Familie aus der Franche Comté. Einer ihrer Vorfahren war von Friedrich dem Großen zur Neuorganisation der Verwaltung nach Preußen gerufen worden, hatte dort Landbesitz erworben und war so seßhaft geworden. Von seinen Eltern, deren Vorfahren mütterlicherseits ausschließlich aus Beamten- und Juristenfamilien stammten, während der Großvater väterlicherseits eine gutgehende Kattunfabrik besessen hatte, hat der Sohn offensichtlich sein hohes Pflichtbewußtsein und starkes Rechtsempfinden geerbt. 3 Jahre später kam die Familie für kurze Zeit nach Berlin, wohin der Vater in die erste Kammer des neugeschaffenen Parlaments berufen worden war, und dann nach Stettin. Dort befand sich unter den Gespielen der Geschwister LYDIA BENDEMANN, die spätere Frau ADOLF BAEYERS. Die eigentliche Heimat des Knaben wurde aber Potsdam, wo der Vater von 1853 an viele Jahre als Direktor der Oberrechnungskammer in angesehener Stellung wirkte. Am Rande der Stadt, vor dem Nauener Tor, wurde eine schöne Wohnung mit großem Garten und einem Hühnerhofe bezogen, so daß man dort wie auf dem Lande lebte.

Für die Gesundheit des schwächlichen Knaben war das sehr wertvoll. Dieser litt, wohl infolge von Verwachsungen nach einer in früher Kindheit vorgenommenen Blinddarmoperation, an gastrischen Störungen und Ohnmachtsanfällen. Nach eigenem Geständnis hat er während seiner ganzen Kindheit das Gefühl der Gesundheit nicht gekannt. Die dadurch bedingte seelische Depression wurde noch verstärkt durch die geringen Leistungen in den unteren Klassen des Potsdamer Gymnasiums, in das er im Herbst 1856 eintrat; er gehörte hier zu den schlechtesten Schülern. In völliger Verkennerung der wahren Ursache hierfür, der Kränklichkeit, wurde der junge WALLACH, um sich zu bessern und das durch häufiges Fehlen Versäumte nachzuholen, am Nachmittag zu sogenannten Arbeitsstunden mit einem Lehrer „eingesperrt“. Der Garten konnte viel seltener, als es notwendig gewesen wäre, zu körperlicher Betätigung ausgenutzt werden. Wenigstens war eine solche während des Aufenthaltes in den Sommerfrischen möglich, in die, was damals noch selten war, die ganze Familie reiste; von dort kam der Junge stets frisch und gestärkt zurück.

Mit dem Heranwachsen besserte sich der gesundheitliche Zustand zusehends, und die Störungen traten nur mehr selten und in abgeschwächter Form auf, wenn sie auch das ganze Leben hindurch nie vollständig verschwanden. Gegen Ende seiner Amtszeit; im Herbst 1914, konnte der alte WALLACH rückblickend feststellen, daß er seit Beginn seiner Tätigkeit als Hochschullehrer damals zum ersten Male 14 Tage lang das Bett hüten mußte. Diese erstaunliche Tatsache findet nur darin ihre Erklärung, daß WALLACH sein ganzes Leben lang, ohne dabei ängstlich um seine Gesundheit besorgt zu sein wie EMIL FISCHER, mit größter Konsequenz Maß zu halten verstanden hat. Damit war er zu Leistungen befähigt, die man ihm in seiner Kindheit niemals zuge-
traut hätte.

Schon in den höheren Klassen des Gymnasiums ging es damit steil bergauf. Nicht mehr um die letzten, sondern um die ersten Klassenplätze ging jetzt der Kampf, und das, obwohl in den alten Sprachen die Leistungen nur mäßig blieben. Bei den überspitzten Anforderungen kann das freilich nicht verwundern: Allwöchentlich wurden Abschnitte aus dem Livius unmittelbar ins Griechische übertragen; Uhlands Gedicht „Der verhungerte Dichter“ mußte in lateinische *Verse* gesetzt werden. Dabei wurde es kaum mehr als besondere Belastung empfunden, daß im altsprachlichen Unterricht der Prima nur lateinisch gesprochen und im Abitur die Behandlung eines geschichtlichen Themas in lateinischer Sprache gefordert wurde. Bei dieser Art, alte Sprachen zu treiben, kam der poetische Gehalt der großen Dichtungen des klassischen Altertums natürlich zu kurz. Dies bedauerte WALLACH sehr, denn er schätzte diesen Teil der humanistischen Bildung besonders.

Selbst beim Unterricht des schon bejahrten Direktors FRIEDRICH RIEGLER, dessen Griechischstunde mehr wie ein akademischer Vortrag denn als eine Schulstunde anmutete, tat die Überbetonung der Metrik der Wirkung der Dichtung einigen Eintrag. Doch hatte dieser im Laufe der Jahre gelernt, bei der Beurteilung der Gesamtleistungen eines Schülers nicht nur auf die alten Sprachen zu sehen. Die Zeiten waren vorüber, in denen er vor mehr als einem Vierteljahrhundert zum jungen HERMANN HELMHOLTZ, dessen Vater damals Oberlehrer an seinem Gymnasium war, wegen seiner schwachen Leistungen in den alten Sprachen gewissagt: „HELMHOLTZ, aus Ihnen wird nichts“. Inzwischen war dieser durch seine im Geburtsjahr WALLACHS erschienene Schrift: „Über die Erhaltung der Kraft“ und in weiteren Kreisen noch mehr durch die Erfindung des Augenspiegels bekannt geworden; seit 1853 war er Ordinarius für Physiologie in Königsberg. Das mag dem alten Schulmann zu denken gegeben haben.

Unter Berücksichtigung der Leistungen in anderen Fächern sprach sich dann das Abgangszeugnis auch recht anerkennend aus: Verständnis für alte und neue Literatur, gewandtes Ausdrucksvermögen in deutscher und lateinischer Sprache, überdurchschnittliches mathematisches Können wurde darin dem Abiturienten bescheinigt.

Der Unterricht in Mathematik und Physik war auch ausgezeichnet gewesen. CARL FERDINAND MEYER lehrte zwar die Mathematik noch in der streng deduktiven Weise des EUKLID, aber in so klarer Gedankenführung, daß die Stunden oft einer Unterweisung in der Logik gleichkamen. Dieser Mathematiker, der auch philologisch gut durchgebildet war, verstand es auch, sich für die richtige Bewertung seines Faches beim Direktor einzusetzen.

Auch in Deutsch und Geschichte führte der Unterricht über den damals für ein Gymnasium üblichen Stoff hinaus. EDUARD CAUER, früher Privatdozent für Geschichte in Breslau, versammelte einen kleinen Kreis bevorzugter Schüler, zu denen auch WALLACH gehörte, in Abendstunden um sich, die „ästhetische Tees“ genannt wurden. Unter anderem führte er dabei in die Kunstgeschichte ein; so weckte er das Verständnis für die Kunst, das WALLACH später in hohem Maße besessen hat.

Der Selbständigkeit im Denken und in der Physik auch in der Beobachtung gewährte so der Oberklassenunterricht doch erfreulichen Spielraum, und dies kam WALLACHS Veranlagung dazu entgegen, während die in den Unterklassen verlangte rein rezeptive Tätigkeit ihm nicht lag. Auch hierin ist der Grund für die Verbesserung seiner Leistun-

gen zu suchen. An Stelle der erzwungenen Nachhilfestunden traten nun freiwillige Sonderstunden, die zu erteilen einige Lehrer bereit waren. Unter anderem beteiligte sich WALLACH an einem Kursus für Stenographie, der ihm mehr als nur diese Fertigkeit vermittelte. Es wurden nämlich als Übungstexte die aus Zeitungen vorgelesenen Parlamentsverhandlungen verwendet, die mit dem politischen Leben der Zeit bekannt machten. Aus Interesse schrieb WALLACH dann die eindrucksvollen Predigten des Konsistorialrats H. ELTESTER mit, der den Siebzehnjährigen als Pfarrer an der reformierten Heiligengeistkirche konfirmiert hatte. Der zwei Jahre hindurch von diesem liberalen Prediger gegebene Konfirmationsunterricht, der sich von Dogmatismus und Formalismus frei hielt, hat auf den Heranwachsenden in seinen Entwicklungsjahren nachhaltigen Eindruck gemacht und ihm für sein ganzes Leben ethischen Halt gegeben. Als Gegenstück zu dem dogmatischen Religionsunterricht der Schule, in dem der griechische Text des neuen Testaments kapitelweise auswendig gelernt werden mußte, forderte er zu Kritik am Dogmatismus heraus und führte zu selbständiger Urteilsbildung. Noch in hohem Alter, als er die täglichen Gänge ins Laboratorium aufgegeben hatte, besuchte WALLACH regelmäßig die Jugendveranstaltungen des Pastors KAMLAH von der reformierten Gemeinde in Göttingen, den weiten Weg nicht scheuend; so stark wirkten die in der Jugend empfangenen Eindrücke nach.

Rückblickend stellt WALLACH dem Potsdamer Gymnasium im Ganzen kein schlechtes Zeugnis aus. Mochten auch in einzelnen Fächern und von einzelnen Lehrern die Anforderungen überspitzt sein, mochte dabei die stickige Luft in den nicht ventilierten, im Winter schlecht geheizten Klassenzimmern das Lernen oft genug zur Qual machen — Hitzeferien waren unbekannt —, so muß er doch als wichtiges Erziehungsmoment die dauernd, oft unter ungünstigen Umständen, vom Schüler verlangte Energie zum geistigen Arbeiten hervorheben. Ihm selbst ist eine solche bis in sein hohes Alter eigen gewesen, und er meint, sicherlich nicht mit Unrecht, daß sie wenigstens zum Teil in der Gymnasialzeit geformt worden ist.

Für die körperliche Erziehung tat die Schule viel zu wenig. Immerhin fanden im Sommer Turnstunden auf einer ziemlich weit entfernten Waldwiese an einem Nachmittage der Woche statt. Der Weg dorthin führte an dem Königlichen Stadtschloß vorbei, aus dem gelegentlich der greise ALEXANDER VON HUMBOLDT den Jungen einen Gruß zuwinkte, der jedesmal mit Jubel erwidert wurde. Schwimmen in der Havel, Rudern und Segeln wurde sommers, Schlittschuhlaufen auf den Havelseen winters außerhalb der Schulstunden getrieben. Sonntags bot auf weit ausgedehnten Spaziergängen die märkische Seenlandschaft, wie sie THEODOR FONTANE in seinen „Wanderungen durch die Mark Brandenburg“ so lebhaft geschildert hat, unvergeßliche Eindrücke dem für Naturschönheiten aufgeschlossenen Gemüt. Mit gleichgesinnten Freunden zog es den jungen WALLACH hinaus in die Natur. Die dabei gepflegte Freundschaft mit geistig aufgeschlossenen Kameraden war WALLACH ein Bedürfnis. Besonders eng gestaltete sie sich mit dem nur um ein Jahr jüngeren WILHELM WINDELBAND, dem späteren Professor in Zürich, Freiburg, Straßburg und Heidelberg. Schon damals philosophisch beschlagen, übernahm er die schwierige Aufgabe, bei seinem Freunde WALLACH die Eindrücke abzuschwächen, die eine zu frühzeitige Beschäftigung mit einigen Werken SCHOPENHAUERS hinterlassen hatte. Doch blieb bei WALLACH als

Folge ein pessimistischer Zug in der Lebensauffassung, obwohl er sich später der Philosophie gegenüber zu der Stellungnahme durchrang: „Durch Nachdenken allein wird eben die Wesensrichtung eines Menschen nicht bestimmt.“

Mit anderen Kameraden führte WALLACH ein Schachklub zusammen, in dem Eröffnungs- und Endspiele methodisch nach Büchern studiert wurden. Wieder ein anderer Kreis von Altersgenossen war literarisch interessiert; hier wurden die deutschen Klassiker gelesen, die der Abiturient lückenlos kannte.

Alle diese vielseitigen Interessen führten nicht auf einen Lebensberuf hin. Die Anregungen hierzu kamen durch den freundschaftlichen Verkehr mit den etwas älteren Söhnen des Geheimrats BORSCHÉ, der wie WALLACHS Vater an der Oberrechnungskammer tätig war. Die beiden ältesten fielen später im Kriege 1870. Am engsten schloß sich WALLACH an den jüngsten, Georg, an, der 3 Jahre älter war als er. Dieser trieb damals noch Chemie zum Zeitvertreib, die er später auch studierte⁵⁾. Als Anleitung diente STÖCKHARDTS Schule der Chemie, die nicht nur damals, sondern auch noch viel später so manchen bekannten Chemiker, z. B. auch WILHELM OSTWALD, bei den ersten Schritten in die Chemie begleitet hat. Die mannigfaltigen Umwandlungen der Stoffe üben ja auf jeden, der eine scharfe Beobachtungsgabe besitzt, einen eigenartigen Reiz aus. Dazu gesellt sich alsbald die Freude, selbst mehr oder weniger gelingende Experimente anzustellen. Solche führte WALLACH in seiner Stube daheim mit Hilfe der silbernen Spirituslampe des elterlichen Teeservices aus. Verständnis fand er allerdings dafür weder im Elternhaus, das aber wenigstens dieser ungewöhnlichen Neigung zu experimentieren keinen Widerstand entgegengesetzte, noch bei den Schulkameraden. Einer von diesen, ein Beamtensohn, meinte dazu wegwerfend: „Ein Chemiker kann ja nicht einmal einen Orden bekommen“.

Die Freude am Experimentieren war bestimmend für die Berufswahl. Hierbei ging es nicht ohne Schwierigkeiten ab. Der Vater hatte im Hinblick auf die schwache Gesundheit seines Sohnes und dessen mäßige Schulleistungen die Landwirtschaft für den geeignetsten Beruf gehalten und seinen Sohn bereits nach dem Einjährigen von der Schule nehmen wollen. Nicht ohne Kämpfe scheiterte dieser Plan am Widerstand des Sohnes. Dieser dachte dann zunächst ernstlich an die Medizin. Doch glaubte er sich den an einen Arzt zu stellenden körperlichen Anstrengungen nicht gewachsen, auch scheute er sich vor dem langen Studium mit den vielen Examina, bei dem er auf jahrelange Unterstützung von zu Hause angewiesen gewesen wäre. Da erschien das damals noch sehr kurze Chemiestudium als doppelt erfreulicher Ausweg; es entsprach der Neigung und versprach baldige materielle Unabhängigkeit. Der letztere Umstand erleichterte es dem Vater, zu der Wahl des Berufs seinen Segen zu geben, obwohl weder er noch sämtliche Verwandte und Bekannte sich unter Chemie etwas Rechtes vorstellen konnten.

Auch in der Wahl der Universität setzte sich der Sohn durch. Der Vater, als alter Heidelberger Student, hätte ihn gerne in Heidelberg gesehen, wo auch sein älterer Sohn begonnen hatte, und BUNSEN genoß dort als Chemiker einen internationalen Ruf. Aber das lustige Studentenleben Heidelbergs lockte WALLACH nicht. Sonst wurde nur noch Göttingen in Betracht gezogen, wo der berühmte WÖHLER das chemische

⁵⁾ GEORG BORSCHÉ war später zunächst als Chemiker im Kalibergbau tätig und wurde Generaldirektor der Vereinigten Chemischen Fabriken A. G. in Leopoldshall bei Staßfurt.

Institut leitete. Weil man dort rasch zur Promotion gelangen sollte, zog der nach Unabhängigkeit strebende Student die junge Georgia Augusta der alten Ruperto-Carola vor. Eine besinnliche Muluszeit war dem Abiturienten nicht beschieden. Wegen des im Jahre 1867 sehr spät fallenden Osterfestes fand nach am 30. März bestandnem Abitur die Entlassung erst am 12. April statt, und das Semester begann am 29.

DAS STUDIUM: GÖTTINGEN-BERLIN-GÖTTINGEN

Als der junge Student ein bescheidenes Zimmer gegenüber der Jakobikirche in Göttingen bezog, ahnte er nicht, in welcher Weise er später einmal mit der Universität verbunden sein würde. Von vornherein hatte er für die Stadt wenig übrig, wenn auch aus anderen Gründen als HEINRICH HEINE auf seiner Harzreise ungefähr ein halbes Jahrhundert früher. Göttingen, dessen Universität nur etwa 800 Studenten zählte, hatte damals ungefähr 15000 Einwohner. Es war eine echte Ackerbürgerstadt, die noch keine Hygiene kannte:

„Land, Kartoffeln, Holz und Schweine,
Fette Wiesen an der Leine,
Und 'ne volle Kuhle Mist
Die Freude des Spießbürgers ist.“

„Wenn Abends umme ölle aufemah de Luft dick wurde un Aal (Jauche) „ausgefüllt“ wurde, das war reine zum Umkommen“⁶⁾. Frühmorgens wurden die Kühe durch die Straßen getrieben und bewedelten mit ihren Schwänzen die vor den Bäckerläden ausliegenden Backwaren. „Chas“ gab es nur deshalb schon, weil sich das Chemische Institut als Großabnehmer verpflichtet hatte, eine bestimmte Menge zu verbrauchen.

Den einzigen Spaziergang bot die hübsche Promenade auf dem mit alten Linden bepflanzten Wall, der noch an keiner Stelle niedergelegt war und hinter dem chemischen Institut vorbeiführte. Dem „Bummel“ auf der „Weender“, wo die Korporationsstudenten promenierten, konnte WALLACH als Nichtinkorporierter keinen Geschmack abgewinnen. Außerhalb des Walles standen nur wenige Villen. Die heute bewaldeten Abhänge östlich der Stadt, die Kleper und der Hainberg, waren kahle Muschelkalkflächen mit Weiden für Ziegen und Schafe. So führte denn nur gelegentlich ein Spaziergang zum Rohns, von wo aus man einen hübschen Blick auf die Stadt hatte, und nur einmal wurde eine größere Wanderung über Nikolausberg und durch die Wälder zur malerischen Ruine Plesse unternommen.

Der Anschluß an Kommilitonen war nicht leicht. 1866 war gerade erst vorüber, und jeder Preuße wurde von den einheimischen Hannoveranern scheel angesehen. Das Korporationswesen stieß den Individualisten, an dem alle Keilversuche abprallten, ab. Eine lockere Vereinigung von „Wilden“, die sich die „Blase“ der Göttinger nannte, konnte nur zum Teil die gesellige Natur des jungen Studenten befriedigen.

So nimmt es nicht Wunder, wenn das erste Göttinger Semester, wie vorgesehen, mit Arbeit ausgefüllt erscheint. Den sofortigen Eintritt in das chemische Praktikum erleichterte eine Empfehlung an Professor HANS HÜBNER⁷⁾, die dessen Onkel, Geheim-

⁶⁾ „Schorse Szültenbürger“ von ERNST HONIG (VANDENHOECK und RUPRECHT, Göttingen). In seinen Aufzeichnungen kann auch WALLACH diese Geruchserinnerung nicht übergehen.

⁷⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 17, Ref. Pat. 763 [1884].

rat BENDEMANN, der Schwiegervater ADOLF BAEYERS, dem jungen Studenten mitgegeben hatte. Damals war er erst vor kurzem habilitiert und hatte sich, da er außerhalb der Dienststunden nicht über einen Raum im Institut verfügen konnte, in seiner Privatwohnung ein kleines Laboratorium eingerichtet.

Das 1859/1860 bezogene Institut, eine Erweiterung des viel zu kleinen älteren aus dem Jahre 1842, war damals eines der modernsten in Deutschland. Nach harten Kämpfen war es WÖHLER gelungen, einen Laboratoriumsbau für 100 Praktikanten (einschließlich der Pharmazeuten) — unerhört! hatte die Behörde dazu gemeint — durchzusetzen. Außerdem standen unter WÖHLERS Direktion noch eine physiologische Abteilung mit BOEDECKER als Vorstand in der Straße Am Stumpfebiel und nicht weit davon eine landwirtschaftliche unter WIGGERS in der Prinzenstraße; nahebei wohnte auch HÜBNER.

Das Hauptlaboratorium in der Hospitalstraße war in zwei Abteilungen gegliedert, die chemische und die von v. USLAR geleitete pharmazeutische.

Die chemische Abteilung unterstand, nachdem K. F. BEILSTEIN⁸⁾ im Vorjahre nach Petersburg gegangen war, RUDOLF FITTIG⁹⁾ als außerordentlichem Professor; HÜBNER hatte dessen Nachfolge als erster Assistent angetreten. Ihm waren die Anfänger anvertraut; FITTIG betreute im wesentlichen die Fortgeschrittenen. WÖHLER ging täglich durchs Praktikum und kontrollierte die Arbeiten. Trotzdem war die Art und Weise, wie das systematische Studium der Reaktionen der Metalle und der Säuren betrieben wurde, nicht anregend. Große Schwierigkeiten machte die chemische Formelsprache. FITTIG und HÜBNER benutzten dabei die neuen, richtigen Atomgewichte. WÖHLERS Formeln, mit den alten Äquivalenten geschrieben, sahen ganz anders aus. Wasser war bei ihm immer noch HO. In seiner Vorlesung ging WÖHLER auf die Atomtheorie nur flüchtig ein; an eine Erörterung der Begriffe Atom und Molekül war nicht zu denken, da er die modernen Theorien, besonders die Wertigkeitslehre, ablehnte. Hinzu kam, daß er infolge einer Chlorvergiftung mit sehr leiser Stimme sprach. Weniger enttäuschend war die Vorlesung über Mineralogie, die SARTORIUS VON WALTERSHAUSEN jeden Morgen von 7—8 in einem unter WÖHLERS Direktorenwohnung gelegenen Hörsaal las. Ungeachtet mancher Wunderlichkeiten und unfreiwilliger Scherze des Vortragenden verstand dieser, die Vorlesung anregend zu gestalten, besonders auch durch Demonstrationen aus der Mineraliensammlung, die er z. T. selbst angelegt hatte, zu beleben.

Im ganzen blieb die wissenschaftliche Ausbeute des ersten Semesters trotz fleißiger Arbeit dürftig. Dieser Umstand war jedoch für den Entschluß, das ungeliebte Göttingen alsbald wieder zu verlassen, nicht ausschlaggebend. Er reifte schon in den Pfingstferien auf einer großen Wanderung ins Thüringische von Eisenach bis Jena, die er mit dem dort studierenden Freunde WINDELBAND und einem Freunde MOLTKE aus Berlin unternahm. In Jena lernte er WINDELBANDS Kreis kennen. Dabei wurde ihm bewußt, wie sehr ihm doch in Göttingen die menschlichen Kontakte fehlten. In der „Blase“ waren sie doch recht locker. Die feindselige Haltung der aus Hannover und Braunschweig stammenden Studenten gegenüber einem preußischen Beamtensohn mußte er oft drückend empfinden; ja, er erkannte sogar innerhalb der Professoren-

⁸⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 5041 [1907].

⁹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 1339 [1911].

schaft tiefe Risse, die durch den Krieg von 1866 entstanden waren. Da bot auch die Einführung in das Haus von ERNST CURTIUS kein Äquivalent, dessen Frau Clara mit den Großeltern WALLACHS mütterlicherseits befreundet war. Zu dem um mehr als 30 Jahre älteren berühmten Professor der Philologie, Geschichte und Archäologie, der Erzieher des Kronprinzen Friedrich gewesen war, konnte der junge Student nur bewundernd aufblicken; die heranwachsenden Kinder zeigten ihm die Naturschönheiten in der weiteren Umgebung, wie das Gartetal.

Doch ein solcher Verkehr allein konnte WALLACH in Göttingen nicht halten; er strebte nach Berlin zu seinen Freunden. Der Vater verlangte dazu eine Zustimmung HÜBNERs, die dieser nicht versagte. WÖHLER gab, wie immer wohlwollend, dem jungen Anfänger sogar ein Empfehlungsschreiben an A. W. HOFMANN mit.

So stark zog es den jungen Studenten zur Familie und zu Bekannten, daß er sich nur eine Woche Ferienholung auf einsamer Wanderung auf der Insel Rügen gönnte, deren Naturschönheiten ihm unvergeßlich blieben. Zum Wintersemester erfolgte die Übersiedlung nach Berlin. Dort wurde in der kleinen Kirchgasse, einer von Unter den Linden abgehenden Sackgasse, ein bequem zur Universität gelegenes bescheidenes Zimmer gemietet; man konnte einfach und billig leben, das sonntägliche Mittagessen zu 80 Pfennig galt schon als Luxus. Wenn auch im Kameradenkreise manche Stunde beim Kaffeeskat in einer Kneipe ungenutzt verloren ging, so ergab sich doch ein nicht zu unterschätzender Gewinn im Umgang mit alten und neuen Freunden, Klassikerlektüre und besonders durch das Studium der englischen Sprache. Deren Kenntnis ist ihm später in seiner Wissenschaft wie auch im Verkehr mit englischen Kollegen sehr von Nutzen gewesen. Auch sonst hat WALLACH Sprachstudien getrieben; noch im Alter lernte er Spanisch, und das Italienische dürfte er bei seinen später häufigen Reisen nach Italien beherrschen gelernt haben.

Für das Fachstudium erwies sich dagegen die Wahl Berlins als völliger Fehlschlag. Damals, im Gründungsjahr der Deutschen Chemischen Gesellschaft, dort Chemie zu studieren, war eine schwierige Angelegenheit, und man kann an WALLACHS Erlebnissen ermessen, welche Bedeutung diese Gründung durch die Initiative HOFMANNs und dessen Institutsbau zunächst für Berlin gehabt hat. A. W. HOFMANN hatte nach einer Vakanz von mehreren Semestern vor kurzem die Nachfolge EILHARD MITSCHERLICHs angetreten, der den Lehrstuhl über 40 Jahre innegehabt hatte. Dessen Laboratorium, das in der letzten Zeit kaum mehr benutzt worden war, füllte HOFMANN mit seinen Assistenten. Es war ein Loch, „wie man es heute keinem Wärter für Spülarbeiten mehr anbieten würde“. Da nutzte selbst ein Empfehlungsschreiben von WÖHLER für die Aufnahme in HOFMANNs Laboratorium nichts. „Sehen Sie, sehen Sie“, sagte HOFMANN, sich wiederholend, „sehen Sie, es ist ganz, es ist ganz unmöglich“. Die Vorlesung fand in einem nicht ventilierten, viel zu engen Raum statt, in dem dauernd Gaslampen brennen mußten, weil durch das einzige Fenster nicht genügend Licht kam. Den Überzieher mußte man anbehalten, weil er aus dem Vorraum sonst unfehlbar gestohlen worden wäre. Der Aufenthalt in dieser chemischen Giftbude war für WALLACH, der öfters an Katarrhen litt, nicht zuträglich. So hat dieser die Vorlesung nicht regelmäßig gehört, obwohl sie in ihrer Eleganz, stark mit selbsterdachten Experimenten durchsetzt, eindrucksvoll war und den Hörer fesselte. Kritik übte

dieser aber schon an ihrer zeitlichen Disposition. HOFMANN verweilte viel zu lange bei der Einleitung und mußte am Schluß bei den Metallen hetzen, wobei er noch an Stelle der einen ihm zur Verfügung stehenden Stunde zwei oder gar drei Stunden las. Dagegen besuchte WALLACH regelmäßig die ausgezeichnete Physikvorlesung von GUSTAV MAGNUS¹⁰⁾ und wieder fesselte ihn die Mineralogie, die LESPEYRES in der Bergakademie las. Von einem Publicum, das DU BOIS-REYMOND hielt, wurden gelegentlich einzelne interessante Vorträge mitgenommen.

Nach der Abweisung bei HOFMANN sah es mit der praktischen Arbeit übel aus. An der Bergakademie war das von FINKENER gut geleitete analytische Laboratorium bereits überfüllt. Es blieb nur noch das Privatlaboratorium von SONNENSCHNEIN, der als außerordentlicher Professor an der Universität die gerichtliche Chemie vertrat. Dieser stand der modernen Entwicklung noch ferner als WÖHLER; er schimpfte über die „Lauskämme“, wie er die Kettenformeln der Paraffine bezeichnete. Aber nicht einmal von dieser Einstellung erfuhr WALLACH etwas, denn SONNENSCHNEIN kümmerte sich um den Unterricht gar nicht, außer daß er eine von ihm verfaßte, an sich gar nicht schlechte^{10a)} Anleitung zur Analyse den wenigen Praktikanten durch einen ganz unfähigen, überdies noch stotternden Assistenten in die Hand drücken ließ. Dazu schikanierte dieser Assistent noch die Studenten, wo sowieso schon das Arbeiten in dem Laboratorium genannten Raume eine Qual war. Obwohl es bei mangelhafter Heizung so kalt war, daß man Filzschuhe über die Stiefel ziehen mußte, stanken doch aus den „Abzüge“ genannten Löchern faulende Leichenteile von den forensischen Untersuchungen SONNENSCHNEINS.

Hier war des Bleibens nicht lange. Reumütig kehrte WALLACH zum Sommersemester 1868 nach Göttingen zurück. Seine neue Bude, dem Rathaus schräg gegenüber gelegen, war gemütlicher als die frühere, der Weg zum Institut kürzer. Der Tag war mit Laboratoriumsarbeit angefüllt, nach Abstellen des Gases um 5 Uhr im Winter notfalls bei Kerzenbeleuchtung. Den Auftakt zur Arbeit bildete die noch einmal gehörte Vorlesung über Mineralogie von 7—8. Kleinere Vorlesungen nahmen nur wenige Zeit in Anspruch: Elektrizitätslehre bei dem jungen Privatdozenten KOHLRAUSCH, Toxikologie bei MARMÉ, ein Publicum über Physiologie bei MREISSNER.

Der Umgang mit Kommilitonen wurde auf's äußerste beschränkt. Nur für kurze Zeit gab es einen gemeinsamen Mittagstisch mit dem Chemiker RICHARD MEYER¹¹⁾, dem Bruder VICTOR MEYERS und späteren Professor in Braunschweig, dem Nationalökonomem LESER, dem späteren Professor in Heidelberg und Schwiegervater WILLSTÄTTERS, und einem Mediziner BLOCH. Bald aber wurde das dem Laboratorium fast gegenüber gelegene Museum (später Union) gewählt, weil dort die Mittagspause, die niemals über eine Stunde hinaus ausgedehnt werden durfte, sowie die Zeit nach dem Abendessen nutzbringend verwendet werden konnte. Es lagen dort nicht nur Zeitungen aus, sondern auch für einige Wochen die von der Universitätsbibliothek neu angeschafften Zeitschriften und Bücher.

¹⁰⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 3, 993 [1870].

^{10a)} Gut 20 Jahre früher konnte SONNENSCHNEIN als „ausgezeichneter Lehrer“ von THEODOR FONTANE in seiner Autobiographie „Zwischen Zwanzig und Dreißig“ gerühmt werden.

¹¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 60 A, 65 [1927].

Spaziergänge über die Wallgrenze hinaus wurden kaum mehr unternommen, es sei denn nach Weende zur Besichtigung der berühmten Versuchsanstalt von HENNEBERG. Die wohlverdiente Erholung brachte in den Sommerferien eine sechswöchentliche Reise durch die Schweiz, an die oberitalienischen Seen bis Venedig, die der Vater dem fleißigen Sohn spendete.

Neue Bekanntschaften wurden eigentlich nur im Laboratorium gemacht, wo verschiedene, später in der Wissenschaft bekannt gewordene junge Männer arbeiteten. Außer RICHARD MEYER seien noch genannt: PAUL JANNASCH¹²⁾, der Analytiker; die Holländer HOOGWERFF und VAN DORP, die später das Isochinolin entdecken sollten; der Amerikaner IRA REMSEN¹³⁾, der Verfasser eines verbreiteten Lehrbuchs der anorganischen Chemie. Mit Ausnahme von R. MEYER arbeiteten diese alle mit FITTIG zusammen; der achtundsechzigjährige WÖHLER nahm keine eigenen Schüler mehr an.

WALLACH schloß sich an HÜBNER an, dessen hilfsbereite, weit über das Gebiet der Chemie hinaus interessierte Persönlichkeit ihn ansprach. WÖHLER besuchte zwar nach wie vor die Praktikanten und interessierte sich für das präparative anorganische Praktikum; bei den Fortgeschrittenen kümmerte er sich aber fast nur um die ihm besonders empfohlenen Amerikaner. Die anorganischen Präparate waren nicht einfach: Magnesium aus wasserfreiem Magnesiumchlorid und Natrium, kristallisiertes Silicium, Thallium aus Bleikammerschlamm elektrolytisch; daß bei organisch-chemischem Arbeiten „Fünffach- und Dreifach-Chlorphosphor“ und ähnliche Verbindungen dargestellt werden mußten, verstand sich von selbst. Die Präparate nahm WÖHLER selbst ab, gewöhnlich mit der mißtrauischen Frage: „Ist das alles?“, die auch gestellt wurde, wenn mit Mogelei mehr als die theoretische Ausbeute vorgezeigt worden war. Als später WÖHLER WALLACH am Arbeitsplatz besuchte, noch nicht wissend, daß er gerade seine Promotionsarbeit begonnen hatte, und WALLACH ihm Auskunft über das Thema geben wollte, winkte WÖHLER ab: „Davon verstehe ich nicht mehr genug, da müssen Sie die jüngeren Herren fragen.“

Fleißigen und geschickten Studenten pflegte HÜBNER die Promotionsarbeit sehr zeitig zu geben, viel zu früh, wie WALLACH später einsah, der sein Thema Anfang Dezember 1868 bekam. Eine allgemeine organisch-präparative Vorbildung verlangte HÜBNER damals und auch später nicht; noch gut 10 Jahre später gab er dem noch nicht zwanzigjährigen CARL DUISBERG im 2. Semester ein Thema, das Substitutionen am Benzolkern betraf. Kein Wunder, daß der Lehrer dann einem unerwarteten Erfolg des Schülers mißtraute. So ging es bei WALLACH wie bei DUISBERG¹⁴⁾.

HÜBNER stand zeitlebens unter dem Eindruck der KEKULÉschen Benzoltheorie, die damals noch keine 3 Jahre bekannt war. Die aus der Sechseckformel sich ergebenden Isomeren galt es für die verschiedenen Substituenten miteinander in Beziehung zu setzen. Man schätzt heute die in die Ortsbestimmungen am Benzolkern gesteckte

¹²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 55 A, 194 [1922].

¹³⁾ J. Amer. chem. Soc. 50, 67 [1928].

¹⁴⁾ H. H. FLECHTNER, Carl Duisberg S. 28–30; Econ-Verlag GmbH., Düsseldorf. In dem Nekrolog von A. STOCK auf C. DUISBERG, Ber. dtsh. chem. Ges. 68 A, 111 [1935], wird die dramatische Episode, in der DUISBERG sein von HÜBNER angezweifelt Reaktionsprodukt diesem vor die Füße wirft, nicht erwähnt.

Arbeit vielleicht etwas zu gering ein; die Aufgabe war aber umfangreich genug, um mehrere Forscherleben auszufüllen. WALLACH sollte ein neues Toluidin darstellen, isomer dem bekannten, durch Reduktion von Nitrotoluol erhaltenen (heute *p*-Toluidin). Der von HÜBNER vorgeschlagene Weg war: Nitrierung von Bromtoluol, Reduktion zum Amino-bromtoluol, Herausnahme des Broms durch Reduktion. Nebenher war in einem Parallelthema an die Untersuchung der aus Toluol erhältlichen Sulfonsäuren und deren Reduktion zu Thiophenolen gedacht. Toluol gab es nicht zu kaufen; es mußte aus einer Steinkohlenteerfraktion herausdestilliert werden. Seine Bromierung wurde mit Brom in der Kälte durchgeführt; da man damals die Katalysatoren für die Kernhalogenierung noch nicht kannte, entstand auch sehr viel Benzylbromid, von dem das Bromtoluol abgetrennt werden mußte. Bisher war nur ein flüssiges, für einheitlich gehaltenes Bromtoluol bekannt; aus ihm hatte FITTIG ein Xylol synthetisiert, das er ebenfalls als einheitlich ansprach. WALLACH destillierte sein Bromtoluol sehr sorgfältig und erhielt in der Winterkälte Kristalle daraus; er zeigte sie HÜBNER mit der Bitte, sie weiter untersuchen zu dürfen. Doch dieser wollte davon nichts wissen, weil er sie für ein uninteressantes Nebenprodukt hielt, und wies, etwas unwillig, seinen Schüler an, mit dem flüssigen Bromtoluol weiter zu arbeiten. Dieser widersprach nicht, analysierte aber doch die bei Seite gestellten Kristalle und fand für sie die Zusammensetzung eines Bromtoluols. HÜBNER überzeugte sich alsbald von der Richtigkeit dieses Befundes; der Doktorand hatte aber die Last davon zu tragen, denn er mußte nun die gleichen Untersuchungen mit dem flüssigen wie mit dem festen (3, 7) Bromtoluol durchführen. FITTIG wollte die Entdeckung eines neuen Isomeren gar nicht glauben, wurde sehr erregt, weil dadurch die Einheitlichkeit seines synthetischen Xylols in Frage gestellt war und erzählte laut im Zimmer seiner Doktoranden, dem „Musterknabenzimmer“: „Der WALLACH will ein neues Bromtoluol gefunden haben! Ich lege meinen Kopf auf diesen Tisch, und Sie können ihn abhauen, wenn das richtig ist!“ Von da an sprach FITTIG WALLACH nicht mehr an, sondern blickte beim Vorübergehen durch seine Brillengläser kritisch und etwas herausfordernd zu ihm hinüber. Die Furcht, daß er später die Dissertation ungünstig beurteilen würde — WÖHLER hatte Referat und Prüfung von organischen Doktoranden an FITTIG abgetreten —, war unbegründet, denn FITTIG war ein sehr rechtlich denkender Mann:

„Die Arbeit des Herrn O. WALLACH (6)“ Über vom Toluol abgeleitete Verbindungen“ ist eine in jeder Hinsicht vortreffliche. Sie liefert einen wichtigen Beitrag zur Kenntnis dieser Gruppe von Verbindungen und zeichnet sich ebensowohl durch Fleiß, Ausdauer und Geschicklichkeit, mit welcher die zahlreichen neuen Versuche durchgeführt sind, wie durch die Sorgfalt, welche auf die Beschreibung derselben verwandt ist, sehr vorteilhaft aus. Ich kann daher der Fakultät die Annahme der Arbeit als Dissertation besonders angelegentlich empfehlen. 13. Juli 1869. FITTIG“.

Diese Beurteilung ermöglichte die Promotion noch im gleichen Semester, dem fünften, da daraufhin die große Mehrheit der Fakultät eine Ausnahme von der Bestimmung des Trienniums verantworten zu können glaubte. Das mündliche Examen, in welchem FITTIG und VON WALTERSHAUSEN prüften, fand am 24. Juli, einem heißen Sommerabend, statt. Dabei ging es gemütlich zu. Die Examinatoren saßen bei Wein und Kuchen, wovon in der Pause zwischen den beiden Fächern auch dem

Kandidaten aufgenötigt wurde. Die Prüfung wurde „mit dem ersten Grad“ bewertet; von einer öffentlichen Disputation wurde abgesehen. Am 31. Juli, der als 69. Geburtstag WÖHLERS festlich begangen wurde, erhielt WALLACH das Doktordiplom ausgehändig.

Der frischgebackene Doktor sagte nun sogleich Göttingen Ade mit dem stillen, aufrichtig gemeinten Wunsch: „Auf Nimmerwiedersehen!“ Es sollte anders kommen.

Die rasche Beendigung des Studiums war daheim eine freudige Überraschung. Sie wurde um so dankbarer empfunden, als sich der Vater nach einer schweren influenzaartigen Erkrankung im Alter vom 65 Jahren pensionieren ließ und nach Berlin zog.

WANDERJAHRE: BERLIN-BONN-BERLIN-BONN

In der Erkenntnis, daß in der Fachausbildung noch so manches fehle, ließ sich WALLACH im Winter an der Universität Berlin immatrikulieren; in der Meinung, daß die Chemie doch auch ein technisches Fach sei, versuchte er törichterweise sich eine Kenntnis des Maschinenwesens, welche die Universität nicht vermittelte, durch Bücherstudium anzueignen; glücklicherweise nur kurze Zeit. HERMANN WICHELHAUS¹⁵⁾, der sich soeben habilitiert hatte, bot ihm nämlich eine mit Wohnung verbundene Assistentenstelle in seinem Privatlaboratorium an. Dieses hatte er aus eigenen Mitteln in einem Privathaus in der Georgenstraße, das er zu dem Zwecke gemietet hatte, eingerichtet, neben dem soeben errichteten Neubau des Chemischen Instituts der Universität. 6 Arbeitsplätze, Sammlung und Verbrennungszimmer waren in den auf den Hof gehenden Räumen eingerichtet, während WICHELHAUS nach der Straße zu wohnte. Die Vorlesung wurde im kleinen Hörsaal des HOFMANNschen Instituts gehalten; das Faktotum Karl mußte dazu jedesmal die notwendigen Apparate herüberschaffen. WALLACH mußte sie aufbauen und bei ihr assistieren. Die Experimente lehnten sich an die von HOFMANN erprobten an. In den Vorschriften dafür war zum Staunen des gewissenhaften Experimentators bei einigen Versuchen die Bemerkung zu lesen: „Der Versuch gelingt am sichersten, wenn man zu den in Reaktion zu bringenden Stoffen genügend (!) von der zu gewinnenden Substanz zusetzt.“ Für die Forschungsarbeiten von WICHELHAUS mußte in einer früheren kleinen Küche, die zum nicht ventilierten Verbrennungsraum avanciert war, Phosphornitrichlorid aus Phosphorpentachlorid und Salmiak hergestellt werden, eine Aufgabe, für die beinahe der Heldenmut eines BUNSEN bei seinen Kakodylarbeiten aufzubringen war.

WICHELHAUS verstand es, großen Fleiß mit dem Verständnis für die Genüsse des Lebens bei weltmännischem Gebaren zu vereinen. Meist wurde auch am Sonntag vormittag gearbeitet; dann ließ der junge Chef zur Feier des Tages Butterbrot und Bier servieren. Mit ihm arbeiteten außer WALLACH noch LUDWIG DARMSTÄDTER, L. SCHAEFFER, SCHAEER, der später Professor der Pharmazie in Straßburg wurde, und ERNST SCHMIDT, der später als führende Persönlichkeit der deutschen Pharmazie in Breslau und Marburg wirkte. Mit dem Chemiker C. A. MARTIUS und dem Pharmakologen OSKAR LIEBREICH¹⁶⁾, der gerade das Chloralhydrat als erstes Schlafmittel in die Medizin eingeführt hatte, wurde WALLACH durch den Verkehr im Hause WICHELHAUS bekannt.

¹⁵⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 60A, 59 [1927].

¹⁶⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 4801 [1908].

Von besonderer Bedeutung wurde für WALLACH die Einführung in die Chemische Gesellschaft durch WICHELHAUS, einen ihrer Mitbegründer; die Aufnahme erfolgte am 8. November 1869. Hier herrschte reges wissenschaftliches Leben. Alle 14 Tage kamen unter dem Vorsitz von A. W. HOFMANN regelmäßig fast alle Berliner Chemiker zusammen; ADOLF BAEYER, VICTOR MEYER¹⁷⁾, GUSTAV ROSE¹⁸⁾, GUSTAV MAGNUS¹⁰⁾, ALPHONS OFFENHEIM¹⁹⁾, CARL SCHEIBLER²⁰⁾, CARL LIEBERMANN²¹⁾, CARL ALEXANDER V. MARTIUS²²⁾ waren darunter. WICHELHAUS besorgte die Redaktion der „Berichte“, zu der er WALLACH heranzog. Durch Lesen aller Revisionsbogen und Anfertigung des Registers erhielt dieser einen umfassenden Einblick in die neueste Literatur; besonders viel Arbeit machte das Lesen und Übersetzen der ausländischen Manuskripte.

Die Redaktionstätigkeit ergab einen beträchtlichen Zuschuß zum bescheidenen Assistentengehalt; es reichte zum häufigen Besuch der Berliner Theater und der Oper, die damals eine Glanzzeit hatten, ohne daß die Eltern hätten in Anspruch genommen werden müssen.

Da traf nach Schluß des Semesters ein Brief von HÜBNER ein mit der Anfrage, ob WALLACH zur Übernahme einer Assistentenstelle bei KEKULÉ bereit sei. Ein freundlicher Brief KEKULÉs vom 18. April 1870 erleichterte dem Schwankenden, der eine moralische Verpflichtung WICHELHAUS gegenüber fühlte, die Entscheidung. „Sollten Sie sich dazu entschließen, hierher zu kommen, so bin ich sicher, es wird Ihnen gefallen. Fern vom Getriebe der Stadt leben wir ein Künstlerleben auf dem Lande. Wir finden, daß nach getaner Arbeit sich in schöner Gegend gut spazieren geht und daß man nach gemachtem Spaziergang gut arbeitet.“ Wer konnte einer solchen Aufforderung des bedeutendsten theoretischen Chemikers der damaligen Zeit widerstehen? Über Göttingen, wo dem verehrten Lehrer HÜBNER der Dank für die Vermittlung abgestattet wurde, Kassel, Gießen und Koblenz ging es zum 1. Mai nach Bonn. Nicht weit vom Institut in Poppelsdorf, das damals außer seinem Schloß nur aus dörflichen Häusern bestand, wurde rasch eine Wohnung gefunden. Der Verkehr mit der Stadt Bonn war abends nicht einfach: Um 9 Uhr wurden die Tore geschlossen, außerhalb derer es keine Straßenbeleuchtung gab. KEKULÉ hatte also so unrecht nicht gehabt, wenn er von einem Künstlerleben auf dem Lande gesprochen hatte.

Auch das Versprechen von erholsamen Spaziergängen war ernst gemeint gewesen. KEKULÉ war ein ausdauernder Fußgänger und pflegte nach der Laboratoriumsarbeit, manchmal auch mitten aus dieser heraus, seine Assistenten zu einem weiteren Spaziergang in die Umgebung aufzufordern. Dadurch kam es rasch zu einem fruchtbaren menschlichen und wissenschaftlichen Kontakt.

17) Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 4505 [1908].

18) Ber. dtsh. chem. Ges. 6, 1573 [1873].

19) Ber. dtsh. chem. Ges. 10, 1611, 2253, 2262 [1877]. A. OFFENHEIM, geb. 1833, Schüler WÖHLERS, der auch längere Zeit bei A. W. WILLIAMSON in London gearbeitet hat, hat zahlreiche, wertvolle Untersuchungen auf anorganischem und organischem Gebiete ausgeführt, z. B. über Tellur, Bildung und Reaktionen des Acetessigesters; auf dem Gebiet der ätherischen Öle sind die Gewinnung des Cymols aus Terpentinöl und aus Citronenöl bemerkenswert. 1877 nach Münster berufen (S. XXIV), nahm er sich bald darauf aus Trauer über den Tod seiner Gattin das Leben.

20) Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 3839 [1900].

21) Ber. dtsh. chem. Ges. 51, 1135 [1918].

22) Ber. dtsh. chem. Ges. 53 A, 72 [1920].

Experimentell hatte WALLACH über die feste Crotonsäure zu arbeiten, die nach WÜRTZ durch Kondensation von Acetaldehyd zu Crotonaldehyd und dessen Oxydation in einer Reihe umständlicher Operationen zu bereiten war. Diese Arbeit stand im Rahmen der KEKULÉschen Arbeiten über die Kondensation der Aldehyde; es galt nachzuweisen, ob sie identisch mit der aus Allylcyanid mit Kalilauge entstehenden Säure ist. KEKULÉ²³⁾ leitete für die als identisch befundenen Säuren die richtige Strukturformel $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{COOH}$ ab, erkannte aber damals nicht, daß bei der Bildung aus Allylcyanid eine Verschiebung der Doppelbindung stattfindet. Es war eine der letzten Arbeiten, an denen sich KEKULÉ persönlich mit Interesse beteiligt hat. Dadurch, daß er täglich an den Arbeitsplatz kam und dabei ebenso experimentelle Hinweise gab, wie die ihn leitenden Ideen in Formeln — auf einem abgerissenen Stück Filtrierpapier! — zu entwickeln pflegte, gab es viel zu lernen.

KEKULÉ, damals 41 Jahre alt, machte einen imponierenden Eindruck. Obwohl er mit leicht angegrautem Haar älter aussah, war er noch frisch und elastisch, sein blaues Auge blickte hell und scharf. Den schweren Schicksalsschlag des frühzeitigen Todes seiner Frau hatte er anscheinend überwunden. Seine internationale Berühmtheit, seine begeisternde Lehrtätigkeit und die Unbefangenheit, mit der er sich Jüngeren gegenüber zu geben pflegte, hatten damals aber noch nicht eine größere Zahl von Chemikern an sein neues Institut gelockt, das nur schwach besucht war.

Von den im Institut arbeitenden Herren kannte WALLACH den Vorlesungsassistenten THEODOR ZINCKE²⁴⁾, wenn auch nur flüchtig, von Göttingen her, wo er in der pharmazeutischen Abteilung gearbeitet hatte. Jetzt standen beide nebeneinander im Privatlaboratorium KEKULÉs. Der Jüngere schloß sich eng an den Älteren an, von dem er viel an manueller Geschicklichkeit lernen konnte, die ZINCKE als ehemaliger Apotheker in hohem Maße besaß. Aber auch sonst bahnten sich zahlreiche Bekanntschaften mit Akademikern und Nichtakademikern an. Mit dem Leiter der analytischen Abteilung, dem außerordentlichen Professor THEOPHIL ENGELBACH, der wie ZINCKE ein ehemaliger Apotheker war, wollte sich aber kein Kontakt herstellen. Sein pedantisches Wesen, das seine umfassenden, handbuchmäßigen Kenntnisse in der analytischen Chemie in manchmal recht ungeschickter Weise zu betonen pflegte, stieß einen fein empfindenden Menschen ab.

Dem so erfreulich begonnenen Sommersemester setzte der Krieg 1870 ein vorzeitiges Ende. Er kam allen vollkommen unerwartet. Obwohl die Wellen der patriotischen Begeisterung hoch schlugen, im Rheinland allerdings teilweise nach einer Induktionsperiode, war man keineswegs siegessicher. Der Vater wünschte daher, daß der Sohn aus der vom Krieg unmittelbar bedroht erscheinenden Rheinprovinz nach Hause komme. Da sich das Laboratorium schnell leerte, war dies möglich, wenn auch in einer recht umständlichen Reise. Daheim bemühte sich WALLACH, als Freiwilliger eingestellt zu werden, wurde aber überall abgewiesen, da er erst kurz vorher von einer Superrevisionskommission wegen schwacher Brust als militärdienstuntauglich befunden worden war. Doch gelang es ihm wenigstens, über das Rote Kreuz beim Kriegshilfsdienst anzukommen. Ein Lebensmitteltransport der Stadt Berlin war zu begleiten.

²³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 3, 604. 1870; Ann. Chem. Pharm. 162, 111 [1872].

²⁴⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 62 A, 17 [1929].

Am Ziele, dem letzten Etappenort Remilly bei Metz, angekommen, boten sich erschütternde Kriegseindrücke mit den vielen, nur unzureichend untergebrachten Verwundeten aus den schweren Schlachten vom 14.—18. August bei Metz. Nach Berlin zurückgekehrt, wurde WALLACH Krankenpfleger und mußte als solcher einen lieben Freund zu Tode pflegen. Seiner leicht pessimistischen Lebensauffassung leisteten derartige Erlebnisse Vorschub. Nach Beendigung des Krieges überwog dann bei ihm doch das freudige Bewußtsein, daß mit der Einigung des Vaterlandes etwas Großes erreicht und eine Hoffnung, die man 10 Jahre vorher zu hegen kaum gewagt hatte, in Erfüllung gegangen sei.

Die politische Entwicklung in der ganzen Zeit hatte WALLACH bereits als Gymnasiast mit wachem Bewußtsein erlebt; sein Vater sprach oft von diesen Dingen, mit denen ihn auch das Nachstenographieren der Parlamentsreden in enge Berührung gebracht hatte. Hierbei hat er sich früh zur Bildung einer eigenen Meinung durchgerungen. Von liberal denkenden Beamten, wie dem Vater, war der Regierungsantritt König WILHELMS I. 1861 mit großer Sorge betrachtet worden. Bei seinem Alter von über 60 Jahren glaubte man, nicht mehr viel von ihm erwarten zu dürfen. Die Berufung des als Erzreaktionär verschrieenen „tollen Junkers“, des Grafen v. BISMARCK, und der anschließende Konflikt mit dem Parlament waren nicht dazu angetan, diese Bedenken zu zerstreuen. Man übersah dabei, wie sehr BISMARCK seit seiner Jugend durch seine diplomatischen Missionen gereift war, besonders in Petersburg, wo er eigentlich hatte kaltgestellt werden sollen. Als 1866 der Krieg mit Österreich nicht nur von der liberalen Seite des Vaters, sondern teilweise auch in konservativen Kreisen als nationales Unglück angesehen wurde, maßte sich der Primaner schon so viel eigenes Urteil an, daß er im Sinne BISMARCKS eine solche Auseinandersetzung für unvermeidlich hielt. Bei allem vaterländischen Empfinden war ihm ein Hurrapatritismus damals ebenso fremd wie später.

Zum Wintersemester verlangte KEKULÉ seinen Vorlesungsassistenten zurück, der jetzt im Institut wohnen mußte. In der anorganischen Chemie, die nun an der Reihe war, gab es viele und elegante Versuche, die auf's sorgfältigste vorbereitet werden mußten. KEKULÉ war nicht so nachsichtig wie WICHELHAUS und konnte, wenn ein Versuch nicht klappte, sehr deutlich werden, auch coram publico. Er trug ganz frei vor; nur auf einem Zettelchen waren einige Zahlen und Stichworte vermerkt. Wie HOFMANN wurde auch KEKULÉ mit seinem Pensum im Semester nicht fertig. Einmal pflegte er zu lange bei der Wiederholung des in der vorhergehenden Stunde Gebrachten zu verweilen. Dann strömten ihm aber auch während des Vortrages die Gedanken in solcher Fülle zu, daß er sie nicht im Zaume zu halten vermochte. In dieser Form erschien die Vorlesung mehr für Fortgeschrittene als für Anfänger geeignet. Wenige Jahre später schon muß sich aber die Vortragsweise KEKULÉS gründlich gewandelt haben. RICHARD ANSCHÜTZ²⁵⁾, der 1875 bei ihm Vorlesungsassistent wurde, berichtet nämlich, daß KEKULÉ vor der Vorlesung kaum sichtbare Punkte an der Tafel anbrachte, um den Ort für Formel und Reaktionsgleichungen so zu markieren, daß sie ein übersichtliches Bild gaben. Das spricht für eine ins einzelne gehende Disposition des frei gehaltenen Vortrags. WALLACH hat später in seiner Vorlesung die Übung

²⁵⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 74 A, 49 [1941].

KEKULÉ übernommen, den Inhalt der vorigen Stunde wiederzugeben, aber in knapper klarer Fassung von wenigen Minuten. Der Stoff für ein Semester war bei ihm so eingeteilt, daß jedes Gebiet zu seinem Rechte kam.

Die abwechslungsreiche Tätigkeit in der Vorlesung wies dem jungen Assistenten noch nicht seinen Lebensweg. Als sein Berliner Freund C. A. MARTIUS, der Sohn des Münchner Botanikers und Brasilienreisenden, ihm den Vorschlag machte, in seine Fabrik einzutreten, sagte er nicht nein. MARTIUS, mit A. W. HOFMANN nach Berlin gekommen, hatte in Gemeinschaft mit PAUL MENDELSSOHN-BARTHOLDY, einem Sohne des Komponisten FELIX, eine Anilinfabrik gegründet; aus ihr ist die Agfa hervorgegangen. Außer den Basen des Steinkohlenteers wurde dort Chloralhydrat hergestellt. Merkwürdigerweise machte KEKULÉ keine Schwierigkeiten, als WALLACH schon Mitte Februar dort eintreten wollte.

Der Entschluß war verhängnisvoll für WALLACHS Gesundheit. Da es in der Fabrik keinerlei sanitäre Einrichtungen gab, waren Arbeiter wie Chemiker den die Schleimhäute angreifenden Gasen Chlor und Chlorwasserstoff und den Dämpfen des Reizstoffes Chloral schutzlos ausgesetzt; hinzu kamen die Anilindämpfe, deren Giftigkeit noch nicht recht erkannt war. Bereits nach einem halben Jahr sah sich WALLACH wegen chronischer Katarthe genötigt, den Kontrakt zu lösen. Weder eine Erholung in der Fränkischen Schweiz noch eine Kur in Ems brachten Besserung. Erst nach Jahren hatten fortgesetzte Pinselungen mit in Glycerin gelöstem Tannin die Beschwerden behoben.

Weil unter diesen Umständen an eine Tätigkeit in der Industrie nicht zu denken war, wurde, so oft es die Gesundheit gestattete, wieder bei WICHELHAUS gearbeitet, durch den WALLACH diesmal CARL GRAEBE²⁶⁾ und WILHELM LOSSEN²⁷⁾ kennen lernte. Jetzt handelte es sich aber um eine eigene Untersuchung, die an das Chloral anknüpfte, eine wahrlich teuer erkaufte Anregung aus der Tätigkeit als Industriechemiker.

WALLACH hatte im Anschluß an die Umwandlungen des Chlorals (10, 11) durch Basen die Reaktion zwischen Chloral und Kaliumcyanid entdeckt, die zur Dichloressigsäure bzw. in alkoholischer Lösung zu deren Ester führt, und war dabei, sie im einzelnen aufzuklären, als Nachrichten aus Bonn kamen, die ihn aufhorchen ließen. Dort war ENGELBACH im Alter von noch nicht 50 Jahren an einer Brustfellentzündung gestorben; ZINCKE, dem der organische Saal unterstanden hatte, hatte statt seiner die analytische Abteilung übernommen. Wegen des Ersatzes für ZINCKE war KEKULÉ in Verlegenheit; er erinnerte sich an WALLACH, dessen industrielles Desaster ihm nicht unbekannt geblieben war, ebensowenig wie seine gut fortschreitenden Arbeiten im Laboratorium von WICHELHAUS. Wenn es sich auch nur um eine bescheidene Stelle mit 975 Mark Gehalt jährlich handelte, so konnte KEKULÉ wenigstens eine baldige Habilitation in Aussicht stellen. Das gab den Ausschlag. Das unstete Suchen nach einer Lebensaufgabe war zu Ende; diese war nun gefunden. Ende April 1872 zog WALLACH zum zweiten Mal in Bonn ein, das ihn diesmal für 17 Jahre beherbergen sollte.

²⁶⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 61 A, 9 [1926].

²⁷⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 5079 [1907].

BONN 1872--1889

Das Bonner Institut war, anders als im Jahre 1870, voll besetzt, und das wissenschaftliche Leben in ihm rege, obwohl sich KEKULÉ selbst nicht mehr so um die einzelnen Arbeiten kümmerte wie früher. Sein Name hatte auch viele Ausländer angezogen, die, zum Teil älter als WALLACH, im organischen Saal arbeiteten²⁸⁾. Schon im nächsten Jahre mußte ein Erweiterungsbau in Angriff genommen werden, der 3 Jahre später bezogen werden konnte. Der Zusammenhang der Praktikanten untereinander und mit ihrem jungen Leiter war sehr eng; regelmäßige, wenn auch nur mehr kurze Besuche KEKULÉS hielten die Verbindung mit dem Institutsleiter aufrecht, der inzwischen die analytische Abteilung, noch unter ENGELBACH, sich selbst überlassen hatte. 1873 arbeitete der 21 jährige VAN'T HOFF²⁹⁾ im Institut, der in dessen Atmosphäre auflebte: „In Leyden war alles Prosa, in Bonn Poesie“. Freilich hat er sich noch viel später bei WALLACH beklagt, daß damals KEKULÉ kein Interesse für ihn gezeigt habe. Allerdings hatte er ihn vor den Kopf gestoßen, als er sich nicht für eine wissenschaftliche Arbeit hatte „fangen lassen“ (wie er sich in einem Brief nach daheim ausdrückte); diese hätte allerdings wohl auch bei dem damaligen Stand seiner Ausbildung kaum fruchtbar sein können. WILHELM KOENIGS³⁰⁾, LUDWIG CLAISEN³¹⁾, WALTER SPRING³²⁾ seien als bekannte Wissenschaftler genannt, die 1872—1873 im organischen Saal arbeiteten.

Neben dem Unterricht studierte WALLACH in fleißiger Experimentalarbeit weiter die Bildung von Dichloressigsäure aus Chloral (12) und baute sie zu einer Habilitationsschrift, die übrigens nicht gedruckt worden ist, aus. Am 4. Februar 1873 hielt er nach vorhergegangenem Kolloquium vor der Fakultät seinen öffentlichen Vortrag über Molekülverbindungen und war damit Privatdozent.

Um die gleiche Zeit bezog er die von ZINCKE freigegebene, aus zwei kleinen Zimmern bestehende Assistentenwohnung im Institut, die Wand an Wand mit KEKULÉS Arbeitszimmer lag. Dadurch ergab sich ein reger wissenschaftlicher Gedankenaustausch mit dem berühmten Manne. Dessen Wunsch, am Lehrbuch mitzuarbeiten, entsprach er freilich, anders als ZINCKE, nicht. Die dabei zu leistende rezeptive Arbeit lag ihm weder, noch hielt er sie für das Richtige für einen vorwärts strebenden Chemiker. Bei KEKULÉ rächte sich die darauf verwendete Arbeit, die ihn mehr und mehr vom Laboratorium fernhielt und ihn bis in die späten Nachtstunden in Anspruch nahm, mit nervösen Schwächezuständen, Ohrensausen und ähnlichen Folgen von Überarbeitung.

Die von KEKULÉ ins Leben gerufene Bonner chemische Gesellschaft, sehr bald in eine Sektion der niederrheinischen Gesellschaft umgewandelt, stellte durch deren allgemeine Sitzungen den Kontakt nicht nur zwischen den chemischen, sondern auch den anderen naturwissenschaftlichen Kollegen her. Die an die Vorträge anschließenden Diskussionen wurden oft lebhaft in den Nachsitzungen weitergeführt, die in einer gemütlichen Weinstube stattfanden.

²⁸⁾ Vgl. das Bild der Praktikanten des organischen Saales 1872 mit KEKULÉ und WALLACH in „RICHARD ANSCHÜTZ, A. KEKULÉ“, Bd. 1, Verlag Chemie, Berlin 1929, zwischen S. 414 und 415.

²⁹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 2219 [1911]. ³⁰⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **45**, 3781 [1912].

³¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **69 A**, 97 [1936].

³²⁾ W. SPRING aus Lüttich ist später durch seine zahlreichen Arbeiten auf anorganischem Gebiete, besonders über die Säuren des Schwefels, bekannt geworden.

Darüber hinaus fand der gesellig veranlagte und vielseitig interessierte Privatdozent auch bei jungen Kollegen anderer Fakultäten Anschluß. Sogar der Karneval in Köln — in Bonn galt er als zu spießig — wurde mit Freunden und Bekannten genossen. Auch sonst schlug die Leichtigkeit des rheinischen Lebens den eigentlich gar nicht leichtblütigen Norddeutschen in Bann. Wie früher nahm WALLACH während des Semesters in froher Gesellschaft an Ausflügen in die weitere Umgebund Bonns teil; in den Ferien führten größere Fußwanderungen über die Rheinhöhen, in die Eifel oder den Hunsrück.

Durch den Unterricht im Institut wurde WALLACH stärker in Anspruch genommen, nachdem THEODOR ZINCKE 1875 nach Marburg gegangen war. Er wurde an dessen Stelle in das planmäßige Extraordinariat zu Anfang des Jahres 1876 eingesetzt und mußte damit die Leitung des anorganischen Unterrichts übernehmen. Als Privatlaboratorium erhielt er die ursprünglich von H. LANDOLT³³⁾, der bereits 1870 nach Aachen gegangen war, benutzten Räume zugewiesen, während in die seinigen und in seine Assistentenwohnung LUDWIG CLAISEN einzog, dessen Privatwohnung in der Meckenheimer Straße WALLACH übernahm und bis zu seinem Weggang bewohnte. Da CLAISEN noch recht jung war, mußte WALLACH zunächst noch den organischen Saal mitbetreuen.

Die neue, mit einem Einkommen von etwa 6000 Mark verbundene Stellung war recht selbständig. Sie bot dem 29jährigen ein reiches Betätigungsfeld. An Mitarbeitern mangelte es nicht; ihre Zahl übertraf bald die der KEKULÉSchen Doktoranden. Die rasche Abnahme der Arbeitskraft und der Initiative KEKULÉS warf einen Schatten über das ganze Institut, den auch KEKULÉS Rektoratsjahr 1877 mit seiner bedeutenden Rektoratsrede nicht bannen konnte. Die Zeit war vorbei, in der man im Gespräch mit ihm wissenschaftliche Anregungen empfangen konnte; ins Laboratorium kam er kaum mehr. Die Erschöpfungserscheinungen verstärkte eine schwere Erkrankung an den Masern. Eine Regeneration machte die unglückliche zweite Heirat KEKULÉS mit seiner Haushälterin Fräulein HOEGNER im Herbst 1876 unmöglich. Die herrschsüchtige Frau hielt ihn nicht nur von Kollegen und Institutsangehörigen, sondern teilweise auch von seinen Amtspflichten fern. Immer seltener brach hie und da wieder der alte Feuergeist durch, wie bei einem Besuch von WILHELM OSTWALD³⁴⁾, oder kam eine bis ins einzelne durchgeführte Experimentalarbeit wie diejenige über die Trichlorphenomalsäure³⁵⁾ heraus.

Die Folgen dieser Entwicklung machten sich im Institut nur allmählich bemerkbar. Seine Stellung befriedigte den jungen Extraordinarius so sehr, daß es ihm nicht viel verschlug, als 1877 aus einer Berufung auf das durch den Tod des kurz vorher dorthin berufenen A. OPPENHEIM¹⁹⁾ freigewordene Ordinariat an der Akademie Münster nichts wurde. Neben WALLACH wurde noch HEINRICH SALKOWSKI³⁶⁾ aus Königsberg in Betracht gezogen. Die Verhandlungen wurden eigenartigerweise nicht mit den beiden Anwärtern, sondern mit dem im Ministerium damals noch angesehenen KEKULÉ

³³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 3337 [1911].

³⁴⁾ W. OSTWALD, Lebenslinien, Klasing & Co., Berlin 1926/27, 1932/33.

³⁵⁾ A. KEKULÉ und O. STRECKER, Liebigs Ann. Chem. **223**, 170 [1884].

³⁶⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **62 A**, 127 [1929].

(In seinen Erinnerungen nennt WALLACH irrtümlich SALKOWSKI einen Schüler LADENBURGS.)

geführt, weil dieser SALKOWSKI übernehmen sollte, falls WALLACH ginge — eine eigenartige Zumutung. Nachdem dieser sich die Verhältnisse in Münster angesehen hatte, äußerte er KEKULÉ gegenüber den Wunsch, in Bonn zu bleiben. Nicht zum wenigsten war es die moralische Verpflichtung, den offensichtlich stark Erschöpften nicht im Stich zu lassen, die WALLACH zum Bleiben bestimmte. Er wußte überdies, daß sich KEKULÉ sehr günstig über ihn geäußert hatte. In einem Briefe KEKULÉS an den Agrikulturchemiker Professor RITTHAUSEN³⁷⁾ in Königsberg, wo SALKOWSKI damals arbeitete, heißt es, WALLACHS Arbeitsweise, Arbeitseifer und Pflichtbewußtsein trefflich charakterisierend, unter dem 20. April 1877:

„Ich wüßte unter den jüngeren Chemikern, die mir näher oder auch nur durch ihre Arbeiten bekannt sind, in der That keinen, der vor WALLACH den Vorzug verdiente... Ich selbst stelle diese Arbeiten nicht nur der Resultate wegen außerordentlich hoch, sondern mehr noch wegen der außergewöhnlichen experimentellen Schwierigkeiten, die überwunden werden mußten, und weiter deshalb, weil sie nach einem vorher wohlgedachten Plane ausgeführt sind... Über WALLACHS Lehrtätigkeit und Lehrbefähigung im Laboratorium und Vorlesungen kann ich, mit gutem Gewissen, folgendes sagen. WALLACH ist außerordentlich thätig und legt eine geradezu bewundernswerte Arbeitskraft an den Tag. Er ist von Morgens bis Abends im Laboratorium, wo er zunächst, mit zwei Assistenten, den Unterricht der Anfänger leitet, um welchen ich mich in der letzten Zeit so gut wie gar nicht kümmern konnte. Dabei bleibt ihm Zeit zu eigenen Arbeiten, und sogar zur Unterweisung einer größeren Anzahl derjenigen vorgeschrittenen Schüler, welche neue Untersuchungen anstellen. WALLACHS Vorlesungen finden ebenfalls viel Beifall... Er liest abwechselnd analytische Chemie und organische Chemie, nebenbei: chem. Präparate (also wesentlich Salze), theoretische Chemie, Chemie der aromatischen Verbindungen, Geschichte der chemischen Theorien, Chemie der Theerfarben usw... Ich kann dabei nicht verhehlen, daß mir sein Weggang von hier ausnehmend unangenehm sein würde... Wenn mir jetzt WALLACH genommen wird, so wird es mir schwer sein mir zu helfen“...

WALLACH blieb also in Bonn. Besonders bemüht war er um die Ausgestaltung des analytischen Unterrichts, dessen Mangelhaftigkeit er in seiner Studienzeit so lebhaft empfunden hatte. Die zwei in dem Briefe von KEKULÉ genannten Assistenten, die ihn dabei unterstützten, waren damals HEINRICH KLINGER³⁸⁾, der spätere Ordinarius für Pharmazie und dann für Chemie in Königsberg, auch als Mitverfasser des Lehrbuchs RICHTER-KLINGER, und AUGUST BERNTHSEN³⁹⁾, der ein ebenfalls weitverbreitetes Lehrbuch der organischen Chemie verfaßt hat und später durch seine erfolgreiche Tätigkeit in der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik allgemein bekannt geworden ist. An Stelle BERNTHSENS traten später unter anderem CONRAD LAAR⁴⁰⁾ und ALFRED KOELLIKER. Der Unterricht wurde ganz individuell mit persönlicher Unterweisung am Arbeitsplatz gestaltet, eine Übung, die WALLACH auch später als Institutsdirektor

³⁷⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 591 [1914].

³⁸⁾ H. KLINGER ist im Alter von 93 Jahren beim Einbruch der Russen im Februar 1945 umgekommen.

³⁹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 65 A, 21 [1932].

⁴⁰⁾ Später eine Zeitlang Privatdozent in Hannover, dann Dozent und Professor für Photochemie in Bonn, gest. 1929.

bis zuletzt beibehalten hat. Zur Erleichterung des Unterrichts wurden für Schüler und Lehrer als Ergebnis der langjährigen Erfahrung die WALLACHSchen Tabellen geschaffen, die jahrzehntelang in den analytischen Laboratorien mit Erfolg benutzt worden sind. Später bekamen sie eine Konkurrenz in den im Lehrbuch von TREADWELL zusammengestellten Trennungsgängen, in die so manches aus den Tabellen WALLACHS übernommen worden ist.

Kurz nachdem die Tabellen im Druck erschienen waren, erweiterte sich die Lehrtätigkeit WALLACHS im Herbst 1879 erheblich. WALLACH hatte gerade — zum ersten und einzigen Male in seiner Bonner Zeit — einen 14-tägigen Urlaub zur Verlängerung der Herbstferien genommen, um sich in Süditalien zu erholen. Da rief ihn vorzeitig KEKULÉ zurück. FRIEDRICH MOHR⁴¹⁾, der betagte Vertreter der Pharmazie, war gestorben, und KEKULÉ wünschte, das bis dahin selbständige pharmazeutische Laboratorium an sein Institut anzugliedern, ein Plan, der sich deswegen vertreten ließ, weil MOHRs Institut in den letzten Jahren von nur wenigen Praktikanten besucht gewesen war. Dennoch waren deswegen schwierige Verhandlungen zu erwarten, wenn sich WALLACH nicht alsbald bereit erklärte, auch die Unterweisung der Pharmazeuten zu übernehmen. KEKULÉ stellte ihm dafür eine Hebung seines chemischen Extraordinariats mit erheblicher Gehaltsaufbesserung in Aussicht, und so ging WALLACH auf seinen Vorschlag ein. Den dahin gehenden Auftrag der Fakultät lehnte aber das Ministerium ab, das glaubte, bei dieser Gelegenheit eine außerordentliche Professur glatt einsparen zu können. Der alte Kurator BESELER bemerkte darüber zu WALLACH: „Herr Professor, ich habe mich geschämt, Ihnen das Schreiben der Regierung zu übermitteln“. Schließlich gelang es doch, unter Hinweis auf die erhebliche Mehrbelastung im Unterricht, das Jahresgehalt des Extraordinarius um 1000 Mark zu erhöhen; da es aber nach dem Weggang von ZINCKE 1875 um 900 Mark gekürzt worden war, sparte das Ministerium eigentlich eine Professur für 100 Mark im Jahr!

Die neue Aufgabe war beträchtlich und in mehrfacher Hinsicht schwierig. Die rheinische Apothekerschaft war weder mit dem Verlust der Selbständigkeit des pharmazeutischen Instituts noch mit einem Chemiker als Leiter des pharmazeutischen Unterrichts einverstanden. WALLACH setzte sich aber sofort mit dem Vorsitzenden in Verbindung, und sein lebendiger Einsatz im Unterricht brach allen weiteren Einwänden die Spitze ab. Die Frequenz in der pharmazeutischen Abteilung stieg rasch an; unter den Studierenden strebte ein nicht geringer Teil die Promotion an. WALLACH hat aus der Schar seiner Pharmazeuten zahlreiche tüchtige Mitarbeiter gewonnen; mehrere von ihnen nahm er später nach Göttingen mit.

Bei aller Unterrichtslast waren die Arbeitsverhältnisse nun so günstig geworden, daß WALLACH es sich leisten konnte, Ende 1880 eine Berufung auf die chemische Professur an der Technischen Hochschule Darmstadt abzulehnen, wo das praktisch unbenutzbare Laboratorium überdies schlecht dotiert war. Für sein Verbleiben in Preußen waren ihm verschiedene Zusagen gemacht worden, die aber nur zum Teil gehalten wurden. Die Ernennung zum Direktor des pharmazeutischen Apparates mit erhöhten Bezügen ließ schon rein äußerlich seine Stellung unabhängiger erscheinen; sie wurde es in Wirklichkeit auch dadurch, daß sie die Übernahme des chemischen Teils des

⁴¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 12, 1932 [1879]; 33, 3827 [1900].

Seminars für die Studierenden der gesamten Naturwissenschaften in sich schloß. Diese Unterweisung der „Chemie-Nebenfächler“, von denen damals der größte Teil in den Schuldienst ging, hat WALLACH stets für eine wichtige Aufgabe gehalten. In Bonn hat er sich ihr selbst mit allem Idealismus gewidmet; später, in Göttingen, als dies für ihn selbst im einzelnen nicht mehr möglich war, hat er gleichwohl für die besondere Betreuung der Lehramtskandidaten Sorge getragen.

Die nunmehrige Stellung des gehobenen Extraordinariats, das nicht mit Verwaltungsarbeit belastet war, erschien vom Standpunkt der wissenschaftlichen Forschung und Lehre ideal. In geselligem Freundeskreis Gleichgestellter fühlte sich WALLACH wohl; innerhalb und außerhalb der Universität pflegte er anregenden Verkehr. Doch in Universitätskreisen ließen manche Ordinarien die Extraordinarien die Überlegenheit ihrer gesellschaftlichen Stellung nur zu deutlich fühlen. Deswegen war es nicht ganz leicht zu tragen, daß einige Jahre später mehrere Aussichten auf Berufung in ein Ordinariat sich nicht erfüllten.

Die Berufung von VICTOR MEYER als Nachfolger von WALLACHS Lehrer HÜBNER nach Göttingen im Jahre 1884 berührte WALLACH freilich nicht. Es zog ihn nicht nach dieser Stadt, die er nicht in bester Erinnerung hatte. Auch mochte er einsehen, daß er mit dem um ein Jahr jüngeren Kollegen in der Brillanz der Erfolge doch nicht zu konkurrieren vermochte. Schmerzlicher war es schon, daß es mit einer Berufung auf MEYERS Züricher Lehrstuhl nichts wurde. Der Schulrat KAPPELER, der bei der Vakanz eines Lehrstuhls an der Eidgenössischen Technischen Hochschule sich alle in Betracht kommenden Kandidaten selbst anzusehen und in einer Vorlesung anzuhören pflegte, hatte sich an einem gemeinsam mit KEKULÉ und WALLACH verbrachten Abend günstig über die Aussichten des letzteren geäußert. Doch nach einem Besuch in Leipzig zog er den um 10 Jahre jüngeren ARTHUR HANTZSCH⁴²⁾ vor, dessen temperamentvolle Art KAPPELER besonders gefiel; eben habilitiert, war er durch seine Arbeiten über Kondensationsprodukte des Aldehydammoniaks und seine Pyridinsynthese rasch allgemein bekannt geworden.

Bereits im Jahre darauf winkte das durch die Berufung von JOHANNES WISLICENTUS nach Leipzig freigewordene Ordinariat in Würzburg. Dort setzten sich für WALLACH vor allem der Anatom KOELLIKER, dessen Sohn bei WALLACH Assistent war, und FRIEDRICH KOHLRAUSCH, derzeitiger Dekan der philosophischen Fakultät, ein; auch der mit KEKULÉ befreundete Bonner Physiker CLAUSIUS, der von früher her zu Würzburg Beziehungen hatte, scheint für ihn gesprochen zu haben. Die Angelegenheit war so weit gediehen, daß KOHLRAUSCH an WALLACH Mitte Juni 1885 berichten konnte, Fakultät und Senat hätten ihn an erster Stelle vorgeschlagen. Da griff unerwartet der bayrische Kultusminister LUTZ mit der direkten Frage an die Fakultät ein, weshalb sie EMIL FISCHER in Erlangen nicht berücksichtigt habe. Seine Nennung war nur wegen dessen angegriffener Gesundheit unterblieben; er hatte sich für ein halbes Jahr beurlauben lassen wegen einer durch das Arbeiten mit Phosphorpentachlorid verschlimmerten Halserkrankung, aus der ein Gerücht sogar Tuberkulose gemacht hatte. Der Minister war der Meinung, FISCHER sei inzwischen wieder ganz gesundet, und so schickte die Fakultät den Zoologen SEMPER nach Heidelberg, wo sich FISCHER

⁴²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 74 A, 147 [1941].

damals aufhielt. Die Episode von dessen Untersuchung durch den „Tierarzt“ mit dem Spaziergang auf's Heidelberger Schloß und anschließender Kneiperei ist aus FISCHERS Lebenserinnerungen bekannt: „Der FISCHER ist ein starker, gesunder Mann, der uns alle überleben wird“, lautete die Diagnose. Daraufhin konnte die Fakultät dem Minister nur mitteilen, daß sie gegen eine Berufung FISCHERS nichts einzuwenden habe, die dann auch erfolgte. FISCHER selbst hat diesen Gang der Dinge gegenüber WALLACH aufrichtig bedauert.

Umgekehrt ist von WALLACHS Seite keine Verstimmung geblieben. Er mag sich damals Gedanken gemacht haben, weshalb der um 5 Jahre jüngere Kollege ihm vorgezogen wurde und — vorgezogen werden mußte. In FISCHERS wissenschaftlichem Werke sind große Linien klar zu erkennen. Es zeigt sich dabei ebenso die Fähigkeit, eine Zufallsbeobachtung, wie die Entdeckung des Phenylhydrazins es war, mit klarem Blick in ihrer Bedeutung für größere Aufgaben, wie in diesem Falle für das Eindringen in die Chemie der Zucker, zu erfassen, ebenso wie die Fähigkeit, ein scharf umrissenes Arbeitsgebiet systematisch anzupacken, wie bei den Untersuchungen über die Triphenylmethanfarbstoffe in den 70er Jahren. Eine solche Linie fehlte WALLACH bisher, wie bei der Betrachtung seines wissenschaftlichen Werkes deutlich wird. Jetzt hatte aber gerade der nunmehr bereits 37-jährige im Jahre 1884 das Gebiet gefunden, dessen Bearbeitung seine Lebensarbeit werden sollte: Die Chemie der Terpene und Campher (79). Nur war bisher davon noch nichts in die Öffentlichkeit gedrungen.

Der Unterricht der Pharmazeuten war es gewesen, der WALLACH zur Beschäftigung mit den ätherischen Ölen gebracht hat — ein Beispiel dafür, wie fruchtbar gelegentlich der Zwang werden kann, auf einem ferner liegenden Gebiete unterrichten zu müssen. Die Unzulänglichkeit der bisherigen Kenntnisse über die ätherischen Öle kam ihm in der Vorlesung zum Bewußtsein. Bei einem der selten gewordenen Besuche in KEKULÉS Arbeitszimmer erblickte nun WALLACH dort eine Reihe von Flaschen mit ätherischen Ölen, welche vor Jahren die Firma SCHWARZ geschenkt hatte. Auf die Frage, ob er Versuche damit anstellen dürfe, meinte KEKULÉ: „Ja, wenn Sie da etwas herausbekommen könnten“ — mit dem ihm eigenen ironischen Lächeln, das er aufsetzte, wenn er jemand auf dem Holzweg glaubte. Schon einmal hatte er in ähnlicher Weise vor Jahren WALLACH abgeraten, sich mit dem Chloralid zu befassen, dessen Konstitutionsaufklärung dann doch geglückt war. Es war eine Ermunterung der gleichen Art, wie sie einst LIEBIG dem jungen A. W. HOFMANN auf den Weg gegeben hatte, als dieser die Bestandteile des Steinkohlenteers untersuchen wollte: „Lassen Sie das, mit dem Gespüle ist ja doch nichts anzufangen“. Der Zweifel des berühmten Lehrers reizte in beiden Fällen geradezu zum Widerspruch und lockte, die sicher schwierige Aufgabe in Angriff zu nehmen. Schon nach verhältnismäßig wenigen Jahren konnte WALLACH weitgehende Aufklärungen über Zusammensetzung der ätherischen Öle bringen, ein Erfolg, der in der Aufforderung zu einem zusammenfassenden Vortrag vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft im Jahre 1891 (110) eine weithin sichtbare Anerkennung fand.

Inzwischen war eine solche endlich auch in der Hochschullaufbahn erfolgt: WALLACH hatte die Nachfolge von VICTOR MEYER, der nach Heidelberg als Nachfolger von BUNSEN ging, in Göttingen angetreten. Ein dramatisches Zwischenspiel in Bonn war

vorhergegangen, das insofern nicht ohne Bedeutung für später war, als es zu einem Zusammenstoß mit dem allgewaltigen Ministerialrat ALTHOFF führte, die dieser dem späteren Göttinger Ordinarius nicht vergaß; die gegenseitige Abneigung der beiden so sehr verschiedenen Naturen blieb bestehen.

Anlaß zum persönlichen Eingreifen ALTHOFFS in die Bonner Verhältnisse gab der verständliche Wunsch, den langjährigen Assistenten KEKULÉS, RICHARD ANSCHÜTZ²⁵⁾, finanziell besser zu stellen. ANSCHÜTZ, fünf Jahre jünger als WALLACH, war seit 1875 am Institut. Der Umstand, daß er Schwiegersohn des bekannten Bonner Physiologen PFLUEGER war, verlieh diesem Wunsche Nachdruck. Außerdem, und dies war wohl noch ausschlaggebender, hatte ANSCHÜTZ bei ALTHOFF einen Stein im Brett, seitdem er dem Gefürchteten bei einer Besprechung im Ministerium durch sein unerschrockenes und doch die Grenzen der Höflichkeit wahrendes Auftreten imponiert hatte²⁵⁾. ALTHOFF glaubte das Problem durch Zurückgreifen auf das seit dem Tode von MOHR eingesparte Extraordinariat lösen zu können. Sachlich ließ sich dessen Wiedererrichtung mit der in den letzten 10 Jahren stark angestiegenen Zahl der Pharmazeuten vertreten, wodurch der seinerzeit vorgeschobene Grund, es zu kassieren, fortfiel. Man durfte aber dabei nicht vergessen, daß die Hebung der Frequenz einzig und allein WALLACH zu verdanken war, der mit gleicher Hingabe den Unterricht bei den Pharmazeuten wie bei den Chemikern versehen hatte. ALTHOFFS Plan war nun, WALLACH in das wiederzuschaffende pharmazeutische Extraordinariat einzuweisen mit der Forderung, auf das chemische Extraordinariat zu verzichten. Damit wäre dieser aber, in seiner Forschungsrichtung nach wie vor reiner Chemiker, de facto zur Pharmazie „abgeschoben“ worden. Diese Zumutung lehnte WALLACH zu ALTHOFFS größtem Verdruß ab, als sie dieser nicht etwa im Privatgespräch, sondern in einer Konferenz stellte, in der außer KEKULÉ, der damals schon von ALTHOFF als quantité négligeable behandelt wurde, peinlicherweise auch ANSCHÜTZ zugegen war. Wie richtig WALLACH die Situation beurteilte, zeigte sich später in der wissenschaftlichen Entwicklung von HEINRICH KLINGER, der etwas später den pharmazeutischen Lehrstuhl übernahm; sie ist dadurch nachteilig beeinflusst worden. ALTHOFF blieb nun nichts anderes übrig, als WALLACH in dem chemischen Extraordinariat zu belassen und ANSCHÜTZ in das wiedererrichtete pharmazeutische zu verweisen. Die WALLACH versprochene Entschädigung für die Einschränkung seines Arbeitsbereiches wurde ihm jedoch, entgegen schon früher gegebenen Versprechungen, erst auf seinen Einspruch hin und nach mehr als einem halben Jahre gewährt. Die für beide Extraordinarien gleich peinliche Situation wurde glücklicherweise bald behoben, als durch den Ruf WALLACHS nach Göttingen nun doch das chemische Extraordinariat für ANSCHÜTZ verfügbar wurde.

ORDINARIUS IN GÖTTINGEN 1889–1915

Überarbeitet und mißgestimmt wegen der unerfreulichen Vorgänge bei der Wiedererrichtung des pharmazeutischen Extraordinariats in Bonn, entschloß sich WALLACH zum ersten Mal, im Frühling in den sonnigen Süden zu reisen. Von dort kam er so erfrischt zurück, daß er von nun ab eine solche Erholung in den Osterferien nicht mehr missen wollte. In den Pfingstferien kam der Ruf nach Göttingen, der selbstverständ-

lich angenommen werden mußte. Dieser Umstand ermöglichte es ALTHOFF, bei den Berufungsverhandlungen die Bezüge des neuen Ordinarius niedriger anzusetzen als die bisherigen Einkünfte des Extraordinarius in Bonn. Das war nicht der einzige Wermutstropfen im Becher der Freude über den Ruf. Auf dem Göttinger Institut lastete von VICTOR MEYER her eine Schuld von etwa 10000 Mark, für die ALTHOFF, verärgert über dessen langes Schwanken und schließliche Annahme des Rufes nach Heidelberg, zunächst VICTOR MEYER persönlich haftbar machen wollte. Da dies aber doch nicht gut anging, sollte der neue Institutsdirektor erstens nachweisen, ob die Ausgaben seines Vorgängers wirklich notwendig gewesen seien, und zweitens die Summe während einiger Jahre selber einsparen, was einer erheblichen Reduktion des Etats gleichkam. Freilich wurde schließlich, nach längerer Zeit, die große Restschuld doch einmal durch eine Sonderbewilligung abgedeckt. Es ist aber auch später WALLACH nicht gelungen, einen wirklichen ausreichenden Institutsetat zu erhalten. Immer wieder abgewiesen, war er später zu stolz, um erneut bei ALTHOFF zu betteln.

Erfreulich war, daß ein großer Anbau an das alte WÖHLERSche Institut soeben fertiggestellt und damit ein modernes Laboratorium für die präparative organische Chemie und für Doktoranden vorhanden war; daß es gleichwohl einige Mängel aufwies, zeigte sich erst später im Betrieb. Dagegen war der Bau eines neuen Hörsaals VICTOR MEYER nicht mehr bewilligt worden, um den nun WALLACH fast 10 Jahre kämpfen mußte. In dem alten, viel zu klein gewordenen mußte der Vortragende mit dem Blick auf ein helles Südfenster an der Rückwand des Saales lesen; dies wurde unerträglich, als Anfang der neunziger Jahre die schattenspendenden Linden mit dem Teile des Walles hinter dem Institut fielen. Der Kampf ging nicht nur um den Hörsaal als solchen, sondern es galt auch, die Baubehörden von dem alten, unpraktischen und unzureichenden Plane VICTOR MEYERS abzubringen, der vorsah, den Hörsaal über dem organischen Arbeitssaal aufzuführen. Nach jahrelangen Scherereien war der neue Hörsaal 1898 endlich fertig. Die Baubehörde fand ihn „zu hell“, die abnehmende Regierungskommission „zu groß“, aber bereits nach 10 Jahren reichte er nicht mehr aus. Daß in dem Vierteljahrhundert, während dessen WALLACH in Göttingen wirkte, auch die Laboratorien, vor allem in der anorganischen Abteilung, welche aus dem Jahre 1842 stammende Räume mitbenutzen mußte, unzureichend wurden und veralteten, brachte WALLACH des öfteren in Eingaben zum Ausdruck, drängte aber, oft genug abgewiesen, schließlich nicht mehr, um in der Neugestaltung des Instituts seinem Nachfolger nicht vorzugreifen.

Die Übersiedlung nach Göttingen fiel persönlich nicht leicht. Ein lieber Bekanntenkreis in Bonn mußte aufgegeben werden, wie er sich später in Göttingen nie wieder fand. Der erste Herbst brachte ungewöhnlich unfreundliches, naßkaltes Wetter. Das lange Frühjahr des Rheintales fehlte; dafür gab es allerdings im Sommer nicht dessen drückend heiße Nächte. Die Stadt selbst hatte sich seit WALLACHS Studentenzeit durch die Initiative ihres Oberbürgermeisters, GEORG MERKEL, mächtig herauszumachen begonnen: Die Kanalisation war fast fertig, die neuen Anpflanzungen auf dem Hainberg und der Kleper überzogen deren Hänge bereits mit grünem Gebüsch, boten aber noch lange nicht den Reiz schattiger Spaziergänge wie 10 Jahre später. Deshalb schaffte sich WALLACH, um rascher in die schöne Natur hinauszukommen,

ein Pferd an und ritt in die weitere Umgebung, meistens allein, nur gelegentlich von dem Chirurgen FRANZ KÖNIG oder dem Kommandeur des 82. Regiments, Oberst VON SCHIERSTAEDT, begleitet. Diese gesunde Erholung mußte leider nach einer Reihe von Jahren der sich ständig steigenden Arbeit geopfert werden.

Die beim Institut gelegene Dienstwohnung in der Hospitalstraße 10 war für einen Jungesellen wie WALLACH recht geräumig. Gerne nahm er dort Besuch auf, zunächst seinen Neffen OTTO NIEDNER, der Medizin studierte, später Leibarzt Kaiser Wilhelms II., und im Sommer seine Mutter während der letzten Jahre ihres Lebens. Ihr Tod im Dezember 1894 drückte WALLACH schwer nieder, der gerade damals überdies an einem hartnäckigen, schmerzhaften Ekzem litt, das auf die dauernde Berührung mit ätherischen Ölen und Bromessigester zurückzuführen war. Als es ihn 10 Jahre später wieder befiel, meinte er: „Ich brauche nur zu sehen, daß jemand eine Flasche Bromessigester öffnet, und schon habe ich mein Ekzem“.

Die Wirtschaft führte anfangs die junge Frau des Institutsdieners HARTMANN, der im Erdgeschoß wohnte. Als dieser später in eine Dienstwohnung im Institut umzog, nahm sich WALLACH im Jahre 1897 als Wirtschaftlerin Frau AMALIE FISCHER, die ihn viele Jahre gut betreute. Seinen Mittagstisch hatte er, um Zeit zu sparen, schon längere Zeit vorher von der „Krone“ nach Hause verlegt.

Die in Bonn so eifrig gepflegte Geselligkeit, in Göttingen von vornherein sehr eingeschränkt, trat mit den Jahren mehr und mehr zurück. WALLACH pflegte wenig Verkehr mehr, wenn sich auch mit einigen wenigen Kollegen eine Freundschaft entwickelte. Vor allem mit seinem Nachbarn, dem Gynäkologen MAX RUNGE, knüpften sich schnell Beziehungen an; RUNGES Klinik lag vor Errichtung des neuen Klinikviertels an der Gosslerstraße und am Kirchweg nahe beim chemischen Institut (heute beherbergt sie die kunsthistorische Sammlung), und die Gärten der Dienstwohnungen grenzten aneinander. Auch mit dem Zoologen ERNST EHLERS und mit KARL DILTHEY, der mit WINDELBAND zusammen in Zürich gewesen war, verkehrte er freundschaftlich.

Ein zwangloser Gedankenaustausch mit Kollegen fand in einem „Eskimo“ genannten Kränzchen statt, dem etwa ein Dutzend Professoren angehörte. Alle 14 Tage während des Semesters lud ein Mitglied in seine Wohnung zu einem Vortrag von ihm mit anschließendem einfachen Abendessen ein; punkt 10 Uhr hieß es „tempus adest“, und nach einem anregend verbrachten Abend ging man auseinander. Dort wurde WALLACH durch den Geologen ADOLF VON KOENEN eingeführt, mit dessen Frau Familienbeziehungen von Potsdam her bestanden. Im übrigen wurden nur einige alte Bekanntschaften aus der Studentenzeit, die im Hause CURTIUS gemacht worden waren, und mit aus Bonn nach Göttingen berufenen Kollegen, wie dem Altphilologen FELIX LEO, erneuert. Anknüpfungspunkte außerhalb der Universitätskreise gab es kaum. Die Einweihung des von der Deutschen Chemischen Gesellschaft gestifteten WÖHLER-Denkmal von HARTZER am 31. Juli 1891⁴³⁾ gab Gelegenheit, die Angehörigen der WÖHLERSchen Familie kennen zu lernen, darunter auch den Schwiegersohn WÖHLERS, den tatkräftigen Oberbürgermeister GEORG MERKEL, dessen Tochter mit dem Professor der Medizin ROSENBACH verheiratet war.

⁴³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 23 (III, Ref.), 829 [1890].

Im großen und ganzen war, wie WALLACH selbst sich ausdrückt, eine klösterliche Stille an die Stelle des abwechslungsreichen Umtriebs in Bonn getreten, den der durch das Rheintal flutende internationale Verkehr mit sich brachte. Doch begünstigte dieser Umstand die wissenschaftliche Arbeit, und WALLACH vermerkt anerkennend vom Kreis seiner Göttinger Kollegen, daß sich bei diesen eine verständnisvollere Einschätzung der Arbeitsneigung des Einzelnen fand als bei den Kollegen in Bonn, wo man sich durch Aufgehen in seiner Arbeit in einen Gegensatz zur lebenslustigen Umgebung brachte.

Durch seine Gewissenhaftigkeit in der Wahrnehmung der Fakultätspflichten war WALLACH in seiner Fakultät allgemein geschätzt. Grundlegend wichtige Fakultätsangelegenheiten, wie die Promotionsordnung, beschäftigten ihn sehr, obwohl es auch dabei viel Leerlauf gab. Über diese Ordnung wurde jahrelang beraten, weil dabei die Interessen der Philologen und der Naturwissenschaftler erheblich auseinandergingen. Es bestand der untragbare Zustand, daß bei jeder Doktorprüfung der Dekan und vier von der Fakultät ohne Rücksicht auf die Prüfungsfächer benannte Professoren anwesend sein mußten und keine zwei Prüfungen gleichzeitig abgehalten werden durften. Da jedes Ausschußmitglied das Recht hatte, die Note mitzubestimmen, kam es gar nicht so selten vor, daß ein Philologe diese bei einem naturwissenschaftlichen Examen drückte. Wegen der unnachgiebigen Haltung der Mehrzahl der philologischen Kollegen kam es zu einem Antrag auf Teilung der Fakultät, dem allerdings von der Regierung nicht stattgegeben wurde. Lediglich die Einrichtung zweier Abteilungen wurde verfügt, die nur in Promotions- und Berufungsfragen selbständig entscheiden durften; der Vorsteher jeder Abteilung war für ein halbes Jahr Dekan. Kaum eingearbeitet, mußte dieser also sein Amt wieder abgeben. Seine Tätigkeit wurde dadurch so erschwert, daß die Leiter großer Institute kaum für diesen „Ehrenposten“ zu gewinnen waren. WALLACH glaubte im Interesse der Institutsführung diese zusätzliche Tätigkeit nicht übernehmen zu können; erst nach seiner Emeritierung hat er im Jahre 1916 die Dekanatsgeschäfte geführt. Diese Entwicklung der Fakultät, der WALLACH, seiner Natur nach ein Gegner extremer Standpunkte, vergebens entgegengearbeitet hatte, hat ihn tief enttäuscht; er mußte erleben, wie die anfangs so würdevolle Geschlossenheit der Fakultät verloren ging und einzelne Mitglieder oder Grüppchen ohne Befragung der Fakultät in ihrem eigenen Interesse direkt mit dem Ministerium Verhandlungen führten.

Seine Hauptaufgabe erblickte WALLACH natürlich in der Organisation des Unterrichts und des Betriebes im Institut. Es war nicht ganz leicht, den letzteren in den gewünschten Gang zu bringen. Das niedersächsische Personal war oft schwer von Begriff, hing am Alten und hatte auf eine neue dienstliche Anordnung stets eine Menge von Einwänden bereit. Es war schließlich auch verständlich, wenn beispielsweise der alte MAHLMANN, der, von WÖHLER mit 14 Jahren ins Institut aufgenommen, sich zu einem sehr geschickten Glasbläser entwickelt hatte, einzuwenden versuchte: „Aber unter dem Herrn Hofrat — gemeint war damit WÖHLER — wurde das anders gemacht.“ Später sprach er von WALLACH, der sich Respekt zu schaffen verstanden hatte, stets achtungsvoll als „Herr Geheimrat“, während VICTOR MEYER in seiner 5-jährigen Zeit als Institutsleiter der „Herr Professor“ geblieben war. An sich war er ein pflichttreuer

Mensch, der aber im Laufe der Zeit etwas trödelig geworden war und sich von seiner Familie, den „Mahlweibern“, beherrschen ließ. Es war dies nicht der einzige derartige Fall eines Angestellten, der etwas auf Trab gebracht werden mußte.

Die Organisation des Unterrichts konnte dagegen sofort mit starker Hand in Angriff genommen werden. Alle jüngeren Dozenten und Assistenten waren mit VICTOR MEYER nach Heidelberg gegangen, wo mit dem Ausscheiden von BUNSEN dessen letzter Assistent das Feld geräumt hatte. In Göttingen waren nur KARL POLSTORFF⁴⁴⁾ als Leiter der pharmazeutischen Abteilung und KARL VON BUCHKA in der chemischen Abteilung verblieben. Als akademische Lehrer waren beide sehr gewissenhaft, doch fehlte es ihnen an wissenschaftlicher Initiative. v. BUCHKA ging denn auch 1896 als Regierungsrat an das Patentamt, dann an das Gesundheitsamt in Berlin.

Von Bonn kam unter anderen FRIEDRICH HEUSLER mit, der Sohn des als Entdecker der ferro-magnetischen Kupfer-Mangan-Legierungen bekannten CONRAD HEUSLER, später erst in der Teer- und Erdölindustrie, dann als Leiter der Isabellenhütte in Dillenburg tätig. Er hatte gerade promoviert und nun den organischen Saal zu übernehmen, nebenbei aber auch die undankbare Aufgabe, das stark durcheinandergelkommene Rechnungswesen und Inventar des Instituts in Ordnung zu bringen. Für die Einrichtung eines Medizinerpraktikums, ein von der medizinischen Fakultät sehr begrüßtes und bald obligatorisch gemachtes Novum, holte sich WALLACH RICHARD LORENZ⁴⁵⁾, einen Schüler GEUTHERS, aus dem physiologischen Institut in Rostock, der sich wenige Jahre später unter dem Einfluß der Persönlichkeit von NERNST der physikalischen Chemie zuwandte und in dessen Institut übersiedelte. Das neuartige Medizinerpraktikum war nicht dem analytischen Praktikum der Chemiker nachgebildet. Es nahm darauf Rücksicht, daß die meisten Mediziner von der Schule her nicht nur geringe Kenntnisse der Chemie, sondern auch keine Erfahrung im chemischen Experimentieren mitbrachten, ein Gesichtspunkt, der später vielerorts bei der Einrichtung analytisch aufgezogener Medizinerpraktika nicht berücksichtigt worden ist. Der Kursus machte zunächst durch präparative Versuche, die kleine apparative Aufbauten erforderten, mit den wichtigsten anorganischen Verbindungen und ihren Reaktionen bekannt. Ebenfalls von auswärts wurde HEINRICH WALBAUM aus Marburg, wo er bei ZINCKE promoviert hatte, herangeholt, der später die in Göttingen empfangenen Anregungen auf dem Gebiet der Terpene in leitender Stellung bei der Firma Schimmel & Co. in Miltitz bei Leipzig für die Praxis nutzbar zu machen verstanden hat.

Die Frequenz des Instituts wurde in erster Linie durch die Zahl der Kandidaten des höheren Lehramts bestimmt, deren Ausbildung WALLACH schon in Bonn seine Aufmerksamkeit zugewandt hatte. Sie war anfangs nicht hoch; im Wintersemester 1892/93 sank sie gar auf 67. Dies war für ALTHOFF ein Grund, dem Institut zwei Assistentenstellen „abzuknappen⁴⁶⁾“ und diese EMIL FISCHER bei dessen Berufung nach Berlin zu präsentieren, ohne daß dieser zunächst von dieser Manipulation erfuhr, die er nachträglich sehr bedauerte, zumal es gerade wieder WALLACH war, der hinter ihm,

⁴⁴⁾ Bruder des Kladderatsch-Redakteurs POLSTORFF.

⁴⁵⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 62 A, 88 [1929].

⁴⁶⁾ EMIL FISCHER, Aus meinem Leben, J. Springer, Berlin 1922.

FISCHER, zurückstehen mußte. Noch 1897 konnte man Studenten auf den Arbeitsplätzen des organischen Saales ihr Mittagsschläfchen machen sehen, obschon seit 1895 die Studentenzahl regelmäßig anzusteigen begonnen hatte. Dem weiteren raschen Anstieg hielt eine Vermehrung der Hilfskräfte im Unterricht nicht Schritt; über die Verständnislosigkeit des Ministeriums in dieser Seite des Unterrichtsproblems beklagte sich WALLACH bitter. Die höchste Praktikantenzahl wurde im Sommer 1914 mit 251, ohne die Mediziner, erreicht. Hierunter befand sich aber bereits seit vielen Jahren nun auch eine große Zahl von Chemikern, in der Göttingen nur hinter Berlin, München und Leipzig zurückstand.

Die Grundlagen der analytischen Ausbildung, die an eine kurze präparative Einführung ähnlich der des Medizinerpraktikums anschloß, erfuhren in den neunziger Jahren eine weitgehende Umgestaltung durch die Theorie der elektrolytischen Dissoziation von ARRHENIUS. WALLACH erkannte früh deren Bedeutung für den analytischen Unterricht und bearbeitete seine „Tabellen“ neu in deren Sinne. Weiter war er bemüht, einen Vertreter der neuen Richtung für den anorganischen Unterricht zu gewinnen, wozu sich nach dem Ausscheiden v. BUCHKAS Gelegenheit bot. Er wandte sich deswegen an WILHELM OSTWALD. Dieser empfahl ihm den 26-jährigen ARTHUR KÖTZ, der kurz vorher eine Zeitlang an seinem Institut gearbeitet hatte. 1896 trat dieser zunächst als Assistent ins Göttinger Institut ein, wo er 1899 Abteilungsvorsteher wurde. Mit KÖTZ gewann das Institut einen ausgezeichneten Pädagogen für die ersten Semester. Er verstand nicht allein das Gedankengut der Theorie der elektrolytischen Dissoziation, sondern ganz allgemein grundlegende physikalisch-chemische Betrachtungen bereits dem Anfänger anschaulich beizubringen. Später hielt er in diesem Sinne auch regelmäßig im Sommer eine dreistündige Einführung in die Chemie mit Experimenten, die eine Vorbereitung auf die von WALLACH im Winter gehaltene anorganische Experimentalchemie bieten sollte. Außerdem baute KÖTZ einen besonderen, vorbildlichen Ausbildungsgang für Kandidaten des höheren Lehramts und andere „Nebenfächler“ auf, in welchem durch Herabsetzung der Zahl der qualitativen und quantitativen Analysen Zeit für die präparative anorganische und organische Chemie gewonnen wurde; er richtete außerdem ein Seminar ein, in dem die künftigen Lehrer einen Vortrag mit Demonstrationen zu halten hatten. Da dies alles ganz im Sinne WALLACHS war, verstand sich dieser mit KÖTZ zunächst recht gut. Dann kam aber eine große Enttäuschung: der junge KÖTZ entwickelte sich nicht zum Anorganiker, arbeitete vielmehr präparativ-synthetisch über hydroaromatische Verbindungen, also auf einem den Arbeiten WALLACHS unmittelbar verwandten Gebiete. Nicht weil dieser darin eine Konkurrenz erblickt hätte, sondern weil er eine Einseitigkeit in der Arbeitsrichtung des Instituts vermeiden wollte, war er unangenehm davon berührt. Glücklicherweise fanden sich immer wieder jüngere Kräfte, teils aus seiner Schule, teils von auswärts, die er bald nach der Promotion auf die anorganische Chemie verweisen konnte und später auch namhafte Vertreter dieser Fachrichtung wurden: JULIUS MEYER, später in Breslau Vorstand der anorganischen Abteilung des chemischen Instituts der Universität, WILHELM BILTZ⁴⁷⁾ und dessen Schüler WILKE-DÖRFURT⁴⁸⁾,

⁴⁷⁾ (Clausthal, Hannover) Chem. Ber. **82**, LXXXIX [1949].

⁴⁸⁾ (Siemens-Werke, Clausthal, Stuttgart). Ber. dtsh. chem. Ges. **67 A**, 14 [1934].

WILHELM BÖTTGER⁴⁹⁾, WILHELM MANCHOT⁵⁰⁾ und ADOLF SIEVERTS⁵¹⁾ (187), dessen weitere Entwicklung sich aber außerhalb von Göttingen vollzog.

JULIUS MEYER hatte bei WALLACH über die Pulegensäure gearbeitet (210) und 1900 promoviert. WILHELM BILTZ war 1900 aus Kiel gekommen mit der Absicht, bei WALLACH gerade über Terpene zu arbeiten, womit er in Greifswald bei FRIEDRICH WILHELM SEMMLER bereits begonnen hatte. Zunächst enttäuscht, wandte er sich physikalisch-chemischen, kolloidchemischen und im Zusammenhang mit seinen Unterrichtsaufgaben auch anorganischen Problemen zu, die er späterhin so erfolgreich bearbeiten sollte; wertvolle Anregungen empfing er dazu aus den Instituten von NERNST und von TAMMANN. MANCHOT, ein Schüler von JOHANNES THIELE in München, wurde 1898 aus Halle herangeholt. WILKE-DÖRFURT, aus dem Göttinger Institut hervorgegangen, wurde Schwiegersohn von WALLACHS bestem Göttinger Freunde, MAX RUNGE. Bei dem öfteren Wechsel der jüngeren anorganischen Assistenten gab es Zeiten, in denen die anorganische Abteilung eines eigentlichen Anorganikers entbehrte. Darunter litt die Unterweisung in der quantitativen Analyse und wohl auch in der präparativen anorganischen Chemie, in der die Anforderungen nicht mehr so hoch waren wie zu Zeiten WÖHLERS. Diese Umstände haben wohl zu einer Entfremdung und schließlich zu einer tiefgehenden Verstimmung zwischen Institutsdirektor und Abteilungsvorstand beigetragen, wovon man freilich im Institutsbetrieb nichts merkte.

Im organischen Saal fand WALLACH stets treffliche Unterstützung durch jüngere Kräfte, von denen sich später so mancher einen Namen in der Wissenschaft oder der Technik gemacht hat. Auf HEUSLER und WALBAUM folgten ALBERT HESSE⁵²⁾, eine Zeitlang Chemiker bei der Firma HEYNE & Co., bekannt durch seine Terpenarbeiten und besonders als Redakteur des Chemischen Zentralblattes, dem er durch die Neugestaltung ab 1897 zu internationalem Ruf verhalf. Später wirkten dort unter anderem KARL ARTHUR SCHEUNERT (206), später Professor für Tierphysiologie in Berlin und Leipzig, und JULIUS v. BRAUN⁵³⁾, der die alten Arbeiten WALLACHS über Amid- und Imidchloride wieder aufgriff, dann lange Jahre der treue WALTHER BORSCHÉ⁵⁴⁾ (176), der Sohn seines Jugendfreundes GEORG BORSCHÉ; hinzu kam später JOHANNES SIELISCH, der bei OTTO DIELS in Berlin promoviert hatte. Unmittelbar vor Kriegsausbruch habilitierte sich am 25. Juli 1914 HEINRICH WIENHAUS (271, 245), ausnahmsweise mit einer Arbeit auf dem Terpenegebiet, nachdem er das Ansinnen WALLACHS, zur anorganischen Chemie hinüberzuschwenken, zurückgewiesen hatte, und an Stelle von WILKE-DÖRFURT 1913 in der anorganischen Abteilung eingesetzt worden war.

Die Pharmazeuten übernahm 1911 nach dem Tode von POLSTORFF CARL MANNICH als Extraordinarius. Mit ihm zog WALLACH nicht nur einen guten Lehrer, sondern auch einen originellen Forscher ans Institut, dessen Weg ihn später über Frankfurt nach Berlin als Nachfolger von HERMANN THOMS führte.

⁴⁹⁾ Später Professor der analytischen Chemie in Leipzig († 1949).

⁵⁰⁾ Techn. Hochschule, München († 1945). ⁵¹⁾ Greifswald, Frankfurt, Jena († 1947).

⁵²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 57 A, 49 [1924]. Ein Schüler von ihm war der langjährige Berichts-Redakteur ALBERT ELLMER.

⁵³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 72 A, 68 [1939].

⁵⁴⁾ Chem. Ber. 85, XXXI [1952].

Das Göttinger Institut führte den Namen: „*Allgemeines Chemisches Universitätslaboratorium*“. Dieser Name schon verpflichtete. WALLACH fühlte sich als der Leiter für die chemische Ausbildung *aller* Studierender, die irgendwie Chemie trieben, verantwortlich. Sein Institut blieb aber nicht das einzige chemische Institut in Göttingen, abgesehen von dem unter BERNHARD TOLLENS⁵⁵⁾ schon vorher selbständig gewordenen Agrikulturchemischen Institut. Die Entwicklung der chemischen Wissenschaft führte gerade in Göttingen zu einem eigenartigen, fruchtbaren Aufbau in Forschung und Lehre, die an anderen Hochschulen nicht ihresgleichen hat. WALLACH war nicht der Initiator, sondern der von ihm persönlich so wenig geschätzte Ministerialrat ALTHOFF, dessen Weitblick in diesem Punkte er doch anerkennen mußte. So hat er dessen Pläne, die sein Institut mit seinen Unterrichtsaufgaben nicht antasteten, sondern ergänzten, begrüßt, zunächst wohl, seinem Charakter entsprechend, in abwartender Haltung. Doch lassen verschiedene Äußerungen erkennen, daß er den Wert der neuen Einrichtungen wohl zu schätzen wußte.

Diese begannen mit der Gründung des Instituts für physikalische Chemie im Jahre 1894. Die grundlegende Bedeutung dieses neuen Zweiges für die allgemeine Chemie war dem Einsichtigen schon damals klar; ihre Weiterentwicklung aber noch nicht recht abzusehen. So mag WALLACH, als er sich zustimmend zur Errichtung des neuen Instituts äußerte, gedacht haben: Es wird sich schon zeigen, ob der neue Zweig der Chemie weiter Früchte tragen wird, laß' ihn nur wachsen. Unmittelbaren Einfluß nahm er darauf nicht. WALTHER NERNST⁵⁶⁾, dem ALTHOFF ein eigenes Institut versprochen hatte, nachdem dieser einen Ruf nach auswärts abgelehnt hatte, kam nicht aus WALLACHS Institut, sondern arbeitete vorher im physikalischen Institut von EDUARD RIECKE. Die von ihm in Angriff genommene thermodynamische Behandlung chemischer Probleme hatte in der Anwendung der Theorie der Voltaschen Ketten ihre ersten sichtbaren Erfolge gezeitigt. Wenn auch WALLACH die eigentliche Thermodynamik verschlossen blieb (wie wohl allen organischen Chemikern seiner Zeit), so hatte er doch Verständnis für die Bedeutung der physikalischen Chemie als Ganzes. Bereits 1899 nahm er die Gelegenheit einer Kaisergeburtstagsrede „Forschung und Lehre in der Chemie“ (182) wahr, auf die Bedeutung einer engeren Verknüpfung zwischen Physik und Chemie und damit der physikalischen Chemie hinzuweisen, von der eine vertiefte Erkenntnis zu erhoffen sei. Nachdem er von der Erforschung der Zusammenhänge zwischen atomistischem Bau und physikalischen Eigenschaften gesprochen hat, fährt er fort:

„Über den Zustand der Stoffe, welche sich in Lösung befinden, über die Beziehungen, welche zwischen Wärme, chemischen Vorgängen und elektrischen Erscheinungen obwalten, haben wir wichtige Aufschlüsse erlangt. Es ist die frisch aufstrebende Richtung der *physikalischen Chemie* und der *Elektrochemie*, die sich an unserer Hochschule spezieller Pflege erfreut . . . Gerade von dieser Seite dürfen wir für die nächste Zeit eine Ausgestaltung wichtiger theoretischer Probleme erhoffen . . . Auch die in Deutschland länger als billig etwas vernachlässigte *unorganische* Experimentalchemie und die *analytische* Chemie ist in Begriff sich weiter zu entfalten. Von hervorragender Bedeutung wird für die Folgezeit aber immer die *organische* Chemie bleiben.“

⁵⁵⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 51, 1539 [1918].

⁵⁶⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 75 A, 79 [1942].

Mit dem Hinweis auf die Vernachlässigung der anorganischen und analytischen Chemie stand WALLACH nicht allein da. Auch EMIL FISCHER hatte auf die Bedeutung von deren Förderung aufmerksam gemacht, und zwar direkt in Besprechungen mit dem preußischen Kultusministerium, dessen Ohr er besaß. Wohl hauptsächlich daraufhin hatte die preußische Regierung im Jahre 1901 der Universität Göttingen ein Ordinariat für anorganische Chemie mit eigenem Institut angeboten. Es war dabei an eine Professur gedacht, die bei vollständiger Selbständigkeit fortgeschrittenen Studierenden die Möglichkeit zur Fortbildung in spezieller anorganischer Chemie bieten und auf dem gleichen Gebiete Forschungsarbeit leisten sollte, unbeschwert von dem Kleinkram des anorganischen Anfängerunterrichts und von Prüfungsverpflichtungen. Die Wahl war auf Göttingen gefallen, weil diese Universität als einzige in Preußen außer Berlin der Sitz einer Gesellschaft der Wissenschaften war, an die sich die Professur in ähnlicher Weise anlehnen konnte wie in Berlin die 1896 geschaffene Professur VAN'T HOFFS an die Preußische Akademie. Die Raumfrage machte keine Schwierigkeiten, weil durch den Neubau des Klinikviertels an der Goblestraße in unmittelbarer Nähe des Chemischen Instituts die Frauenklinik mit der Direktorwohnung frei geworden war, von der wenigstens ein Teil der Räume zur Verfügung gestellt werden konnte. Die philosophische Fakultät begrüßte eine solche Möglichkeit der Erweiterung ihres Lehr- und Forschungsbetriebes; die zuständigen Fachvertreter WALLACH und NERNST waren sich darin einig, welche Aufgaben dem neuen Institut zufallen und wie es gestaltet werden sollte. Nach der Berufung von VAN'T HOFF nach Berlin war es der erste Versuch zur Schaffung einer Art Forschungsinstitut für einen besonders zu fördernden Zweig der Naturwissenschaft. In der Berufungsfrage hatte man aber, anders als in Berlin, keine glückliche Hand. CLEMENS WINKLER⁵⁷⁾ in Freiberg wurde zuerst befragt. Ungeachtet seiner hervorragenden Leistungen und reichen Erfahrungen auf analytischem und anorganischem Gebiete hätte er mit seinen 63 Jahren nicht mehr die Kraft gehabt, ein neuartiges Institut zu organisieren und mit Leben zu erfüllen; er erkannte dies und lehnte ab. Wenige Jahre später starb er. Darauf griff man nach den Sternen: WILLIAM RAMSAY, Entdecker der Edelgase in England und THEODOR WILLIAM RICHARDS⁵⁸⁾, berühmt durch seine exakten Atomgewichtsbestimmungen in Amerika. Beide lehnten, wie eigentlich zu erwarten war, ab. Die Angelegenheit, die schon vorher Staub aufgewirbelt hatte, zog daher weitere Kreise. Sowohl die Schaffung der neuen Professur wie die Wahl Göttingens für sie wurden scharf kritisiert⁵⁹⁾. Die Professur wurde als minderwertig hingestellt; von einer Seite wurde die Trennung des gesamten anorganischen vom organischen Unterricht gefordert, wobei einer der Kritiker allerdings die Verdienste gerade des WALLACHschen Instituts in anorganischer Lehre und Forschung (s. S. XXXIV/XV) nicht hatte verschweigen können. Als Vertreter der Chemie fühlte sich WALLACH verpflichtet, zu den offenen und versteckten Angriffen und Mißdeutungen, die teilweise einer Agitation gleich kamen, Stellung zu nehmen. Sein Aufsatz: „Über den Universitätsunterricht in der Chemie und das neu begründete Ordinariat für anorganische Chemie“ (197) gibt nicht allein die bei der beabsichtigten Gründung des neuen Instituts leitenden und in die Zukunft weisenden Gedanken wieder. In seinem größeren

⁵⁷⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 4491 [1906].

⁵⁸⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 61 A, 70 [1928].

⁵⁹⁾ Chemiker-Ztg. 25, 947, 1023 [1901] (Anonymus).

Teil läßt sie, noch deutlicher als die Kaisergeburtstagsrede des Jahres 1899, erkennen, wie WALLACH den Unterricht an einem chemischen Universitätsinstitut aufgefaßt wissen wollte, und welche Anforderungen an dessen Leiter zu stellen seien, verpflichtende Forderungen, denen er selbst mit größter Gewissenhaftigkeit nachgekommen ist:

„Was die specielle *wissenschaftliche Arbeitsrichtung* betrifft, so wird allerdings ein Jeder sich gewöhnlich auf bestimmten Gebieten betätigen; was aber den *Unterricht* betrifft, so sollte jeder Universitätsdocent befähigt sein, beide Teile der Chemie zu vertreten. Ein „Organiker“, der nicht die anorganische Chemie [gemeint ist die Anfängervorlesung] sachgemäß vortragen könnte, ist kein durchgebildeter, wissenschaftlicher Chemiker, und man sollte ihm überhaupt keinen Lehrstuhl an der Universität anvertrauen“.

Erst im Jahre 1903 konnte der den Intentionen WALLACHS entsprechende Plan der Regierung, für den er sich aus innerer Überzeugung so mit Vehemenz einsetzte, durch die Berufung GUSTAV TAMMANN⁶⁰⁾ verwirklicht werden. Diese kraftvolle und originelle Persönlichkeit, die mit geringen experimentellen Mitteln Bedeutendes zu leisten verstand, trat zu dem so ganz anders gearteten WALLACH bald in ein dauerndes freundschaftliches Verhältnis. TAMMANN behielt die Professur bis 1907, in welchem Jahre er das physikalisch-chemische Institut in der Bürgerstraße übernahm, das nach dem Fortgang von NERNST nach Berlin 1905 dessen Nachfolger FRIEDRICH DOLEZALEK⁶¹⁾, der nach Charlottenburg berufen wurde, nur kurze Zeit geleitet hatte. Durch die Berufung von RICHARD ZSIGMONDY⁶²⁾ auf den freigewordenen anorganischen Lehrstuhl wurde das Institut für anorganische Chemie unter Beibehaltung seines Namens ein Institut für Kolloidchemie; in einem Teil der Räume nistete sich ALFRED COEHN als außerplanmäßiger Professor für Photochemie ein.

Ein weiteres chemisches Institut hatte sich FERDINAND FISCHER⁶³⁾ geschaffen, der Mitbegründer des Vereins Deutscher Chemiker (zuerst Deutsche Gesellschaft für angewandte Chemie) und der Zeitschrift für angewandte Chemie. Seit 1897 in Göttingen, leitete er ein Institut für chemische Technologie, was damals sonst keine Universität außer Berlin besaß. Freilich war es klein und ging nach seinem Tode wieder ein, ohne Spuren zu hinterlassen. Wie sich WALLACH zu ihm gestellt hat, ist heute nicht mehr zu ermitteln. Doch sorgte er dafür, daß eine technologische Unterrichtstradition gewahrt blieb; nach der Emeritierung von FISCHER ließ er an seinem Institut technologische Vorlesungen von Professor BORSCHKE halten, Exkursionen organisierte in vorbildlicher Weise Professor KÖTZ. — Von allen Zweigen der Chemie fristete allein die physiologische Chemie ein sehr bescheidenes Dasein im physiologischen Institut der medizinischen Fakultät.

Mit der Vielseitigkeit seiner Chemie stand Göttingen in Deutschland an der Spitze neben Berlin und Leipzig; München war zurückgefallen, weil „ADOLF VON BAEYER keine andern Götter neben sich dulden wollte“⁶⁴⁾. Da in der Göttinger Physik mit Errichtung des neuen physikalischen Instituts in der Bunsenstraße (1904) eine ähnliche

⁶⁰⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 72 A, 43 [1939]; 73 A, 25 [1940].

⁶¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 54 A, 21 [1921]. ⁶²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 63 A, 171 [1930].

⁶³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 49, 1833 [1916].

⁶⁴⁾ W. OSTWALD, Lebenslinien, Klasing & Co., Berlin 1926/27, 1932/33.

Entwicklung wie in der Chemie einsetzte (Institut für angewandte Mechanik (L. PRANDTL, 1904), Institut für Geophysik (E. WIECHERT, 1904), Institut für angewandte Elektrizitätslehre (H. TH. SIMON, 1905) war der Boden vorbereitet, auf dem dann in den zwanziger Jahren sich die Naturwissenschaften zu hoher Blüte entfalten konnten: Göttingen konnte sich eine Zeitlang rühmen, „vom Café Cron und Lanz aus auf der „Weender“ die Nobelpreisträger promenieren zu sehen“ — die Chemiker OTTO WALLACH (1910), RICHARD ZSIGMONDY (1926), ADOLF WINDAUS (1928) und den Physiker JAMES FRANCK (1925). Es ist WALLACH hoch anzurechnen, daß er als Vertreter der Chemie von Anfang an zu dieser Entwicklung seine Hand gereicht hat. Innerhalb seines eigenen Instituts hätten sich selbst bei größtem Verständnis des Chefs für fremde Arbeitsgebiete so eigenwillige Persönlichkeiten von Originalität und wissenschaftlichem Rang, wie es NERNST und TAMMANN waren, nicht in gleicher Weise ungehindert entfalten können, wie es in ihren eigenen Instituten geschehen ist, oder eine unheilvolle Aufsplitterung der zentralen Ausbildungsstätte wäre die Folge gewesen. So ließ man jedem seine Eigenart. Doch in seinem Institut behielt WALLACH, sich der hohen Verantwortung für die grundlegende allgemeine Ausbildung in der Chemie bewußt, die Zügel in der Hand, und man spürte in ihm den zielbewußten Lenker:

Ὅχι ἀγαθόν πολυκοιρανίη, εἰς κοίρανος ἔστω,
εἰς βασιλεὺς, ᾧ ἔδωκε Κρόνου υἱὸς ἀγκυλομήτου.

Die Aufgeschlossenheit WALLACHS für die Weiterentwicklung der Chemie konnte man aus seinem Unterricht nicht in vollem Umfange entnehmen. Sie zeigte sich erst im wissenschaftlichen Gespräch ganz. So war JULIUS MEYER, als ihm WALLACH zum Abschwanken zur anorganischen Chemie riet und er sich mit ihm darüber unterhielt, erstaunt, ihn über die Koordinationslehre WERNERS unterrichtet zu finden, die er in seiner Vorlesung nicht behandelte und von der auch der Abteilungsleiter KÖTZ leider nichts in den Unterricht mitbrachte. Die Thermodynamik, wie NERNST sie betrieb, blieb ihm, wie gesagt, freilich verschlossen; das abstrakte mathematische Denken, das unentbehrlich ist, um den 2. Hauptsatz wirklich auszuschöpfen, lag ihm nicht. Deshalb schwieg er fast immer zu den Vorträgen von NERNST in der Göttinger chemischen Gesellschaft, er, der sich sonst so lebhaft an den Diskussionen über die verschiedensten Themata beteiligte. Doch fanden Energieprinzip und natürlich auch die Theorie der elektrolytischen Dissoziation den ihnen gebührenden Platz in der großen Vorlesung. Massenwirkungsgesetz und Löslichkeitsprodukt wurden wenigstens kurz erläutert. Ausführlich brachte letztere KÖTZ in seiner pädagogisch vorzüglichen, einstündigen Vorlesung: „Prinzipien und Theorien analytischer und anorganischer Prozesse.“

WALLACH las die anorganische Experimentalchemie im Winter sechsstündig, die organische im Sommer fünfstündig von 9–10. Der vorgesehene Stoff wurde in wohlüberlegter Disposition stets bewältigt; es gab keinen „Metallgalopp“. So wurde das Eisen, als erstes der Schwermetalle gebracht, recht ausführlich behandelt. Die Reihenfolge der Elemente richtete sich also nicht streng nach dem periodischen System. In der organischen Chemie kamen am Schluß die Heterocyclen etwas kurz weg. Die Anlage der Vorlesung war auf die Naturwissenschaftler und Mediziner, welche weitaus die Mehrzahl der Hörer stellten, zugeschnitten; Schulkenntnisse wurden kaum

vorausgesetzt. Im Interesse der Chemiker ging sie in Einzelheiten über den für die „Nebenfächler“ notwendigen Stoff hinaus. Auch für denjenigen, welcher bereits Chemiekennnisse mitbrachte, war die Vorlesung mit ihren glänzenden, sorgfältig vorbereiteten Experimenten ein eindrucksvolles Erlebnis. Auch sie anzuhören war ein Genuß. Die zierliche Gestalt des Experimentators mit seinem frischen, von einem gestutzten, weißen Vollbart umrahmten Gesicht stand in schwarzem Gehrock hinter der Mitte des Experimentiertisches, diesen Platz nur verlassend, wenn die Experimente es erforderten. Nur wenige von diesen ließ er durch den Vorlesungsassistenten ausführen, nachdem er durch seine Verletzung der linken Hand in deren Gebrauch behindert war. WALLACH sprach mit heller, klarer Stimme, die auch dem Hörer in der hintersten Bank verständlich war. Der sachliche, nur selten durch einen Scherz gewürzte Vortrag wirkte außerordentlich lebendig.

Durch das Praktikum pflegte WALLACH regelmäßig, gewöhnlich am späteren Vormittag, zu gehen, so daß er im Verlaufe einer Woche alle Säle besuchte. Bald trat er zu diesem, bald zu jenem Studierenden, erfaßte mit scharfem Blick den Stand der Arbeit, stellte Fragen und gab nötigenfalls treffende Hinweise. Ein schlecht sitzendes Filter, ein rauschender Bunsenbrenner, ein nicht einreguliertes Wasserbad entging seinen Blicken nicht; es kam vor, daß er einem Anfänger zeigte, wie man ein Reagenzglas beim Erhitzen anfaßt. Er zeigte sich dabei von stets gleichbleibender Freundlichkeit. Nur sehr selten machte sich beim Bemerkten einer Ungeschicklichkeit oder bei mangelnden Kenntnissen sein Unmut in einem Zornesausbruche Luft. Weil er einmal einen Praktikanten, der nichts über Zinn wußte, obwohl er gerade damit arbeitete, laut abgekanzelt hatte, hieß ein solcher Ausbruch im Studentenmund „das Zinn-geschrei“. Nach ganz kurzer Zeit erschien dann aber WALLACH wieder als der ruhige, überlegene Gelehrte. Seiner Doktoranden nahm er sich mit besonderer Fürsorge an; er erzog sie zu sauberem Arbeiten, Ordnung auf dem Arbeitsplatz und zur Selbstkritik gegenüber den erhaltenen Resultaten. Allwöchentlich versammelte er sie zusammen mit den Mitarbeitern der übrigen Dozenten des Instituts zu einem Kolloquium, das unabhängig von den eigenen Arbeiten zum Kennenlernen der neuesten chemischen Literatur führte. Bei aller Liebenswürdigkeit war es nicht leicht, mit WALLACH in persönlichen Kontakt zu kommen, da dieser selbst bei den häufigen, eingehenden Besprechungen mit seinen Mitarbeitern einen gewissen Abstand zu wahren wußte.

Bei der aufopferungsvollen Lehrtätigkeit während des Semesters verausgabte sich WALLACH geistig wie körperlich stark. So waren ausgedehnte, ausschließlich der Erholung gewidmete Ferienreisen, die ihn im Frühjahr meist nach Süditalien, in den Sommerferien mehrmals in den Norden führten, wohlverdient und unentbehrlich. Kongresse hat er kaum besucht. Im übrigen dienten die Ferien der Sichtung der experimentellen Ergebnisse und der Abfassung der Veröffentlichungen. Nicht ohne Stolz konnte er auf über 100 Annalenarbeiten — im ganzen sind es 129 geworden —, durchweg längere Abhandlungen, auf dem Gebiete der Terpene und Campher hinweisen, welche er als Frucht der „Arbeit in klösterlicher Stille“ im Laufe von 25 Jahren herausgebracht hat. Das Jubiläum der 100. Arbeit wurde von seinen Schülern durch eine Feier und Überreichung einer umfangreichen Festschrift „Otto Wallach“ am 4. August 1909 festlich begangen, bei welcher er eine im Wortlaut erhaltene

Rede des Dankes an seine Mitarbeiter wie an das Institutspersonal hielt. Darüber hinaus brachte er bei dieser Gelegenheit seine Auffassung vom chemischen Unterricht zum Ausdruck, wobei er dessen individuelle Gestaltung mit Unterweisung am Arbeitsplatz, wie er es gewohnt war und von seinen Assistenten verlangte, in den Vordergrund stellte.

Bei seinen wissenschaftlichen Arbeiten so intensiv wie früher selbst Hand an das Experiment zu legen, erschwerte ihm damals schon seit Jahren ein Unfall. Am 10. Dezember 1895 explodierte in der Vorlesung bei einem an sich harmlosen Versuch, der Verbrennung von Selen in Sauerstoff, das mit diesem gefüllte Glasgasometer mit ungeheurer Gewalt. Wie sich später herausstellte, hatte sich der Vorlesungsassistent vom Diener ein Gasometer geben lassen, das vorher mit Acetylen gefüllt gewesen war; beide hatten die vor der Vorlesung an sie gerichtete Frage, ob der Sauerstoff auch rein sei, bejaht. Von den Studierenden, die den Hörsaal fluchtartig verließen, waren mehrere, aber alle nur leicht, verletzt worden. WALLACH allein brach blutüberströmt zusammen. Die einzige Hörerin des Auditoriums, die Studierende der Physik ELSE NAUMANN, machte sogleich auf den lebensgefährlichen Blutstrom aus der Temporalis aufmerksam; während der Studierende der Medizin LINDNER die Ader zugreift, versuchte sie zu verbinden. Aber erst nach dreiviertel Stunden war der Chirurg ROSEN-BACH zur Stelle, der die Ader sachgemäß abband. Daneben war im ersten Augenblick die von einem Glassplitter durchschlagene linke Ohrmuschel, die heftig blutete, für die gefährlichste Verletzung gehalten worden. Deswegen schenkte man den Verletzungen an der linken Hand zu wenig Beachtung, die später besonders schmerzhaft waren, zumal noch eine Infektion hinzukam. Ihre Heilung erforderte über ein Vierteljahr. Danach blieb die noch lange Zeit schmerzende Hand wegen der hinterbleibenden Sehnenverkürzung nur noch beschränkt brauchbar und konnte beim Experimentieren nur mehr Hilfestellung geben.

Dafür wirkten nun die Hände fleißiger, fast durchweg recht tüchtiger Mitarbeiter am Werke mit. Bereits das Jahr 1895 brachte ein Dutzend von ihnen zur Promotion; in den folgenden Jahren hielt sich die Zahl im Durchschnitt bei zehn. Im ganzen haben bei WALLACH in der Bonner und Göttinger Zeit 219 Doktoranden promoviert, davon 30 in Bonn und 5 nach seiner Emeritierung.

Eine ganze Anzahl von ihnen schlug später die Hochschullaufbahn ein. Außer den schon erwähnten Namen mögen noch genannt werden HANS HEINRICH SCHLUBACH (288, IV, 291, III), der später zu EMIL FISCHER ging, dort über Aminosäuren arbeitete und sich als Professor in Hamburg einen Namen durch seine Arbeiten über Kohlenhydrate und durch andere Forschungen gemacht hat; weiter ERNST SCHMITZ (231), der 1905 promovierte, sich später in Frankfurt habilitierte und viele Jahre den Lehrstuhl für Physiologische Chemie in Breslau inne hatte. ARTHUR BINZ⁶⁵⁾ (135), der, 1893 promoviert, erst nach langjähriger Tätigkeit in der Färbereipraxis an die Hochschule zurückfand, wurde als Vertreter der Chemie an der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin Schriftleiter der Zeitschrift für angewandte Chemie und Generalsekretär der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Von den Ausländern, die in größerer Zahl am Göttinger Institut arbeiteten, muß in erster Linie WALTER NORMAN HA-

⁶⁵⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 76 A, 63 [1943].

WORTH (280, 289 II, 296), der berühmte Zuckerchemiker und Nobelpreisträger von 1937 genannt werden, der, aus Manchester von W. H. PERKIN JUN. kommend (S. XLIV), bei WALLACH 1910 promovierte. Bald darauf kam FREDERICK CHALLENGER (283, 286 II), später Professor in Leeds, wo er unter anderem über wismut-organische Verbindungen und organische Schwefelverbindungen arbeitete. Besonders für Engländer besaß das Institut eine Anziehungskraft, aber es arbeiteten auch aus anderer Herren Länder dort; so haben die Entdecker des Tricyclens, ST. MOYCHO und F. ZIENKOWSKI aus dem polnischen Rußland 1905 bei WALLACH promoviert. JULIUS SALKIND, 1900 promoviert, wurde später Professor in Leningrad und durch vielseitige organische Arbeiten und als Verfasser von Lehrbüchern bekannt. In Amerika hat EDWARD KREMERS, als Pharmazeut von WALLACH von Bonn nach Göttingen mitgenommen und dort 1890 promoviert, in seiner späteren Stellung als Leiter der Pharmazieschule in Madison (Wisconsin) mit den in Deutschland empfangenen Anregungen die amerikanische Pharmazie wesentlich beeinflußt.

Die Resultate der Arbeiten von Doktoranden, Assistenten und auch immer noch von eigener Hand sind in an Zahl wie an Umfang reichen Annalen-Arbeiten, im ganzen 129 auf dem Terpenegebiet, niedergelegt; von 1918 ab gehörte WALLACH zu den Mitherausgebern der „Annalen“. Einzelergebnisse wurden oft in den Nachrichten der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften, der WALLACH seit 1890 angehörte, veröffentlicht; die kürzeren, früher so häufigen Mitteilungen in den „Berichten“ traten jetzt demgegenüber in den Hintergrund. Außer den Bestandteilen der ätherischen Öle wurden jetzt auch deren Stammsubstanzen, die Abkömmlinge des Cyclopentans und Cyclohexans, gelegentlich auch des Cycloheptans, mit ihren Synthesen und Reaktionen in den Kreis der Untersuchungen gezogen. Die Riechstoffindustrie zeigte schon früh Interesse für die Forschungen WALLACHS und hat sie durch Lieferung von oft kostbarem Ausgangsmaterial gefördert; Schüler WALLACHS nahm sie gerne auf. Außer der schon erwähnten Firma SACHSE & Co. in Leipzig, von der die schon im Jahre 1870 KEKULÉ übersandten Proben ätherischer Öle stammten, die WALLACH später untersuchte, waren es folgende: SCHIMMEL & Co. in Miltitz bei Leipzig mit ihrem früh verstorbenen Chef HERMANN FRITZSCHE und ihren Chemikern Dr. BERTRAM und Dr. GILDEMEISTER (97)⁶⁶⁾; HEINE & Co., wohin WALLACHS Schüler ALBERT HESSE (122 I, 134 III) zunächst gegangen war; MEHRLÄNDER & BERGMANN und DEPPE in Hamburg. Zur Firma DEPPE & SÖHNE ging 1907 ARNOLD BLUMANN (252), später in Australien tätig. Auch mit der AGFA, bei der WALLACH unter so wenig günstigen Umständen kurze Zeit tätig gewesen war, wurde durch deren Direktor, Dr. FRANZ OPPENHEIM (36, 65), die Verbindung aufrecht erhalten.

Zur Firma RIEDEL, Berlin-Britz, ging nach dreijähriger Assistententätigkeit und Mitarbeit an dem Werke „Terpene und Campher“ FRIEDRICH BOEDECKER (239, 242 III, 243, 251, 253, 255 II, 259, 262, 264 III, 269 II, 276 I); er gelangte dort auf Grund seiner Leistungen auf arzneimittelsynthetischem Gebiete in eine leitende Stellung. Wissenschaftlich ist er bekannt geworden durch die Darstellung ungesättigter Gallensäuren, von denen Apocholsäure und Desoxycholsäure wegen ihrer Bildung von Molekülverbindungen mit Fettsäuren auch theoretisch interessant sind.

⁶⁶⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 71 A, 164 (1938).

Ungeachtet der mit der Zeit immer ausgedehnter werdenden Beziehungen zur Industrie hat WALLACH niemals ein Patent genommen. Auch die einträgliche Gutachtertätigkeit bei Patentprozessen lehnte er ab, mit alleiniger Ausnahme des Iononprozesses, bei dem er sich dazu aber erst auf ein dringliches, persönliches Schreiben des Reichsgerichtspräsidenten entschloß. Einmal lagen ihm die Verklausalierungen, die zur Sicherung eines Patentanspruchs notwendig sind, nicht — sie waren ihm geradezu ein Ekel, wie er selbst einmal gesagt hat —, und sodann hatte er bei KEKULÉ, der öfters Gutachten bei Patentstreitigkeiten verfaßt hatte, gesehen, wieviel kostbare Zeit die Anfertigung eines gewissenhaften Gutachtens verschlingt. Ihm kam es allein auf sein wissenschaftliches Werk und die Aufgabe, der Tradition Göttingens in chemischer Forschung und Lehre gerecht zu werden, an, nicht auf die kommerzielle Ausnützung seiner Ergebnisse.

Nach den Pionierarbeiten WALLACHS in Bonn und den ersten Göttinger Jahren, deren Ergebnisse er in meisterhafter Form in dem Vortrag vor der Deutschen Gesellschaft im Jahre 1891 (110) zusammengefaßt hat, wurde man auf das Gebiet der Terpene und Campher als erfolgversprechendes Arbeitsgebiet aufmerksam. Schon 1893 gelangte JULIUS BREDT, wie WALLACH aus der Bonner Schule stammend, zur richtigen Formel des Camphers und damit zu einem Markstein in der Geschichte der Terpenchemie. Die Konkurrenz der Forscher, die nunmehr auf „seinem“ Gebiete tätig wurden — es mögen genannt werden: F. TIEMANN⁶⁷⁾, F. W. SEMMLER⁶⁸⁾, G. WAGNER⁶⁹⁾, O. ASCHAN⁷⁰⁾, G. KOMPPA⁷¹⁾, W. H. PERKIN JUN. — focht WALLACH nicht an, zumal sie sich in Arbeitsweise und -ziel doch mehr oder weniger von ihm entfernten. Doch war er sichtlich ungehalten, als ADOLF V. BAEYER, durch seine Arbeiten über die Konstitution des Benzols ermüdet, sich an den Düften der ätherischen Öle erfrischte und eine Blütenlese hielt, die WALLACH einige schöne Resultate geradezu vor der Nase wegschnappte.

Mit SEMMLER stand sich WALLACH allerdings nicht gut (s. den wissenschaftlichen Teil S. LXXXIX), doch beschränkte er sich im wesentlichen darauf, unter Vermeidung eines polemischen Tones experimentelle Irrtümer SEMMLERS zu berichtigen, so sehr es ihn auch ärgerte, wenn er dadurch gezwungen war, die Bearbeitung eigener Probleme deswegen vorübergehend zurückzustellen. Dagegen wurde er KONDAKOW in Dorpat gegenüber sehr deutlich (202), weniger, weil er ihm in seine Fenchon- und Carvon-Arbeiten hineingepfuscht hatte, sondern weil dieser einmal WALLACHS Ausführungen über Fenchone und Fenchylchloride, ihn mehrfach des Irrtums zeihend, in irreführender Weise wiedergegeben und interpretiert, und ferner bei den Arbeiten in der Carvonreihe sich als den überlegenen Experimentator aufgespielt hatte. So meinte WALLACH am Schluß seiner Ausführungen zu KONDAKOWS Vorschlag, die von WALLACH mit Schwefelsäure bewirkte Umwandlung von Dihydrocarvon in Tetrahydrocarveol mit Bromwasserstoffgas in Äther bei -20° durchzuführen, ironisch: „Oder sollte, ähnlich, wie die für den Versuch notwendige Temperatur von -20° , auch Bromwasserstoff in Dorpat viel billiger sein als anderwärts?“

⁶⁷⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 4403 [1901].

⁶⁸⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **64** A, 108 [1931].

⁶⁹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 4591 [1903].

⁷⁰⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **74** A, 189 [1941].

⁷¹⁾ Chem. Ber. **85**, I [1952].

Den Sechzigern sich nähernd, so wie er in dem im Jahre 1905 aufgenommenen Bilde festgehalten ist, fühlte WALLACH das Bedürfnis, in die große Mannigfaltigkeit seiner Ergebnisse eine systematische Ordnung zu bringen. So schuf er sein Werk „Terpene und Campher“, das im Jahre 1909 erschien und 1913–1914 in erheblich erweiterter Form neu aufgelegt werden mußte. Sein Erscheinen fiel zeitlich ungefähr zusammen mit der 100. Annalen-Arbeit und der damit verbundenen Feier am 4. August 1909. Da hierbei sein Werk, nicht er selbst, der äußere Anlaß war, entzog er sich einer solchen Veranstaltung nicht wie 2 Jahre vorher an seinem 60. Geburtstag. Seine Schüler lud er an diesem Augusttage zu einem besonders festlichen Teeabend in seine geschmackvoll ausgestattete Wohnung ein.

Unmittelbar vor der Feier, am 30. Juli, hatte die Universität Leipzig WALLACH zum Dr. med. h. c. ernannt. Sowohl über diese Anerkennung seiner wissenschaftlichen Leistung wie über die Feier hat er sich im Grunde genommen aufrichtig gefreut. Diese Freude wurde aber ernstlich getrübt durch den Tod seines nächsten Freundes in Göttingen, MAX RUNGE, Ende Juli. Die dadurch hervorgerufene Gemütsdepression erlangte die Oberhand; sie wurde verstärkt durch die geistige Erschöpfung, die auf die Abfassung seines Buches folgte. Die dadurch bedingte Minderung seiner wissenschaftlichen Aktivität fiel im Institut allgemein auf.

Da bot zwischendurch eine Einladung zur Eröffnungsfeier des neuen Laboratoriums von Sir HENRY ROSCOE in Manchester eine glückliche Ablenkung. Die eine Woche dauernde Reise zu Anfang Oktober hinterließ bleibende Eindrücke nicht nur wissenschaftlicher Art. Sie ließ nämlich Zeit genug, um in London einiges von den Kunstschätzen der National- und Porträtgalerie zu besichtigen. In Manchester wohnte WALLACH bei seinem engeren Fachkollegen WILLIAM HENRY PERKIN JUN. Dort lernte er dessen Assistenten WALTER NORMAN HAWORTH, den späteren berühmten Zuckerchemiker und Nobelpreisträger von 1937, kennen. Dieser kam bald darauf zu ihm nach Göttingen, wo er 1910 promovierte. Es ist bemerkenswert, daß sich wenig später ein anderer Schüler WALLACHS, HANS HEINRICH SCHLUBACH, der 1912 promovierte, von der Chemie der Terpene ab- und der Chemie der Kohlenhydrate zugewandt hat. Mit PERKIN war WALLACH durch die gemeinsame Arbeit über die Spaltung der Methylcyclohexylidenessigsäure in optische Antipoden (273), an der noch W. J. POPE beteiligt war, fachlich in engste Berührung gekommen. Sehr erfreulich war ferner der Gedankenaustausch mit Sir HENRY ROSCOE, der sich gerne seiner Heidelberger Studienzeit unter BUNSEN erinnerte, und die Bekanntschaft mit ERNEST RUTHERFORD. Anlässlich der Einweihungsfeier des Instituts wurde WALLACH feierlich zum Doctor of science promoviert und mit ihm drei Herren in anderen Fakultäten.

Nach den Osterferien 1910 war der Tiefpunkt überwunden. WALLACH erkannte die präparative Bedeutung der Methode der katalytischen Hydrierung mit kolloidem Palladium, die C. PAAL vor kurzem veröffentlicht hatte, für die Terpenchemie. Doppelbindungen, die sich bisher nicht hatten absättigen lassen, wie beispielsweise die Doppelbindung in der Isopropenylgruppe des Carvons, ließen sich nun glatt bei gewöhnlicher Temperatur hydrieren; andere ungesättigte Verbindungen, der Wasserstoffanlagerung bisher schon durch bekannte Reduktionsmittel zugänglich, aber nur mit Nebenreaktionen, konnten jetzt ohne solche quantitativ in gesättigte übergeführt

werden. Bald gab das muntere Geklapper einer großen Zahl von Schüttelenten Zeugnis von frischem Arbeitseifer; die nach der neuen Methode erhaltenen Verbindungen luden zu neuen Untersuchungen ein, die mit zahlreichen Mitarbeitern bis zum Kriegsbeginn 1914 durchgeführt wurden; der größte Teil von ihnen konnte noch in die 2. Auflage der „Terpene und Campher“ aufgenommen werden.

Das Jahr 1910 brachte für WALLACH noch allerhand Unruhe mit sich. Ende 1909 war er, für ihn ganz überraschend, zum Präsidenten der Deutschen Chemischen Gesellschaft gewählt worden. Eine solche Wahl bedeutete sonst im wesentlichen nur eine formale Ehrung, denn ein auswärtiger Präsident pflegte nur selten die Sitzungen der Gesellschaft in Berlin selbst zu leiten, überließ dies vielmehr einem in Berlin ansässigen Vizepräsidenten. WALLACH hielt es damit nicht anders; an seiner Stelle präsierte meist WICHELHAUS. In seinem Amtsjahr erwuchs aber dem Präsidenten eine zusätzliche, schwierige Aufgabe. Im Kreise der in Berlin ansässigen Chemiker war der Plan aufgetaucht, neben den Berichten eine neue Zeitschrift der Gesellschaft herauszugeben. Begründet wurde er außer durch wirtschaftliche Erwägungen mit dem Wunsch, neben den meist recht kurzen, größere Zusammenhänge oft nicht erkennen lassenden Publikationen in den „Berichten“ ein Publikationsorgan zu haben, welches die Ergebnisse eines Forschers in längeren Arbeiten bringen sollte. Liebigs Annalen erfüllten diese Aufgaben bereits; mit ihren Herausgebern waren Verhandlungen gepflogen worden, die aber zu keinem Ergebnis geführt hatten. Eine neue Zeitschrift, getragen von dem Ansehen der Deutschen Chemischen Gesellschaft, hätte wahrscheinlich ihr Ende bedeutet. WALLACH, seit langem der Publicitis kleinerer Veröffentlichungen abhold, fühlte sich mit seinen über 100 großen Arbeiten in den Annalen diesen besonders verbunden. Es gelang ihm in einer langen, stürmischen Sitzung am 4. März 1910 zunächst, übereilte Beschlüsse durch Bildung einer Elferkommission zu verhindern und zu erreichen, daß sich die Mehrzahl der nicht in Berlin ansässigen Chemiker gegen den Plan stellte. Dieser wurde dann nach Anhören des Berichtes der Kommission am Ende des Jahres sang- und klanglos fallen gelassen⁷²⁾.

Im Spätherbst, Anfang November, also zu einer sehr ungünstigen Jahreszeit, wurde eine anstrengende Blitzreise nach England notwendig. Die Chemical Society of London wollte ihre ehemaligen Präsidenten, darunter Sir HENRY ROSCOE, den WALLACH im vergangenen Jahre kennen gelernt hatte, feiern. Als Ehrenmitglied der Gesellschaft, zu dem er 1908 gewählt worden war, konnte WALLACH die Teilnahme nicht ablehnen. Bei den Feierlichkeiten enttäuschte ihn CROOKES, der Entdecker des Thalliums und Erfinder der CROOKESSchen Röhre, durch seine Schweigsamkeit, während er sich auf der Rückreise mit ALBIN HALLER, der die Société chimique de France vertreten hatte, sehr anregend unterhalten konnte; dieser wurde bald darauf zum Ehrenmitglied der Deutschen Chemischen Gesellschaft gewählt. Die größte Überraschung brachte das letzte Stück der Rückfahrt von Hannover nach Göttingen: Aus einer in Hannover gekauften Zeitung erfuhr WALLACH, daß ihm der Nobelpreis für 1910 verliehen sei. Das Telegramm der Schwedischen Akademie fand er daheim vor.

Einen Monat später war die Preisverteilung in Stockholm; bis dahin mußte der Vortrag vor der Akademie ausgearbeitet sein. Ein unangenehmer Zwischenfall vermehrte

⁷²⁾ Siehe dazu Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 958 [1910] und 44, 155 [1911].

die Arbeitslast: In den letzten Novembertagen wurde das Platin des Instituts gestohlen, was viel Scherereien mit sich brachte. Erst nach längerer Zeit wurden die Diebe in Paris gefaßt.

Die Feierlichkeiten in Stockholm waren würde- und eindrucksvoll; die mit ihnen verbundenen Veranstaltungen dort und in Uppsala vermittelten angenehme Bekanntschaften. Von dem Nobelpreis stiftete WALLACH der Universität Göttingen 20000 Mark und ein Reisestipendium für begabte Schüler der Göttinger Oberrealschule und der Feinmechanikerschule.

Einen wenig erfreulichen Gegensatz zu der stilvollen Feier im Stockholmer Schloß bot die Feier der Preußischen Akademie der Wissenschaften zum 200. Geburtstag Friedrichs des Großen im Weißen Saal des Berliner Schlosses am 24. Januar 1912, an der WALLACH als korrespondierendes Mitglied der Akademie teilnahm. Die kalte Pracht der Umgebung wie die viele hohle Pose bei den Veranstaltungen stießen den fein empfindenen Ästhetiker mit dem schlichten, die Öffentlichkeit nach Möglichkeit meidenden Wesen ab.

Die Ehrungen häuften sich aber trotzdem, nachdem einmal der Bann gebrochen war. 1912 im April wurde WALLACH Ehrenmitglied der Belgischen Chemischen Gesellschaft in Brüssel, im Mai des Vereins Deutscher Chemiker auf dessen Tagung in Freiburg i. Br. Im Juli nahm er bei glühend heißem Wetter als Vertreter der Göttinger Gesellschaft der Wissenschaften, der er seit 1890 angehörte, an der 250-Jahrfeier Royal Society in London teil, zu der hervorragende Wissenschaftler aus aller Welt zusammengeströmt waren. Im November verlieh ihm dieselbe Gesellschaft die Davy-Medaille. Die Technische Hochschule Braunschweig ernannte ihn zum Dr. Ing. e. h., später die Universität Frankfurt noch zum Dr. phil. nat. h. c.

Das Jahr 1913 und das Sommersemester 1914 brachten dann ruhige Zeiten für rege wissenschaftliche Arbeit im Institut, allerdings wegen dessen Überfüllung auch viel Unterrichtslast. Bei einer solchen Belastung wurde die Bürde der Jahre fühlbar, wenn WALLACH auch weder in der Lebendigkeit seiner Vorlesung etwas davon erkennen ließ, noch sein Eifer im Praktikumsunterricht deswegen erlahmte. Dennoch traf er Vorbereitungen für sein Ausscheiden aus dem Amte, womit er gleichzeitig seine Dienstwohnung aufgeben mußte. Am 31. Juli 1914 war der Kaufvertrag eines eigenen Hauses, Herzberger Landstraße 28, unterzeichnet und das Gesuch der Entlassung aus dem Amte für den 1. Oktober 1915 vorbereitet. Der folgende Tag brachte die Kriegserklärung. Um nicht gewissermaßen fahnenflüchtig zu erscheinen, hielt WALLACH das Gesuch noch zurück. Doch veranlaßte ihn eine zweiwöchige Erkrankung im Oktober, seinen Wunsch, aus dem Amte auszuschcheiden, dem Kurator mündlich mitzuteilen; er betonte dabei aber ausdrücklich, auch länger im Amte zu bleiben, wenn sich wegen der Kriegsverhältnisse Schwierigkeiten bei seiner Nachfolge ergäben.

Das preußische Kultusministerium hatte es offensichtlich eiliger. Ohne das schriftliche Gesuch abzuwarten, forderte es auf eine vertrauliche Mitteilung des Kurators hin die Fakultät zu Vorschlägen für die Besetzung des Lehrstuhles auf, damit freilich WALLACH von der Gewissensnot, er habe sich in Kriegszeiten nicht genügend eingesetzt, befreiend. Die Nachfolge gestaltete sich nicht einfach. Dem 50-jährigen

JOHANNES THIELE⁷³⁾ in Straßburg bereitete der Ruf eine offensichtliche Freude, aber, der elsässische Hochschule gerade im Kriege sich verpflichtet fühlend und schon längere Zeit durch sein Herzleiden der Initiative beraubt, lehnte er umgehend ab. CARL DIETRICH HARRIES⁷⁴⁾, schon dadurch gekränkt, daß er den Ruf nicht als erster erhielt, sah sich zwar die Göttinger Verhältnisse an; als nun aber dazu noch seine Frau Hertha, geb. v. SIEMENS, über die einfache Dienstwohnung die Nase rümpfte, war der Fall rasch in negativem Sinne entschieden. Für RICHARD WILLSTÄTTER bot trotz der Mängel des alten Laboratoriums die Aussicht, in einer Kleinstadt ungestört arbeiten zu können, einen beachtlichen Reiz. Da er aber gleichzeitig den Ruf nach München als Nachfolger ADOLF v. BAEYERS erhielt, zog er — nicht ohne Bedenken — die größere Aufgabe vor, die er als für sich verpflichtend ansah, nicht zum wenigsten mit Rücksicht auf den Wunsch seines verehrten Lehrers BAEYER. Schließlich fiel die Wahl auf einen damals noch wenig bekannten Namen: ADOLF WINDAUS, damals Professor für medizinische Chemie an der Universität Innsbruck, einen Schüler von HEINRICH KILIANI, den viele Jahre vorher die Persönlichkeit EMIL FISCHERS, der ihn schätzte, für die Chemie gewonnen hatte. WINDAUS nahm den Ruf alsbald an, ohne eine sich ihm gleichfalls bietende Möglichkeit in Wien lange in Erwägung zu ziehen. Pünktlich am 1. Oktober 1915 übergab ihm WALLACH das auf's beste geordnete Institut. Göttingen brauchte die Wahl des Nachfolgers nicht zu bereuen und auch WALLACH nicht: Beide Forscher waren vornehme, Äußerlichkeiten abholde Naturen mit feinem seelischen Empfinden; sie lernten sich bald verstehen und schätzen. Der Nachruf von WINDAUS auf OTTO WALLACH in den Nachrichten der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen legt davon Zeugnis ab⁷⁵⁾.

Im Herbst 1914 waren 25 Jahre vergangen gewesen, seit WALLACH nach Göttingen gekommen war. Niemand gedachte dieses Jubiläums bei dem draußen tobenden Krieg. Professor KÖTZ war gleich zu Beginn des Krieges als Hauptmann der Landwehr einberufen worden; HEINRICH WIENHAUS, der sich gerade noch am 25. Juli mit einem öffentlichen Vortrag über Sprengstoffe habilitiert hatte, schleuderte als Artillerieoffizier seine Sprenggeschosse gegen den Feind. Sämtliche Assistenten standen im Felde. Unter ihnen hielt der Tod reiche Ernte: 6 von ihnen fielen im ersten Kriegsjahre. WALLACH, stets zum Pessimismus neigend war tief niedergedrückt. Besonders nahe ging ihm der Tod seines Vorlesungsassistenten FRITZ BULLE, den er auf der Tagung in Freiburg 1912 kennen gelernt und von Straßburg, wo er promoviert hatte, zur Habilitation nach Göttingen geholt hatte. Vom Wintersemester 1914/15 an wurde der ganze Institutsbetrieb mit Ausnahme des Praktikums der Mediziner und der Pharmazeuten in den organischen Saal verlegt, den WALLACH zusammen mit BORSCHKE unter Assistenz von MATHILDE GERHARDT (304, 310), der Braut des gefallenen FRITZ BULLE, betreute. Es kam vor, daß WALLACH eigenhändig quantitative Analysen ausgab. Es war ihm bei seiner stets gleichbleibenden Freundlichkeit nicht anzumerken, wie sehr ihn der traurige Ausgang seiner Amtstätigkeit bedrückte. Hoffnungsvoll begonnene Arbeiten von Mitarbeitern, die nicht aus dem Kriege zurückkehrten, blieben liegen; nach dem Kriege fanden sich in abgestellten Kisten zersetzte Präparate von Ses-

⁷³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 60 A, 75 [1927]. ⁷⁴⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 59 A, 123 [1926].

⁷⁵⁾ Nachrichten der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Geschäftliche Mitteilungen 1930/1931.

quiterpenderivaten, so vom Zingiberen. Sie ließen erkennen, daß WALLACH in dieses Gebiet, das er zu Beginn seiner Terpenarbeiten schon einmal betreten hatte, auf neuen Wegen hatte tiefer vorstoßen wollen. Dazu sollte es nun nicht mehr kommen, und es blieb LEOPOLD RUZICKA vorbehalten, ungestört mit zahlreichen Mitarbeitern in Utrecht und Zürich die Arbeiten über die Sesquiterpene aufzunehmen. Nur zwei Damen, Fräulein GROTE (309, 312, 315 I) und Fräulein WALTER (308), arbeiteten als Doktorandinnen während des Krieges bei WALLACH weiter; aus dem Kriege kamen noch drei Mitarbeiter, W. REGGELIN (316), M. STAUDACHER (311, 315 II) und FRITZ RIESENER (316) zurück, die ihre Arbeiten zu Ende führen konnten.

IM RUHESTAND IN GÖTTINGEN 1915–1931

Der Krieg war zu Ende. WALLACH hatte im Institut ein zwar nicht gerade geräumiges, aber gut ausgestattetes Laboratorium bezogen. Dieses wurde im Studentenmund ehrfurchtsvoll der Kristallpalast genannt, wegen WALLACHS Kunst, Substanzen zur Kristallisation zu bringen. Die in ihm herrschende Sauberkeit und Ordnung waren vorbildlich; er pflegte stets im Gehrock zu experimentieren. Noch einmal nahm er einen Doktoranden an, ALBERT WEISSENBORN (318, 319), den als begabten jungen Chemiker WINDAUS an ihn verwiesen hatte. Bald gelang diesem die Kristallisation des lange gesuchten Diosphenols vom Cyclohexanon (S. LXXIV). Nachher arbeitete WALLACH noch eine Zeitlang mit einem promovierten Chemiker, dann verzichtete er auf Mitarbeiter. Schmerzlich mußte er erkennen, daß, anders als in seiner Jugend, die Hand eines einzelnen nicht mehr ausreichte, ein wissenschaftliches Werk zu vollenden.

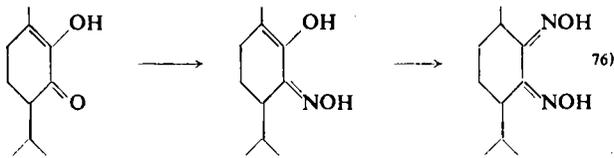
An den Sitzungen der Göttinger Chemischen Gesellschaft, die jeden Monat einmal, sonnabends, stattfanden, nahm WALLACH anfangs recht regelmäßig, später seltener teil, nicht ohne sich, oft mit Lebhaftigkeit, an der Diskussion zu beteiligen. Einmal wurde in einem Vortrag über ein neues Keton mit merkwürdigen physikalischen Eigenschaften berichtet. Der Vortragende war so unbedacht, eine Probe davon heruzureichen; er hatte nicht mit der feinen Nase WALLACHS gerechnet. Dieser fragte nur: „Haben Sie es über das Semicarbazon gereinigt?“ „Nein“. WALLACH nahm ein Tröpfchen auf den Handrücken der linken Hand, verrieb es mit der rechten und roch fraktioniert: „Gesättigter Kohlenwasserstoff, ungesättigter Kohlenwasserstoff, gesättigter Alkohol, ungesättigter Alkohol – und auch etwas Keton“.

Es ist kaum glaublich, daß in einem Streite, der sich über zwei Jahre, von 1922–1924, hinzog, das feine Geruchsvermögen WALLACHS ernstlich in Zweifel gezogen wurde. 1916 hatte ein Psychologe, HANS HENNING, ein vielbeachtetes Buch „Der Geruch“ veröffentlicht, das 1924 in zweiter Auflage erschien. Dieser hatte 6 Grundgerüche aufgestellt: würzig, blumig, fruchtig, harzig, brenzlich, faulig, die er in den 6 Ecken eines Prismas anordnete; Mischgerüche sollten durch die Lage von Punkten im Innern eindeutig wiedergegeben werden. Abgesehen von diesem heute als vollkommen abstrus anmutenden Versuch, Gerüche quantitativ nach additivem Gesetz festzulegen, hatte sich HENNING offensichtliche chemische Schnitzer geleistet, gegen die WALLACH zu Felde zu ziehen sich verpflichtet fühlte (317). Daraus erwuchs eine höchst unerfreuliche Polemik, in deren Verlauf HENNING WALLACH einer „senilen Anosmie“ zieh.

Hier mag im übrigen nur der Schlußsatz von WALLACHS Abhandlung zitiert werden: „Der Umstand, daß die Geruchsempfindung etwas sehr Subjektives ist und bleiben

wird, dürfte eine wissenschaftliche Erforschung dieses Gebietes auch weiterhin sehr erschweren. Für den Geruch kann man eben nicht, wie für Farben und Töne, Konstanten festlegen“.

Bei seinem letzten großen Vortrag, den der fast 77-jährige in der Chemischen Gesellschaft über Diosphenole hielt, klang doch ein wenig Stolz auf seine Experimentierkunst im Alter durch, als er über die Oximierung des Diosphenols vom Menthon, des Buccocamphers, sprach, der als besonders schwierig oximierbar galt: „SEMMLER hat mehrere Wochen, KONDAKOW mehrere Tage gebraucht; es geht aber in fast ebensoviel Minuten, wenn man die Bedingungen richtig wählt; je nach der Menge Kalilauge, die man nimmt, erhält man das Monoxim oder Dioxim, die man beide durch Einleiten von Kohlendioxyd ausfällen kann“:



In diesem Vortrag berichtete er auch über die Verwendung des analog zu erhaltenden Cyclohexandion-(1.2)-dioxims als Nickelreagens, das empfindlicher ist als Diacetyldioxim.

Es mag hier der Ort sein, einige Anekdoten aus WALLACHS späteren Jahren zu erzählen. Seinen scharfen experimentellen Blick zeigt folgende Begebenheit. Ein Mitarbeiter, bereits Doktor, hatte bei einem oxydativen Abbau durch langdauerndes Extrahieren der angesäuerten Oxydationsflüssigkeit mit Äther eine „neue“ Säure erhalten, die er mit Stolz WALLACH vorwies. Dieser, nach einem kurzen Blick auf die Kristalle, ohne erst nach deren Schmelzpunkt zu fragen: „Ein Uhrglas, bitte“ — „eine Spritzflasche, bitte“ — „Ammoniak, bitte“ — „einen Glasstab, bitte“ — „Calciumchlorid, bitte“ und, mit leichtem Kopfnicken: „Oxalsäure, Herr Doktor“. Dieser hatte daran nicht gedacht, weil in den Lehrbüchern steht: Oxalsäure ist in Äther unlöslich. Ein andermal täuschte er sich aber mit einer kurzen Beobachtung doch, wobei ihn gleichzeitig seine feine Nase im Stich ließ. Bei seinem Gang durchs anorganische Praktikum sah er, wie ein Student eine braune Flüssigkeit in einem Becherglas erwärmte. „Kolloidales Eisenhydroxyd, nicht wahr?“ „Jawohl, Herr Geheimrat.“ — Es war aber Kakao.

Nicht allein das Nachlassen der wissenschaftlichen Produktion im Alter, sondern die ganze Schwere der Nachkriegszeit lastete niederdrückend auf WALLACH. Besonders kränkend war für ihn, der die englische Wissenschaft schätzte und mit zahlreichen englischen Wissenschaftlern befreundet war, der Entzug der Ehrenmitgliedschaft der Chemical Society, der erst zehn Jahre nach Kriegsende wieder rückgängig gemacht wurde. Freilich, er durfte erleben, wie aller Nöte zum Trotz die Forschung im Göttinger Institut einen glänzenden Wiederaufstieg unter seinem Nachfolger WINDAUS erleben durfte, der auch die längst fällige Erweiterung des Laboratoriums durchführen konnte. Aber für sich selbst hatte er gehofft, im Ruhestande, von der Bürde der Institutsdirektion, nach der er sich nie zurückgesehnt hat, befreit, mit mehr Muße

⁷⁶⁾ Vgl. Liebigs Ann. Chem. 437, 170 [1924] (319).

als früher Reisen unternehmen zu können, auf denen er neue Länder, wie Griechenland und Spanien, mit ihren Kunstschätzen kennen lernen wollte. Aber dieser Wunsch blieb ihm versagt, wenn er auch noch ab und zu kleinere Reisen unternahm. Auf diesen hielt er es schon vor dem Verlust seines Vermögens durch die Inflation nicht mehr für zeitgemäß, zweiter oder gar erster Klasse zu fahren, sondern benutzte nur mehr die dritte.

Aber so knapp auch seine Mittel geworden waren, er blieb der gütige, hilfsbereite Mensch, der immer noch etwas von dem Seinen an Bedürftige gab, ja sogar dem einen oder dem anderen jungen Mitglied der reformierten Gemeinde eine Ferienholung ermöglichte. Treue und Anhänglichkeit hielt er ebenso dieser Gemeinde wie den Verwandten, in deren Kreis er Neffen und Nichten ein treuer Freund war und blieb. Nach außen drang hiervon fast nichts, weil er in seiner Bescheidenheit alles ihn persönlich Betreffende dem Fernerstehenden vollständig zu negieren schien. Lebhaftes Interesse nahm er auch nach seiner Emeritierung noch an der Entwicklung junger Kollegen, über die er öfters mit seinem Nachfolger sprach. Pünktlich erwiderte er jeden Besuch junger Dozenten, die über diese Höflichkeit, in der mehr als die Erfüllung einer Formalität steckte, staunten — es stand ein echtes menschliches Empfinden hinter der Geste eines Kavaliers alter Schule. Es war nicht leicht, ihm in der Höflichkeit zuvorzukommen; schon von weitem schwenkte er seinen Hut, den er mit der Rechten erst scharf weit abwinkelte und dann wieder aufsetzte, kaum daß man selbst zu einem Gruß ansetzen konnte.

In den letzten Jahren wurde es immer einsamer um ihn. Neben der Laboratoriumsarbeit füllten nun literarische Studien, die ihn in seiner Jugendzeit gefesselt hatten, seine Stunden. So studierte er unter anderem kritisch GOETHE'S Farbenlehre und erkannte mit scharfem Verstand den Grund, aus dem GOETHE NEWTON mißverstanden hat. Seinen geliebten Laboratoriumsbesuch gab er erst im 9. Lebensjahrzehnt auf; die Kräfte ließen nach. Immer wieder suchte er diese zu sammeln. So schreibt er noch am 24. Juni 1930 an seinen letzten Schüler WEISSENBORN resignierend: „Ich muß abwarten, ob ich im Winter meine Arbeiten wieder aufnehmen kann. Die Lust dazu nimmt ab, da man nicht verkennen kann, daß das Interesse an meinen früheren Arbeiten auch abnimmt . . . Es fängt der Technik an das Verständnis zu fehlen, daß die wissenschaftliche Arbeit, auch wenn sie momentan kein Geld bringt, die unentbehrliche Grundlage für jeden Fortschritt ist . . . Aber wir können die Zeiten nicht ändern, deren Interesse auf ganz andere Gebiete gerichtet ist“ . . . Aber, fortfahrend, kann er sich nicht versagen, eine neue Vorschrift für die Herstellung kristallinen Cyclohexanonoxims zu geben.

Es sollte nicht wieder zur Aufnahme der Arbeit kommen. 1929 hatte WALLACH noch lebhaften Anteil an der Dozententagung in Göttingen genommen, 1930 bis in den Sommer hinein die Sitzungen der Göttinger Akademie besucht. Im September desselben Jahres erlitt er einen Schlaganfall; obwohl er sich langsam davon zu erholen schien, bedurfte er seitdem eines Wärters. Auch eine Enkelin seines Lehrers HÜBNER nahm sich seiner in dieser Zeit an. Doch am 26. Februar 1931 führte ein zweiter Anfall zu einem raschen Ende. Bei seiner Beerdigung am 2. März sprach, seinem Wunsche entsprechend, nur der Pfarrer am Grabe die letzten segnenden Worte.

WISSENSCHAFTLICHER TEIL

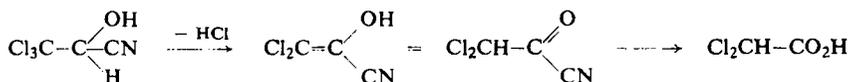
1. BIS 1884

In der ersten Periode seiner wissenschaftlichen Arbeit, die mit dem Jahre 1884 fast schlagartig abbricht und nur mit wenigen Veruchsreihen in die zweite hinüberreicht, greift WALLACH eine Fülle von meist ziemlich eng umgrenzten Problemen der organischen Strukturchemie an. Sie ergeben sich aus verschiedenartigen, interessant erscheinenden Einzelbeobachtungen und hängen daher unter sich gar nicht oder nur wenig zusammen. Dadurch wurde WALLACH ebenso die Kenntnis zahlreicher Stoffklassen vermittelt wie zur Anwendung mannigfaltigster Reaktionen veranlaßt, um die jeweils gestellte Aufgabe zu lösen. So schuf er sich eine breite Grundlage für sein zum Künstler- wie bis zum Virtuosenentum entwickeltes Experimentieren, das ihn später instand setzte, in geschickter Abwandlung von in den Grundzügen schon bekannten Reaktionen diese auf die oft recht empfindlichen Terpenverbindungen anzuwenden. Von vornherein verraten diese früheren Arbeiten scharfe Beobachtungsgabe und Gewissenhaftigkeit im Experimentieren; vor jeder Veröffentlichung pflegte er fast sämtliche Ergebnisse seiner Mitarbeiter zu überprüfen. Bei der Abfassung seiner Publikationen achtete er sehr auf vollkommenen Stil, der Weitschweifigkeiten vermeidet, die in der damaligen Zeit weit verbreitet waren. In der Kritik einer solchen stimmte er HERMANN KOLBE bei und sprach von ihm als dem „trefflichen HERMANN KOLBE“.

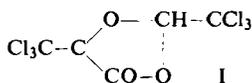
DER ANFANG. DIE VOM CHLORAL AUSGEHENDEN ARBEITEN

Die auf die Anregung von HANS HÜBNER angefertigte Dissertation (6, 7) beschäftigt sich mit den Bromtoluolen und den Toluidinen. Darin läßt allein schon die Auffindung des kristallinen *p*-Bromtoluols WALLACH als scharfen Beobachter erkennen. In den folgenden Arbeiten, bei WICHELHAUS und im Zusammenhang mit der kurzen Tätigkeit in der Industrie, findet sich ein zunächst recht unsicheres Tasten und Suchen nach experimentellen Fragestellungen. Dabei gelingt die Darstellung eines Dinitro- β -naphthols (8, 9), womit die Behauptung, β -Naphthol lasse sich nicht nitrieren, widerlegt wurde. Das reaktionsfähige Chloral, dessen technische Herstellung WALLACH zu überwachen hatte, regte dazu an, mannigfaltige Umsetzungen mit ihm durchzuführen. Von diesen beanspruchen die Reaktionen mit Aminen und Amiden (10, 15) sowie die Oxydation zu Trichloressigsäure (11) durch salpetrige Säure kein besonderes Interesse. Zu einer umfassenderen Untersuchung regte dagegen die Beobachtung an, daß aus *Chloralhydrat* mit Kaliumcyanid oder auch Kaliumferrocyanid in wäßriger Lösung *Dichloressigsäure* (12) oder, wenn die Reaktion in Alkohol als Lösungsmittel durchgeführt wird, deren Ester entsteht. Diese Reaktion ließ sich auch mit dem Chloralcyanhydrin, das als Zwischenprodukt angesehen wurde, und Alkali durchführen; es konnte gezeigt werden, daß dabei die Blausäure (heute würden wir stattdessen sagen das Cyanion) nur die Rolle eines Katalysators spielt. Genau so gelangte WALLACH vom *Butylchloral*, das damals noch als *Crotonchloral* (13) angesprochen wurde, mit Kaliumcyanid zur *Monochloracrylsäure* (16). Im einzelnen ist der Verlauf dieser Reaktion, bei der gleichzeitig eine Oxydation und Reduktion stattfindet, erst

fast 40 Jahre später von A. KÖTZ in WALLACHS Göttinger Institut in einer ihm gewidmeten Arbeit¹⁾ aufgeklärt worden: Das Chloralcyanhydrin spaltet Chlorwasserstoff — richtiger noch dessen in alkalischer Lösung vorliegendes Anion, das Chlorion — ab, worauf das gebildete Cyanid der Dichloressigsäure sehr rasch hydrolysiert wird:



An diese, zur Habilitationsschrift ausgebaute Arbeit schloß sich auf dem Chloralgebiet die wesentlich schwierigere Aufklärung der Konstitution des *Chloralids* (27) an; sie läßt den angehenden Forscher erkennen. Das Chloralid war als schön kristallisierende Substanz aus dem Chloral durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure von STAEDLER bereits 1847 erhalten worden, der für es die Bruttoformel $\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_3\text{Cl}_6$ ermittelte. Diese, von mehreren Seiten angezweifelt, wurde später von KEKULÉ bestätigt, der bei der Beschäftigung mit dem Chloralid auch die Entstehung von Kohlenoxyd bei dessen Bildung beobachtete. Aber eine Aufklärung der Konstitution gelang ihm nicht; er konnte lediglich die von BAEYER vertretene Auffassung, es handle sich um eine Verbindung von 2 Moll. Chloral mit 1 Mol. Kohlenoxyd, als wenig sinnvoll hinstellen. Wegen seines eigenen Mißerfolges war KEKULÉ außerordentlich skeptisch, als WALLACH mit ihm über seine Absicht sprach, die Aufgabe der Konstitutionsaufklärung in Angriff zu nehmen. Diese Skepsis reizte aber WALLACH gerade,



Er reduzierte das Chloralid zur Dichloracrylsäure und spaltete es durch Kochen mit Alkohol, wobei „Chloralalkoholat“, d. i. das Diäthylacetal des Chlorals, und *Trichlormilchsäure* entstehen. Die daraufhin naheliegende Auffassung des Chloralids als Trichlormilchsäure-trichloräthylidenätherester (I) wurde durch die Synthese aus dieser Säure und Chloral bestätigt (30).

In jüngster Zeit ist eine Chloralidbildung in der Terpenchemie zu einem wertvollen Mittel für Konfigurationsbestimmungen von 2.6-Hydroxy-carbonsäuren des Bicycloheptantyps geworden: Aus räumlichen Gründen sind zu der dabei stattfindenden Esterbildung mit Chloral und konzentrierter Schwefelsäure nur solche befähigt, welche die beiden Gruppen in *endo*-Stellung tragen²⁾. Auf diese Weise ist zunächst für das Borneol, später für das α -Fenchol die *endo*-Konfiguration bewiesen worden, da sie in eindeutiger Beziehung zu ihren 6-Carbonsäuren stehen.

Untersuchungen über das analoge Bromalid und Äthylidenester von hydroxylierten Säuren schlossen sich an (39, 40). Die bei der Reduktion des Chloralids und seinen Analogon entstehenden chlorierten bzw. bromierten Acrylsäuren, die aus der Trichlormilchsäure stammen, wurden eingehender untersucht. Dabei entdeckte WALLACH das selbstentzündliche *Monochloracetylen*, als er die Dichloracrylsäure mit Bariumhydroxyd erhitzte (41, 44, 54).

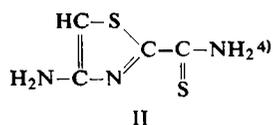
¹⁾ Festschrift OTTO WALLACH 1909, S. 496; J. prakt. Chem. [2] 88, 531 [1913].

²⁾ N. J. TOIVONEN, Acta chem. Scand. 3, 991, und zwar S. 997 [1949].

KLEINERE ARBEITEN AUS DEN SIEBZIGER JAHREN

Während der siebziger Jahre, in denen diese Arbeiten entstanden, arbeitete WALLACH in seiner Eigenschaft als Unterrichtsassistent mit mehreren fortgeschrittenen Praktikanten zusammen, ohne daß dies nach außen hin in Erscheinung getreten ist. Denn KEKULÉ wünschte nicht, daß der Name des Assistenten in einer Veröffentlichung genannt wurde. So ist verborgen geblieben, daß an den ersten Arbeiten von W. SPRING³⁾ über Thioschwefelsäure WALLACH namhaften Anteil gehabt hat.

Kleinere Arbeiten entstanden durch zufällige Beobachtungen. Eine solche war die Entdeckung der Bildung von Chrysean (17), einer dem Rubeanwasserstoff ($\text{H}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{S}$)₂ (109) verwandten Verbindung $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{S}_2$ (II), bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Kaliumcyanid (17, vgl. 109, 188³⁾). Begonnen wurde eine Untersuchung über Phosphaminsäureester (23); geplant und mit L. CLAISEN (24) 1875 in Angriff genommen war eine präparativ wichtige Untersuchungsreihe über die Oxydation stickstoffhaltiger organischer Verbindungen mit Permanganat.



Aliphatische, primäre Basen gaben dabei wie primäre Alkohole die entsprechenden Fettsäuren, sekundäre wie sekundäre Alkohole als Spaltprodukte zwei Moleküle Fettsäure — die Spaltung des Moleküls an der Stelle der NH-Gruppe entspricht der Kettenspaltung an Stelle der aus einem sekundären Alkohol entstehenden Carbonylgruppe, deren Kohlenstoffatom bei den Spaltprodukten der Basen natürlich abgerechnet werden muß. Diese Methodik benutzte alsbald WALLACHS Schüler R. LAIBLIN⁵⁾ zur Darstellung der Nicotinsäure. Dann blieb alles dieses liegen, als sich ein weites und erfolgreiches Arbeitsgebiet bei der systematischen Verfolgung des Verhaltens von Säureamiden gegen Phosphorpentachlorid auftrat.

ARBEITEN ÜBER AMID- UND IMIDCHLORIDE UND AMIDINE

(14, 19, 20, 23, 36, 42, 47–51, 56–58, 60, 63, 86)

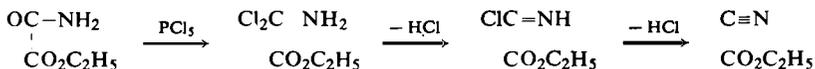
Säureamide geben mit Phosphorpentachlorid die meist recht unbeständigen, dafür aber sehr reaktionsfähigen Amidchloride, aus denen durch Chlorwasserstoffabspaltung Imidchloride (Chlorimine) entstehen. Von diesen aus gelangt man weiter durch Umsetzung mit Ammoniak oder Aminen zur Klasse der *Amidine* (26), die, von WALLACH entdeckt, von ihm mit diesem Namen belegt worden ist. Von den Amidinen der Oxalsäure aus lassen sich Abkömmlinge vom Imidazol, damals Glyoxalin genannt, erhalten, die deswegen als Chloroxaline bezeichnet wurden. Vom Oxamid abgeleitete Verbindungen boten sich deswegen zur Untersuchung an, weil die aus ihnen erhaltenen Amidchloride wesentlich beständiger sind als diejenigen aus einfachen Säureamiden, aus deren Existenz vielfach nur aus weiteren Umsetzungen geschlossen werden kann. So war das erste, gut charakterisierbare Amidchlorid, das erhalten wurde, das des Oxamidäthylesters, der, 1828 von BOULLAY und DUMAS entdeckt, damals kurz Oxamethan genannt wurde. Von ihm aus gelang WALLACH (33) durch zweimalige

³⁾ W. SPRING, Ber. deutsch. chem. Ges. 6, 1108 [1873]; 7, 1157 [1874].

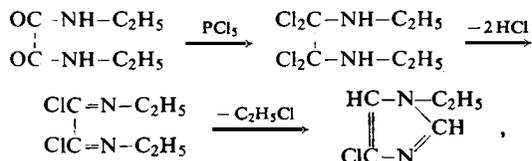
⁴⁾ G. HELLSING, Ber. deutsch. chem. Ges. 36, 3546 [1903].

⁵⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 2136 [1877].

Chlorwasserstoffabspaltung eine einfache Darstellung des Cyanameisensäureesters, durch dessen Reduktion leicht Glykokollester erhalten werden konnte:



Das *symm. Diäthylloxamid* lieferte in nachstehender, von WALLACH aufgeklärter Reaktionsfolge ein Chloroxalin:



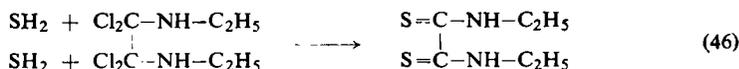
dessen Entchlorung zum „Oxaläthylin“ führte (33, 66).

Die entsprechende Methylverbindung erwies sich als identisch mit *N*-Methylimidazol, dessen von JAPP vermutete Konstitution um die gleiche Zeit durch EUGEN BAMBERGER⁶⁾ exakt bewiesen wurde. Untersuchungen über Imidazol, die bis in die Göttinger Zeit hineinreichten (127), schlossen sich an (64, 75).

Um den Verlauf der Reaktion im einzelnen aufzuklären und um den Einfluß der Substituenten auf die Chloroxalinbildung kennen zu lernen, wurde eine große Anzahl von Amiden untersucht. Bei dieser Gelegenheit wurde auch das *asymm. Diäthylloxamid* dargestellt; von dem zwecks seiner Gewinnung erstmalig erhaltenen Diäthylcarbaminsäurechlorid aus eröffnete sich ein bequemer Weg zum Tetraäthylharnstoff, der als pfefferminzähnlich riechende Flüssigkeit erhalten wurde. Die Reaktion des Oxalsäurediäthylesters mit substituierten Aminen (57) führte zur Auffindung substituiertes Oxaminsäureester („Oxamethane“), die A. W. HOFMANN bei seinem heute nur noch wenig bekannten Verfahren zur Trennung primärer, sekundärer und tertiärer Amine⁷⁾ übersehen hatte; sie konnten nun zur Reindarstellung solcher Amine dienen.

Einige weitere Resultate, die Umsetzung von Sulfonsäureamiden mit Phosphor-pentachlorid (21), und Nebenergebnisse, wie die Bestimmung des Chlors in Platinsalzen (59, 86) übergehend, sei nun auf Umsetzungen der Amid- und Imidchloride eingegangen.

Die zunächst untersuchte Reaktion der *Imidchloride* mit Ammoniak und Aminen führte zu einer ergiebigen Methode zur Gewinnung von *Amidinen* (26, 42), basischen Stoffen, die konstitutionell dem Imidazol verwandt sind und, wie BAMBERGER⁸⁾ später fand, bei geeigneter Substitution wie dieses Metallsalze bilden können. Die *Amidchloride* lieferten mit Schwefelwasserstoff die *Thiamide* (43, 45). Aus Oxamidchloriden wurden Abkömmlinge des Rubeanwasserstoffs, welcher selbst aus Schwefelwasserstoff und Cyan entsteht, erhalten, z. B.



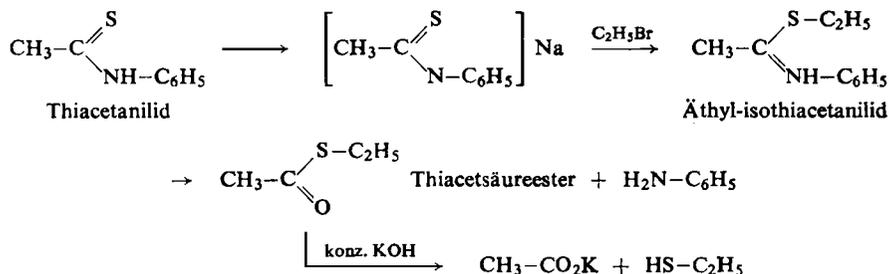
⁶⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 277 [1882].

⁷⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 8, 760 [1875].

⁸⁾ E. BAMBERGER und J. LORENZEN, Liebigs Ann. Chem. 273, 300 [1893].

Damit war eine Brücke zu der alten Chrysearbeit geschlagen. Viel später wurde gelegentlich in Fortführung dieser Untersuchungsreihe Rubeanwasserstoff mit Aldehyden und Piperidin umgesetzt⁹⁾ (1883).

Wichtiger war die Entdeckung der *Isothiamide* (1878) (43). Sie entstehen, wenn die aus den Thiamiden mit Natronlauge leicht erhältlichen Natriumsalze mit Alkylhalogeniden umgesetzt werden. In ihnen ist das Alkyl nicht an den Stickstoff, sondern an den Schwefel gebunden. Dies zeigt sich bei der Spaltung mit verdünnter Salzsäure, welche Thiosäureester liefern, die weiterhin mit Lauge Mercaptane abspalten, z. B.



Damit war der erste Hinweis auf eine Tautomerie der Thiamide gegeben, wie sie sich auch in den Umsetzungen des Thioharnstoffs zeigt, der oft als Isothioharnstoff reagiert. Entsprechend gibt WALLACH für den Rubeanwasserstoff die beiden möglichen tautomeren Formen $\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\underset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ und $\text{HN}=\underset{\text{SH}}{\parallel}{\text{C}}-\underset{\text{SH}}{\parallel}{\text{C}}=\text{NH}$ 10) (46).

Mit der Beobachtung, daß sich substituierte, tertiäre Imidazole bei höheren Temperaturen in isomere, sekundäre Basen umwandeln, schien WALLACH im Jahre 1883 die Fortführung dieser Untersuchungsreihe nicht mehr wesentlich neue Erkenntnisse zu versprechen, weshalb er später nur gelegentlich darauf zurückkam. In den Händen seines Schülers v. BRAUN¹¹⁾ sind 20 Jahre danach dem Gebiete der Amid- und Imidchloride andere interessante Seiten abgewonnen worden; es gelang, Umsetzungen aufzufinden, die einen planmäßigen Abbau von Aminen gestatteten und Einblick in die Haftfestigkeit der am Stickstoff sitzenden Gruppen zu gewinnen.

Das Arbeiten mit Phosphorpentachlorid war WALLACHS Gesundheit bei der von früher her schon bestehenden Neigung zu Katarren recht abträglich, zumal die Ventilation im Bonner Institut trotz sogenannter Abzüge recht schlecht war. Es hinterließ bei ihm, genau wie bei EMIL FISCHER, eine bleibende Überempfindlichkeit gegen Dämpfe dieses Reagens, selbst wenn sie durch den Geruch nicht mehr wahrnehmbar waren. Er mochte daher froh sein, als er diese Versuche als abgeschlossen ansehen konnte; freilich konnte er später bei seinen Terpenarbeiten den Chlorphosphor doch nicht ganz entbehren.

9) Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen, Math. phys. Kl. 1899, 215.

10) Ber. dtsh. chem. Ges. 12, 1065 [1879].

11) Z. B. Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 2915, 3583, 3588 [1904]; 38, 169, 956, 2336 [1905]; 55, 3165 [1922]; 56, 2165 [1923].

AZO- UND DIAZOVERBINDUNGEN
(52, 61, 62, 67–71, 78, 1854)

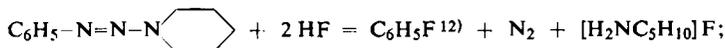
Im Jahre 1879 nahm WALLACH ein zweites größeres Arbeitsgebiet in Angriff, das ihn mit der damals allgemein interessierenden Farbstoffchemie in Berührung brachte, die Azo- und Diazoverbindungen. Doch nicht die technische Bedeutung dieser Verbindungen lockte ihn, vielmehr machte — sehr charakteristisch für WALLACHS Art, zu Problemstellungen zu gelangen — eine bescheidene Beobachtung, die Isomerisation von Azoxybenzol zu *p*-Hydroxy-azobenzol durch Schwefelsäure — den Anfang (52, 61). Daran schlossen sich nun ausgedehnte Versuche über die Gewinnung von *Dis- und Trisazoverbindungen* an; diese von WALLACH (62, 67) so benannten Verbindungsklassen, die auch heute noch ebenso heißen, sollten alsbald für die Farbstoffindustrie große Bedeutung erlangen. Nachdem zuerst die Kuppelung einer Diazoverbindung von Resorcin und Orcin (62, 70) mit mehreren Molen einer Diazoverbindung zu Farbstoffen festgestellt worden war — die AGFA hat damals ein auf diesem Wege hergestelltes „Resorcinbraun“ in den Handel gebracht — setzten systematische Versuche ein.

Als Verbindungen, welche eine mehrfache Diazotierung erlaubten und deswegen mit geeigneten Kuppelungskomponenten Disazoverbindungen liefern mußten, standen damals nur *m*-Diamine zur Verfügung. Der Kunstgriff ihrer *Monoacetylierung* (69, 71, 83) ermöglichte es, nur eine Aminogruppe zu diazotieren, dann zu kuppeln, und dann nach Entacetylierung die zweite Diazotierung mit Kuppelung folgen zu lassen, und so in gelenkter Reaktion zu einem Disazofarbstoff von gewünschter Konstitution zu gelangen.

Im Verlaufe dieser Arbeiten fiel eine interessante Beobachtung bei der Spaltung von *p*-Aminoazoverbindungen mit *konzentrierter Salzsäure* (78) an. *p*-Amino-azobenzol beispielsweise gibt dabei als Hauptprodukte *p*-Phenylendiamin und Trichlorhydrochinon, das über das in geringen Mengen gefaßte Trichlorchinon hinweg entsteht, und Anilin-hydrochlorid. Die Einwirkung des Chlorwasserstoffs erfolgt hier also nicht wie gewöhnlich im Sinne seiner Ionisierung, sondern im Sinne einer Aufspaltung in Wasserstoff- und Halogenatom, wie man es vom Jodwasserstoff bei vielen seiner Reaktionen kennt.

Bis zu den Indulinen, basischen phenylierten Phenazinfarbstoffen, die aus *p*-Aminoazoverbindungen und Hydrochloriden aromatischer Basen entstehen, erstreckten sich WALLACHS Untersuchungen auf dem Farbstoffgebiet. Doch wurde diese Richtung nicht weiter verfolgt, als von anderer Seite dieses aktuelle Gebiet intensiv bearbeitet wurde.

Ein Nebenergebnis von theoretischem Interesse war die überraschende Beständigkeit der aus den monoacetylierten Aminen erhaltenen Diazoverbindungen. WALLACH verstand es, sie präparativ nutzbar zu machen. Mit aliphatischen Aminen, wie auch mit Piperidin erhielt er daraus gemischte Diazoaminoverbindungen (sie wurden damals, und werden teilweise auch heute noch, Diazoamidoverbindungen genannt) (84, 1853). Von ihnen aus gelangte er weiter zu Halogenderivaten des Benzols, darunter auch fluorierten aromatischen Verbindungen. Konzentrierter Fluorwasserstoff spaltet nämlich das Molekül einer Diazoaminoverbindung, z. B. des Diazopiperidins, recht glatt mit 50% Ausbeute (93) im Sinne der Gleichung:



daneben entstehen Phenol und Diphenyläther (85, 184⁴). Die Untersuchungen über diese Reaktion und die Eigenschaften der aromatischen Fluorverbindungen reichen teilweise bis in die Zeit der Terpenarbeiten hinein¹³).

KLEINERE ARBEITEN DER ACHTZIGER UND NEUNZIGER JAHRE

Von gelegentlich gemachten Beobachtungen, die nur zum Teil weiter verfolgt wurden, seien nur wenige erwähnt.

Als Unikum unter den Arbeiten WALLACHS, der sich sonst nie mit den Kohlenhydraten beschäftigt hat, steht die Isolierung des Polysaccharids *Irisin* (83 a, 92) aus *Iris Pseud-Acorus* da. Dieses aus Fructoseeinheiten aufgebaute Polysaccharid hat sehr viel später WALLACHS Schüler H. H. SCHLUBACH im Zusammenhang mit seinen anderen Arbeiten über Kohlenhydrate näher erforscht.

Einen präparativen Fortschritt bei der Durchführung von Kondensationsreaktionen stellte die Einführung von Kaliumhydrogensulfat als Kondensationsmittel anstelle von Schwefelsäure oder Zinkchlorid dar, die nicht überall, so z. B. nicht bei der Kondensation von Nitroverbindungen, verwendbar sind. Statt des Acetaldehyds als Kondensationskomponente ließ sich manchmal mit Vorteil Milchsäure verwenden, die durch Decarboxylierung bei gleichzeitiger Oxydation als Acetaldehyd in statu nascendi reagiert. So ließ sich beispielsweise Chinaldin, dessen Siedepunkt dabei richtig gestellt wurde, in einer Variante der Synthese nach DOEBNER-V. MILLER in guter Ausbeute aus Anilin, Nitrobenzol und Milchsäure erhalten (71, 76, 77).

Die Untersuchungen über die Kondensationsprodukte des Piperonals sowie über Nitrosite und Nitrosate (90, 98, 108) stehen mit ihren Zielen wie auch zeitlich bereits im Zusammenhang mit den Terpenarbeiten der zweiten Periode. Bei den ersteren wurde WALLACH (153²) auf die Bedeutung des Einflusses einer C=C-Doppelbindung auf die Farbe aufmerksam, was ihn weiter noch 1896 zum Studium des Absorptionsvermögens ungesättigter Ketone im Ultraviolett geführt hat (165, VI). Letztere gipfelten in der Aufklärung der Konstitution des Amylennitrosats (108). Deren Kenntnis wurde für das Verständnis des Verhaltens entsprechender Derivate von Terpenen bedeutungsvoll.

2. TERPENE UND CAMPHER SEIT 1884

ZUM ARBEITSPLAN

Bald nach dem Beginn der Arbeiten auf seinem neuen Forschungsgebiet hat WALLACH ein klares Programm für seine Untersuchungen entworfen¹⁴):

1. „Es müssen für alle voneinander verschiedenen Terpene so scharfe und bestimmte *Merkmale der Eigenschaften* festgestellt werden, daß ein Erkennen und eine Unterscheidung der chemischen Individuen möglich wird.“

¹²) Fluorbenzol war vorher nur von E. PATERNÒ und OLIVERI auf umständlichem Wege erhalten worden (Gazz. chim. Ital. 12, 85 [1882]; 13, 533 [1883]).

¹³) Siehe dazu außer Liebigs Ann. Chem. 243, 240 [1888] (93), noch Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1899, 130 (185⁴).

¹⁴) Mitgeteilt im Vortrag vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 23. Februar 1891 (110).

2. „Es müssen auf der Grundlage einer genauen Charakterisierung das *Verhalten* und die *gegenseitigen Beziehungen* der einzelnen Kohlenwasserstoffe, namentlich mit Rücksicht auf ihre Eigenschaften ineinander überzugehen, ermittelt werden.“

3. „Es soll endlich auf Grund so vorbereiteter Untersuchungen die Erforschung der *Konstitution* und die Synthese in Angriff genommen werden.“

WALLACH stellt also bewußt die Strukturaufklärung zunächst zurück, greift also nicht die eine oder die andere Verbindung heraus, um sich in ihr Strukturproblem zu verbeißen; er strebt von vornherein die Schaffung einer breiten, gesicherten Erfahrungsgrundlage über die bearbeitete Stoffklasse an, um erst später je nach Bedarf auf das Problem der Struktur bei denjenigen Verbindungen einzugehen, welche ihm für die allgemeinen Zusammenhänge am wichtigsten zu sein scheinen.

Genau entgegengesetzt scheint der Weg, der von WALLACHS Nachfolger in Göttingen, ADOLF WINDAUS, 15 Jahre später bei der Erforschung der Sterine beschritten worden ist und ihn zum Erfolg geführt hat. Bei den Sterinen, durch Schmelzpunkt und optische Drehung von vornherein meist gut charakterisierten Stoffen, konnten bei ihrem komplizierten Bau gegenseitige Beziehungen zu andern Stoffklassen erfolgreich erst bei ungefährem Kenntnis der Struktur ermittelt werden. Hier bot sich daher als erste Aufgabe die Aufklärung der Struktur an einem Vertreter an, als welcher das leicht zugängliche und gleichzeitig physiologisch als bedeutungsvoll erkannte Cholesterin geeignet erschien. Erst 20 Jahre nach Beginn der Cholesterinarbeiten konnte der vermutete Zusammenhang mit den Gallensäuren vollkommen sichergestellt werden, nachdem für beide Stoffklassen wesentliche Züge der Struktur erkannt waren. Dann hat es immerhin noch weitere 10 Jahre und mehr gedauert, bis nach Erkennung der Beziehung der Sterine zum Vitamin D die Umwandlungen von Sterinen ineinander in ihrer vollen Bedeutung erkannt und der Steroidcharakter anderer Naturstoffe festgestellt worden war.

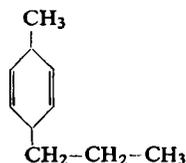
Man darf nun aber deswegen dem Plan WALLACHS, ihn vom Standpunkt des Strukturchemikers aus beurteilend, nicht etwa Mangel an Tiefe vorwerfen und damit mit den Maßstäben messen, die man später bei der Erforschung einer bestimmten Klasse von Naturstoffen gelegt hat und auch heute noch anzulegen pflegt. Es zeigt sich vielmehr, daß, vom Standpunkt des Forschers aus gesehen, seine Grundeinstellung genau die gleiche war, wie die von WINDAUS. Auch dieser interessierte sich letzten Endes nicht für den Bau irgend einer chemischen Verbindung, sondern für die großen stofflichen Zusammenhänge in der Natur. Nur mußten, dem jeweiligen Stand der Forschung entsprechend, die Frage nach Zusammenhängen von beiden Forschern in verschiedener Weise angepackt werden. Ein volles Verständnis für WALLACHS Vorgehen läßt sich nur gewinnen, wenn man sich den Stand der Kenntnisse auf dem Terpengebiet zu Beginn seiner Arbeiten im Jahre 1884 vergegenwärtigt.

Man unterschied bei den ätherischen Ölen flüssige Bestandteile, Terpene genannt, wenn es sich dabei um Kohlenwasserstoffe handelte, und feste, als „Campher“ nach dem am längsten bekannten Vertreter bezeichnet, zu denen außer Campher beispielsweise auch das Borneol und das Bornylchlorid, der schon 1802 aus Pinen mit Chlorwasserstoff bereitete „künstliche Campher“, gerechnet wurden. Eine Verwandtschaft zwischen beiden Verbindungsklassen, die auf Grund ihres gemeinsamen Vorkommens

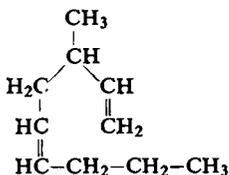
in ätherischen Ölen frühzeitig vermutet wurde, wurde im Laufe der Zeit auch durch eine Reihe chemischer Umwandlungen bewiesen. So war der heute Camphen genannte Terpenkohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ in unreinem Zustande bereits 1831 aus dem „künstlichen Campher“ erhalten, und besonders durch die Untersuchungen von MARCELIN BERTHELOT um 1858 eindeutig mit dem natürlichen Campher verknüpft worden. Aber solcher Verknüpfungen gab es sonst wenige. Die Umwandlungen wurden meistens mit Hilfe energischer Reaktionen bewerkstelligt. Die von verschiedenen Terpenen aus bewirkten Übergänge zum *p*-Cymol oder zur „Tere“phthalsäure – aus Campher wurde schon 1838 von DUMAS und PÉLIGOT mit Phosphorpentoxyd das *p*-Cymol, damals „Camphen“ genannt, erhalten, und die Terephthalsäure aus Terpentinöl von CAILLOT – führten deshalb nicht weiter zur Erkenntnis von Zusammenhängen, selbst dann nicht, als Cymol noch auf verschiedenen anderen Wegen erhalten worden war, zumal es noch in den 70er Jahren für *p*-Methyl-*n*-propylbenzol gehalten wurde.

Ein besonderer Nachteil war der Mangel an Kenntnis über die Einheitlichkeit der aus den verschiedenen Ölen herausdestillierten flüssigen Bestandteile, zumal der Kohlenwasserstoffe. Es fehlte an Merkmalen der Charakterisierung auf chemischem wie auf physikalischem Wege. So geisterte in der Literatur eine Vielzahl von Terpenen $C_{10}H_{16}$ herum, die meist nach den ätherischen Ölen, aus denen sie in mehr oder weniger reinem Zustande erhalten worden waren, benannt wurden.

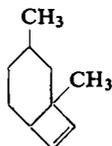
Eine für die Charakterisierung ungesättigter Kohlenwasserstoff wichtige Reaktion, die Anlagerung von gasförmigem Nitrosylchlorid an Doppelbindungen, welche häufig zu kristallinen Verbindungen führte, entdeckte 1875 W. A. TILDEN. Aber dieser Forscher vermochte sie weder präparativ noch für die Erkenntnis von Zusammenhängen auszubauen. Immerhin gelangte er zu einer ersten Klassifikation der Terpene¹⁵⁾: „turpentine“, Sdp. 155–165°; „citrenes“, Sdp. 170–180°; „sylvestren“. In den ersten beiden Klassen erkennen wir heute die bicyclischen und die monocyclischen Terpene wieder. Nun war aber TILDEN hinsichtlich der Struktur der Terpenkohlenwasserstoffe in dem verhängnisvollen Irrtum befangen, daß diese sämtlich aliphatischer Natur seien, während in Wirklichkeit dies nur für einen Teil von ihnen zutrifft. Aus diesem Grunde war die von ihm aufgestellte Strukturformel (IV) für das besonders weit verbreitete Pinen völlig abwegig und hat, als rein spekulative Formel, der Forschung keinerlei Richtlinien geben können. Es ist erstaunlich, daß gleichzeitig ein anderer Forscher, H. E. ARMSTRONG¹⁶⁾, eine, experimentell freilich wenig begründete, Formel (V) für das Pinen aufgestellt hat; sowohl ihr bicyclisches System wie der in



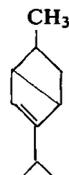
III. Oppenheim, 1872



IV. Tilden, 1878



V. Armstrong, 1878



VI. Wallach, 1887

ihr enthaltene Vierring läßt sinnvoll konstruktives strukturchemisches Denken erkennen. WALLACH griff die Idee des Vierrings in einer Formel mit zwei kondensierten

¹⁵⁾ J. chem. Soc. [London] 28, 514 [1875]. ¹⁶⁾ J. chem. Soc. [London] 31, 152, 1698 [1878].

Vierringen, d. i. ein Sechsring mit einer „Diagonalbindung“ (VI) als Arbeitshypothese auf (88); er änderte in ihr später (110) die Lage der Doppelbindung ab. KEKULÉ¹⁰⁾ dagegen bevorzugte damals die von A. OPPENHEIM¹⁷⁾ aufgestellte monocyclische Formel eines Dihydrocymols (III).

Bei dem damaligen Stande der Wissenschaft mußte ein Beweis solcher Formeln als ungewöhnlich schwierig erscheinen, zumal nicht unbekannt war, daß das Prinzip der möglichst geringen Strukturänderungen nicht immer gewahrt bleibt und Umlagerungen des Kohlenstoffgerüsts möglich sind. Der Bedeutung dieses Umstandes ist sich WALLACH bei seinen Untersuchungen stets bewußt geblieben und er hat daher seine Formeln zunächst immer nur als vorläufige angesehen. Von vornherein war aber, wie sein Arbeitsprogramm erkennen läßt, sein Sinn zunächst gar nicht auf Strukturformeln gerichtet.

CHARAKTERISIERUNG UND REINDARSTELLUNG DER TERPENE

Einwandfreie Charakterisierung und Reindarstellung der Terpenkohlenwasserstoffe war das erste Ziel. WALLACH suchte nach Reaktionen, die zu kristallisierten Derivaten führten, aus denen nach Möglichkeit die ungesättigten Kohlenwasserstoffe regeneriert werden konnten und die es weiter gestatteten, einzelne Terpenverbindungen genetisch miteinander zu verknüpfen. Eine wichtige Reaktion dieser Art war die von TILDEN entdeckte Anlagerung von Nitrosylchlorid an Doppelbindungen, die häufig, freilich nicht immer, zu kristallinen Nitrosochloriden führt. TILDEN hatte gasförmiges Nitrosylchlorid verwendet; WALLACH verbesserte das Verfahren dadurch, daß er es erst aus Amylnitrit, bald noch besser aus Äthylnitrit mit konzentrierter Salzsäure in alkoholischer oder essigsaurer Lösung erzeugte (95, 100, 103, 137). Dabei wurde der Verlauf der Reaktion und die Konstitution der Nitrosochloride, deren kristalline, weiße Formen A. v. BAEYER¹⁸⁾ als dimer erkannte¹⁹⁾, aufgeklärt. Zur Charakterisierung eigneten sich oft besser als die manchmal zersetzlichen Nitrosochloride selbst die aus ihnen mit Piperidin leicht erhältlichen Nitrolpiperidide, gelegentlich auch andere Nitrolamide (90, 91 u. a. m.). In Ergänzung zu den bereits ebenfalls von TILDEN mit N₂O₃ bereiteten kristallinen Nitrositen wurden mit N₂O₄ kristalline Nitrosate gewonnen; diese konnten entweder zu β -Nitroalkoholen hydrolysiert oder zu Salpetersäureestern oxydiert werden (98, 108, 217¹). Aus den Nitrosochloriden konnte man mit Methylat oder Natriumacetat und Eisessig (220, 258, 271, 275, 281) ungesättigte Oxime und Ketone erhalten.

Die schon längst bekannte Anlagerung von Brom, die bislang bei den Terpenkohlenwasserstoffgemischen fast durchweg zu öligen Produkten geführt hatte, wurde in WALLACHS Händen durch Anwendung geeigneter Lösungsmittel, wie Alkohol + Äther oder Eisessig, wenigstens für einige Kohlenwasserstoffe durch Isolierung kristalliner Di- und Tetrabromide, die sich von ölig bleibenden Bromiden abtrennen ließen, zu einer wichtigen Identifizierungsreaktion (81, 88). In Einzelfällen führte auch die Anlagerung von trockenem Chlorwasserstoff weiter, die beispielsweise beim Limonen

¹⁷⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 6, 439 [1873].

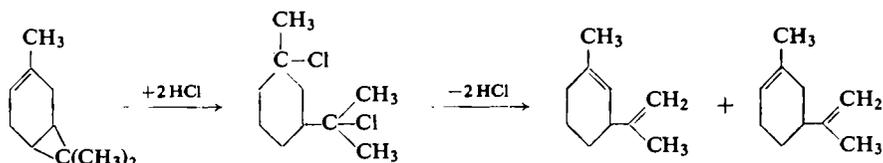
¹⁸⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 641, 650, 1586 [1895]; 29, 1078 [1896].

¹⁹⁾ WALLACHS Schüler AD. SIEVERTS stellte daraufhin 1898 fest, daß das weiße Nitrosochlorid des Pinens blaue Lösungen gibt. Liebigs Ann. Chem. 306, 279 [1898] (187 II; vgl. 217).

zu einem flüssigen Monohydrochlorid und zwei *cis-trans*-isomeren Dihydrochloriden führt, von denen die *trans*-Form kristallin ist (87, 88, 122 II).

Die besondere Bedeutung vieler dieser Additionen lag nun darin, daß aus den kristallinen Anlagerungsverbindungen eine Anzahl von Terpenen rein zurückzugewinnen waren, so das optisch aktive *Limonen* aus seinem kristallinen²⁰⁾ Tetrabromid durch Reduktion. Aus seinem inaktiven Dihydrochlorid wurde *Dipenten* erhalten, das 1888, als WALLACH zu dem weit verbreiteten *d*-Limonen hinzu das *l*-Limonen in den Nadeln von *Pinus silvestris* entdeckt hatte, von ihm als (*d* + *l*)-Limonen erkannt wurde (96, 100). Die hier beobachtete Racemisierung findet eine einfache Erklärung durch die symmetrische Struktur des Limonen-dihydrochlorids, die sich aus der heute bewiesenen, zuerst von G. WAGNER vorgeschlagenen Limonenformel ergibt. Zunächst war diese wegen der vom Limonen über das Nitrosochlorid zum Carvonoxim führenden Beziehung zum Carvon, das anfangs ziemlich allgemein für die Ketoform des Carvacrols gehalten wurde, keineswegs naheliegend.

Mit *Umlagerungen* mußte ebenso bei der Regenerierung von Terpenen wie bei den Überführungen von Terpenverbindungen ineinander gerechnet werden. So erklärt sich die anfängliche Zurückhaltung WALLACHS gegenüber so manchen Strukturformeln. Trotz dieser Vorsicht blieb ihm — und mit ihm jahrzehntelang anderen Forschern — verborgen, daß das von ihm über das kristallisierte Dihydrochlorid durch dessen Umsetzung mit Anilin, Dimethylanilin (82) oder Natriumacetat (88) in Eisessig aus schwedischem und russischem Terpentinöl isolierte Sylvestren — von ihm 1913 als nicht einheitlich erkannt (297) — kein natürlich vorkommendes Terpen ist. Es entsteht nämlich aus dem in den genannten Terpentinölen vorkommendem *d*- Δ^3 -Caren durch Sprengung des Dreirings bei der Anlagerung des zweiten Moleküls Chlorwasserstoff²¹⁾:



Beim *Pinen*, dem WALLACH wegen seines häufigen Vorkommens in Pinusarten diesen Namen gegeben hat, war von vornherein klar, daß bei der Anlagerung von trockenem Chlorwasserstoff das Kohlenstoffgerüst nicht unverändert bleibt, denn das „Pinenchlorhydrat“ liefert bei der Chlorwasserstoffabspaltung Camphen. WALLACH schloß sich 1899 nach dem Erscheinen der die Struktur klärenden Arbeit von G. WAGNER und BRÜCKNER²²⁾ der Auffassung dieser Forscher an, daß schon bei der Anlagerung von Chlorwasserstoff eine Isomerisierung zum Bornylchlorid = Pinenchlorhydrat erfolgt. Sein Bemühen, viel später, 1907, aus dem Methylnopinol mit Phosphorpentachlorid das wahre Pinen-hydrochlorid zu erhalten, führte nicht direkt zum Ziele, da

²⁰⁾ Dieses entsteht nur in feuchten Lösungsmitteln. In wasserfreien Lösungsmitteln entsteht durch Bromieren ein flüssiges Tetrabromid, aus dem Limonen nicht regeneriert werden kann.

²¹⁾ B. S. RAO und J. L. SIMONSEN, J. chem. Soc. [London] 127, 2494 [1925]; H. WIENHAUS und H. SCHMIDT, Schimmel-Berichte 1928, 101.

²²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 2302 [1899].

er hierbei in reinem Zustande nur Dipenten-dihydrochlorid fassen konnte²³⁾ (252). Dieses hatte er schon 1887 aus Pinen und feuchtem Chlorwasserstoff erhalten (88).

Ungeachtet der bei der Reaktion zwischen Pinen und Chlorwasserstoff auftretenden Schwierigkeiten gelang die Regenerierung reinen Pinens (100, 104 III, 232) doch schon 1889 durch Behandeln des Pinennitrosochlorids mit Anilin oder mit Natriumacetat in Eisessig. Auf diese Weise konnte allerdings nur inaktives Pinen erhalten werden. Hierbei findet aber keine Racemisierung natürlichen optisch aktiven Pinens statt, sondern es wird lediglich aus optisch nur partiell aktivem Pinen der Racematanteil herausgeholt, weil das *racem.* Pinennitrosochlorid viel schwerer löslich ist als die in Lösung bleibenden Antipoden, wie später E. GILDEMEISTER und H. KÖHLER²⁴⁾ haben zeigen können.

Die Charakterisierung der manchmal recht ähnlichen und oft genug auch leicht veränderlichen Terpenverbindungen auf chemischem Wege genügte WALLACH nicht. Mit aller Sorgfalt, fast immer selbst dabei Hand anlegend, hat WALLACH von den oft mit großer Mühe rein erhaltenen Substanzen von Anfang an die physikalischen Eigenschaften bestimmt: Optische Drehung, Siedepunkt, Dichte, Brechungsindex und Molrefraktion. Einer Kristallisation, wenn sie zu erreichen war, wurde stets besondere Aufmerksamkeit geschenkt. „Immer noch nicht fest? Ruhig stehen lassen“ war eine oft gehörte Redewendung, wenn er die sorgfältig destillierten Substanzen seiner Mitarbeiter in Augenschein nahm. Über die Schmelzpunkte optisch aktiver Verbindungen und ihrer Racemate bzw. racemischen Gemische kam so ein reichhaltiges Material zusammen. Mit der Geschichte der Siedepunkte alicyclischer Verbindungen und die Zuverlässigkeit der Siedepunktsbestimmungen befaßt sich WALLACHS letzte Annalen-Arbeit aus dem Jahre 1924 (321). Die letzte Reinigung nicht kristallisierender Stoffe wurde fast durchweg durch die schonende Destillation unter vermindertem Druck vorgenommen, die im Göttinger Institut eine alltägliche Operation war, während anderswo noch lange Zeit ein Praktikant angestaunt wurde, wenn er nach dem „Gattermann“ die Vakuumdestillation bei der Acetessigestersynthese aufbaute.

Außer zur Charakterisierung dienten WALLACH die physikalischen Konstanten zur Hilfe bei der Ermittlung von Konstitutionen, doch waren die diesbezüglichen Ableitungen im wesentlichen nur zur Bestätigung von Eigentümlichkeiten der Konstitution herangezogen, die auf eingehender Kenntnis der chemischen Reaktionen des betreffenden Stoffes beruhten. Niemals hat er sich bei der Aufstellung einer Strukturformel allein auf die physikalischen Eigenschaften gestützt, was bei der *Molekularrefraktion* der auf diesem Gebiete so verdiente J. W. BRÜHL²⁵⁾ mehrfach getan hat

²³⁾ Vgl. dazu W. HÜCKEL und E. GELCHSHEIMER, Liebigs Ann. Chem. **625**, 12 [1959].

²⁴⁾ Wallach-Festschrift, S. 432–435 [1909]. Die Darstellung der optischen Antipoden (Schmp. 81–81.5°; Racemat 103°) ist erst 1919 E. V. LYNN gelungen, als er als Lösungsmittel für die Erzeugung von NOCl aus Äthylnitrit die von WALLACH in anderen Fällen bereits verwendete alkoholische Salzsäure statt Eisessig-Salzsäure verwendete und gleichzeitig von hochaktivem Pinen ausging (J. Amer. chem. Soc. **41**, 361 [1919]).

²⁵⁾ BRÜHL hatte z. B. das Camphen als gesättigt angesehen (Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 158, 177 [1883]), was von WALLACH und CONRADY widerlegt wurde (Liebigs Ann. Chem. **252**, 138 [1889]). Dort bemerkt WALLACH bereits die geringe Exaltation, welche der Vierring im Pinen hervorruft (101).

und dabei in Irrtümer verfallen ist, welche die ganze Methode in Mißkredit zu bringen geeignet waren. WALLACH kannte besser die ihr gezogenen Grenzen; welche Bedeutung er ihr gleichwohl beimaß (94), zeigt sich darin, daß er schon im Jahre 1888 EUGEN CONRADY zu einer Neuberechnung der Atomrefraktionen²⁶⁾ veranlaßte²⁷⁾ (96). Diese blieben im Gebrauch, bis 20 Jahre später auf viel breiterer Basis F. EISENLOHR²⁸⁾ auf Anregung von K. v. AUWERS die heute meist noch benutzten Werte errechnete.

Schließlich wollte WALLACH noch mit seinen Messungen physikalischer Konstanten, außerhalb des Rahmens seiner eigenen Arbeiten, der Wissenschaft ein *absolut sicheres* Beobachtungsmaterial, besonders auch an schwer zugänglichen Stoffen, hinterlassen; deshalb legte er auf deren, der Messung unmittelbar vorhergehenden Reinigung besonderen Wert. So wurden beispielsweise Ketone stets über ihr Semicarbazon gereinigt, das mit Oxalsäure, nicht mit Schwefelsäure, zerlegt wurde. Er hegte die Hoffnung, daß man aus dem umfangreichen Material nicht allein sicherere Stützen für Konstitutionsbestimmungen würde gewinnen können als bisher, sondern einmal auch die in ihm steckenden Gesetzmäßigkeiten, zunächst empirisch gewonnen, einer theoretischen Deutung zugänglich werden würden. Bereits kurz nach seinem Tode ist sie, wenigstens zum Teil, in Erfüllung gegangen; man möge nur einen Blick auf die Siedepunkte der isomeren Menthanone und die Siedepunkte wie Molrefraktionen der isomeren Menthenone und Carvomenthenone werfen²⁹⁾ (133, 137, 152, 160, 220, 258, 288 III, 295 I, II).

Diese Ausschnitte aus den Pionierarbeiten WALLACHS, die man bis zu seinem großen Vortrag vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 23. Februar 1891 datieren mag, beleuchten die Schwierigkeiten, denen er sich zumal nach der chemischen Seite hin gegenüber sah, ebenso wie die in ihrer Bewältigung steckende Leistung. Er konnte in diesem Vortrag bereits eine wohlbegründete systematische Einteilung vor allem bei den Terpenkohlenwasserstoffen geben.

Bereits 1887 war klar geworden, daß die Zahl der in der Natur vorkommenden Terpenkohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ eine viel kleinere ist, als man vorher angenommen hatte. Die Unterschiede in den Präparaten eines und desselben Kohlenwasserstoffs verschiedener Herkunft waren durch unzureichende Reinigung oder mangelhafte Charakterisierung erklärt worden³⁰⁾ (81, 88):

Pinen = Terebenthin, Australien u. a.; *Camphen*; *Limonen* = Citren, Carven, Hesperiden; *Dipenten*, bereits 1888 als *racem.* Limonen erkannt, = Diisopren, Cinen, Cajeputen, Kautschin, Isotereben; *Sylvestren* (s. o.); *Phellandren*; *Terpinen* (früher nie von anderen Terpenen unterschieden); *Terpinolen* (neu aufgefunden). Späterhin freilich, durch Verfeinerung der Trennungs- und Charakterisierungsmethoden, hat sich die Zahl wieder vermehrt, so durch die Entdeckung von β -Pinen (252) und β -Phellandren (1904) (220, 224²⁾. Auch in die Sesquiterpenreihe war WALLACH schon, wenn

²⁶⁾ Z. physik. Chem. 3, 210 [1889]. ²⁷⁾ Liebigs Ann. Chem. 246, 222, 223 Anm. [1888].

²⁸⁾ Z. physik. Chem. 75, 585 [1910].

²⁹⁾ W. HÜCKEL, Theoret. Grundlagen der organ. Chemie, Bd. II, Kap. 14; 1. Aufl., Akadem. Verlagsgesellschaft Leipzig, 1931.

³⁰⁾ Die Systematik der Terpenkohlenwasserstoffe, ihre Gliederung in 3 Typen, gegründet auf Siedepunkte und Zahl der Doppelbindungen, zeichnete sich schon 1885 ab und war 1887 weitgehend ausgebaut: Liebigs Ann. Chem. 227, 300 ff. [1885]; 239, 46 [1887].

auch nicht so systematisch, vorgestoßen, wobei unter anderem *Cadinen* und *Caryophyllen* (129) rein erhalten, charakterisiert und neu benannt wurden.

Schon sehr frühzeitig, 1885 (81), und mit größerer Sicherheit 1887 (87), vermutete WALLACH als gemeinsamen Baustein der Terpene $C_{10}H_{16}$ und Polyterpene $(C_5H_8)_x$ einschließlich des Kautschuks das *Isopren*, seitdem er aus diesem durch Dimerisierung bei etwa 300° neben anderen Kohlenwasserstoffen *Dipenten* erhalten hatte (81) — die erste, damals, wie leicht verständlich, nicht in ihrer universellen Bedeutung erkannte Diensynthese. Zwar hatten schon BOUCHARDAT und TILDEN kurz vorher aus dem Isopren den neben ihm bei der Depolymerisation des Kautschuks entstehenden Kohlenwasserstoff „Kautschin“, $C_{10}H_{16}$, erhalten, aber erst WALLACH (80, 81, 88) wies mit Sicherheit durch das bei 125° schmelzende Tetrabromid die Identität von Diisopren und Kautschin nach, wobei er gleichzeitig auf dieselbe Weise deren Identität mit dem aus anderen Ölen erhältlichen Kohlenwasserstoffen, die er später mit dem gemeinsamen Namen *Dipenten* belegte, nachwies. Außer durch den Schmelzpunkt charakterisierte er das Bromid und ebenso seine bei 105° schmelzende optisch aktive Form (96) durch Bestimmung des Achsenverhältnisses und der Achsenwinkel der in beiden Fällen rhombischen Kristalle.

Wichtige Übergänge schlugen Brücken von den Kohlenwasserstoffen zu sauerstoffhaltigen Verbindungen und umgekehrt; so war bereits das Limonen über sein Nitroschlorid in inaktives Carvon verwandelt worden (95, 96), das wenig später, 1892, über das Dihydrocarvylamin (114, 133 II) hinweg, aus diesem Keton zurückerhalten wurde. Auf's engste verknüpft erschienen Limonen bzw. *Dipenten* mit Terpinhydrat und Terpeneol, sowie diese Verbindungen wieder mit dem besonders eingehend untersuchten Äther Cineol $C_{10}H_{18}O$, das, in ätherischen Ölen weit verbreitet, nach *Oleum Cinae* benannt, als identisch mit dem Hauptbestandteil (aber nicht wirksamen Bestandteil!) des Wurmamensöles (79, 80) und des Cajepütöles erwiesen wurde, wodurch Namen wie *Cajepütöl*, *Eukalyptöl* u. a. für denselben Stoff überflüssig wurden. Mit den zur Aufklärung ihrer Konstitution führenden Arbeiten tritt WALLACH aus seiner eigentlichen Pionierarbeit heraus. Fast alle Strukturformeln in seinem zusammenfassenden Vortrag, die dort freilich ausdrücklich als Arbeitshypothesen bezeichnet wurden, sind noch falsch und haben sich später mehr oder weniger große Korrekturen gefallen lassen müssen. Die eigentliche Konstitutionsforschung mußte nunmehr beginnen; sie tritt in den Arbeiten etwa seit dem Jahre 1893 immer deutlicher in den Vordergrund. Es ist dies das Jahr, in dem BREDT seine Campherformel aufstellte. WALLACH stand nicht mehr allein auf weiter Flur; andere Forscher hatten dem Gebiet der so wandlungsfähigen Terpene und Campher Geschmack abgewonnen. Seitdem fallen manche seiner Entdeckungen zeitlich nahe mit denen anderer zusammen.

GRUNDLEGENDE ERKENNTNISSE VON STRUKTUREN

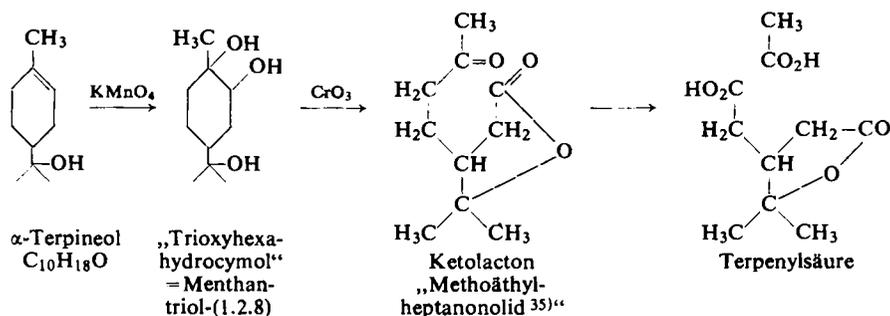
Das gilt bereits für die erste wichtige Konstitutionsaufklärung, der von α -Terpeneol (134, 157, 166), welche die früher festgestellten Übergänge von Cineol, Terpinhydrat und Terpeneol ineinander und die genetischen Verknüpfungen von Terpeneol, Limonen, Pinol und Carvon mit einem Schlage mit völliger Sicherheit strukturell erklärbar machte. Fast gleichzeitig wurde im selben Jahre 1895 die Strukturformel des α -Terpeneols auch

durch F. TIEMANN und seine Mitarbeiter bewiesen³¹⁾. Das α -Terpineol war danach eindeutig Δ^1 -Menthenol-(8), während man bis dahin das Hydroxyl in die Position 4 verwiesen hatte. Allerdings hatte schon 1893 WALLACH, als er, wieder fast gleichzeitig mit v. BAEYER, die Lage der Doppelbindung bewies, Zweifel an dieser Stellung, des Hydroxyls geäußert, nachdem er von der „scheinbar bewiesenen“ Formel des Terpeneols als Δ^1 -Menthenol-(4) gesprochen hat³²⁾ (137): Ich möchte nur folgendes andeuten. Der Übergang der genannten Verbindungen (Pinol und Pinolhydrat; s. S. LXXI) in Terebinsäure bzw. Terpenylsäure setzt eigentlich voraus, daß im Terpeneol der Atomkomplex



enthalten ist.“

G. WAGNER³³⁾ übernahm daraufhin bereits 1894 die richtige Terpeneolformel, während sich WALLACH³⁴⁾ erst nach Aufklärung der Einzelschritte des oxydativen Abbaus mit Permanganat und Chromsäure sicher fühlte (153 III, 157, 166):



Von den Fragen nach der Konstitution anderer Verbindungen, die hiermit beantwortet wurden, sei nur die des *Cineols* behandelt, dessen Schlüsselstellung nicht allein seine weite Verbreitung in ätherischen Ölen, sondern auch seine genetischen Beziehungen zu anderen Terpenverbindungen zeigt. Bemerkenswert ist die Leichtigkeit, mit der dieser cyclische Äther bei Ausschluß von Wasser Additionsverbindungen vom Typus der Oxoniumsalze bilden kann. Von diesen zerfällt das Hydrochlorid (79, 86) — zur Charakterisierung ist das Hydrobromid vom Schmp. 56° geeigneter (79, 97) — beim Erhitzen für sich in Chlorwasserstoff und Dipenten; bei längerem Kochen mit

³¹⁾ F. TIEMANN und F. W. SEMMLER, Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 1776 [1895]; F. TIEMANN und R. SCHMIDT, ebenda S. 1783, Formel S. 1780 und 1784. Diese Forscher hielten aber das Terpinhydrat für eine acyclische Verbindung.

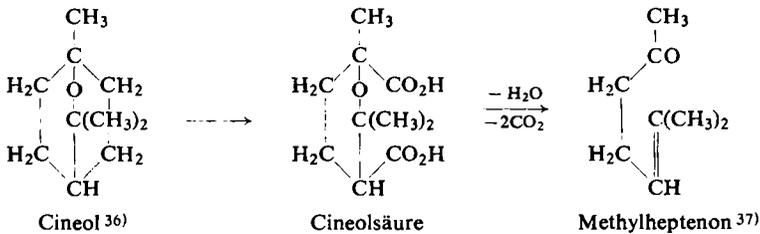
³²⁾ Liebigs Ann. Chem. 277, 146 [1893].

³³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 1652, 2273 [1894].

³⁴⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 1773 [1895]; abschließend Liebigs Ann. Chem. 291, 342 [1896].

³⁵⁾ Den Beweis für diese von WALLACH für sehr wahrscheinlich gehaltene Konstitution dieser Säure hatte L. B. SCHRYVER geliefert: Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 1651 [1894]. J. chem. Soc. [London] 63, 1327 [1893].

Säuren wird entweder dieses, oder Terpinolen, oder Terpinen (Menthadien-(1.8), -(1), -(4.8), -(1.3)) erhalten. Umgekehrt bildet es sich unter anderem aus Terpeneol, Terpinhydrat und auch aus α -Pinen beim Erwärmen mit Säuren. Diese Umwandlungen werden ebenso wie der oxydative Abbau mit Permanganat, der mit fast 50% Ausbeute Cineolsäure gibt (97, 104, 126), deren Übergang in ihr Anhydrid und dessen quantitativer thermischer Zerfall in Methylheptenon und Kohlendioxyd sofort verständlich, wenn man dem Sauerstoff die Stellung am Isopropyl zuweist (104, 134):



Die innermolekulare Selbstkondensation dieses Ketons (104 I, 294) mit wasserspaltenden Mitteln gab dann weiter unter Wasser- und Wasserstoff-Abspaltung ein Gemisch, aus dem *m*-Xylol und Tetrahydro-*m*-xylol herausgearbeitet werden konnten. Diese mit E. GILDEMEISTER aufgefundene Reaktion, die Untersuchung mannigfaltiger acyclischer Abwandlungsprodukte des nunmehr leicht zugänglich gewordenen Methylheptenons³⁸⁾ — dieses Keton findet sich in mehreren ätherischen Ölen, z. B. dem Lemongrasöl — und die Aufklärung von deren Konstitution beschäftigte WALLACH viele Jahre hindurch. Sonst hat er sich bei seinen Terpenarbeiten kaum eingehender mit acyclischen Verbindungen befaßt, insbesondere sich nicht mit den acyclischen Terpenen, Terpenalkoholen, Terpenaldehyden und Terpenketonen beschäftigt; Namen wie Myrcen, Citral, Citronellal, Linalool, Geraniol, Nerol sucht man im Register seines Werkes „Terpene und Campher“ vergeblich. Der Grund ist darin zu suchen, daß sich TIEMANN und SEMMLER bereits 1895 speziell dem Gebiete der acyclischen Terpene zugewandt hatten.

REAKTIONEN, DIE BEI DEN UNTERSUCHUNGEN ANGEWENDET WURDEN KATALYTISCHE HYDRIERUNG

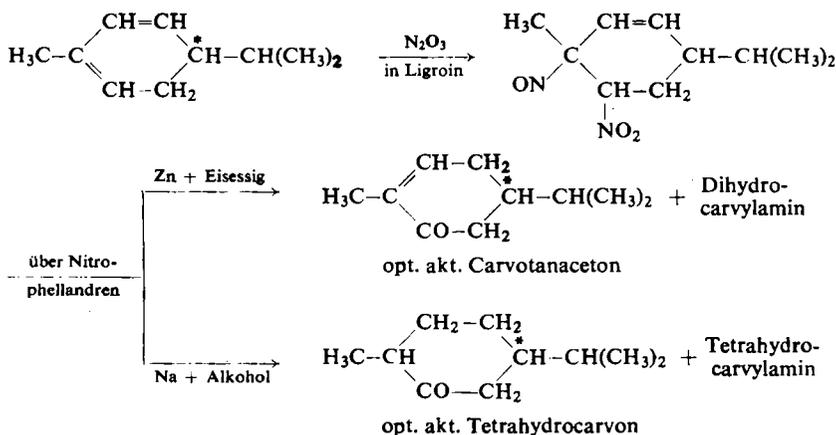
Die mannigfaltigen Reaktionen, die WALLACH einerseits bei der Überführung der Terpenverbindungen ineinander angewandt hat, schildert er ausführlich auf fast 70 Seiten seines Werkes „Terpene und Campher“. Im Prinzip sind es die für Strukturforchung grundlegenden Reaktionen: Addition, Substitution (Austausch), Abspaltung, oxydativer Abbau, Kondensationsreaktionen. Wenn WALLACH auch die meisten

³⁶⁾ Zunächst hatte WALLACH dem Cineol die Struktur eines 1.4-Äthers zugeschrieben und entsprechend im Methylheptenon eine andere Lage der Doppelbindung angenommen. Das 1.4-Cineol hat er später aus *cis*- und *trans*-Terpin (Menthan-diol-(1.4) (251)) mit Oxalsäure erhalten; das isomere α -Methylheptenon (196 III, 227) wird bei der Kondensation von Isovaleraldehyd mit Aceton gebildet.

³⁷⁾ Konstitution durch Oxydation zu Aceton und Lävulinsäure bewiesen: F. TIEMANN und F. W. SEMMLER, Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 2126 [1895].

³⁸⁾ Besonders leicht zugänglich ist es durch Hydrolyse von Citral mit Kaliumcarbonat nach VERLEY.

davon übernommen und nur wenige eigentlich neu entdeckt hat, welche präparative Verbesserung hat er vielen von ihnen angeeignet lassen und wieviel feine Beobachtungen sind bei ihrer Durchführung gemacht worden! Im einzelnen wird eine Auswahl der von WALLACH bearbeiteten Probleme der Terpene und der alicyclischen Chemie ein Bild vermitteln. Hier sei nur darauf hingewiesen, daß WALLACH der erste gewesen ist, der die Bedeutung der von C. PAAL entdeckten katalytischen Hydrierung mit kolloiden Metallen, die sich, anders als die Methode von SABATIER, bei gewöhnlicher Temperatur bewerkstelligen läßt, in ihrer vollen Bedeutung erkannt hat. Vom CARVON aus gelangt man mit ihrer Hilfe spielend leicht zum optisch aktiven *Tetrahydrocarvon*³⁹⁾ (284), das bis dahin nur auf folgendem umständlichen Wege aus α -Phellandren erhalten worden war (158, 193, 220):



³⁾ Nicht berührtes Asymmetriezentrum C-4.

Auf den früher bekannten, ebenfalls umständlichen Wegen waren vom Carvon aus nur *inaktives Carvotanacetone* und *Tetrahydrocarvon* (137) zu erhalten gewesen, da es sich bei den dabei vorzunehmenden Umwandlungen nicht vermeiden ließ, das Asymmetriezentrum an C-4 in Mitleidenschaft zu ziehen, in dem zwischendurch die exocyclische Doppelbindung in den Ring wanderte (Bildung von Carvenon = Δ^3 -*p*-Menthenon-(2)). Bei der direkten Reduktion des Carvons mit Natrium und Alkohol wird dagegen, wie auch sonst allgemein, nur die zum Carbonyl konjugierte Doppelbindung angegriffen und optisch aktives Dihydrocarvon bzw. Dihydrocarveol gebildet; die exocyclische Doppelbindung für sich ist nur auf katalytischem Wege aufzuheben.

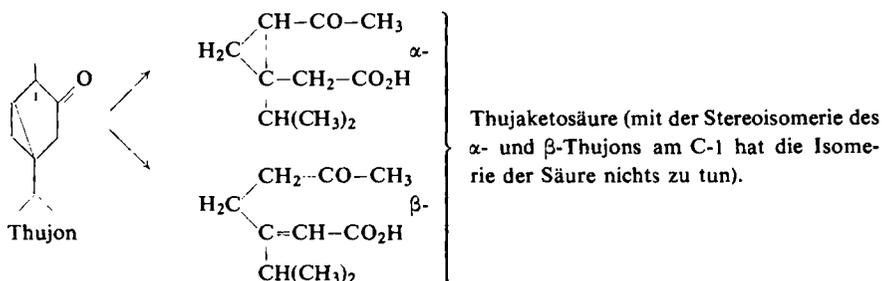
Von der geistigen Beweglichkeit WALLACHS noch im Alter zeugt es, daß er sich nicht auf das PAALSche Verfahren beschränkte, sondern alsbald auch die SKITASche Methode heranzog. Diese hatte er zunächst beiseite gelassen, weil er Isomerisierungen durch die Säurespuren, die bei ihr im Katalysator verbleiben, gefürchtet hatte. Beim Vergleich beider Verfahren stellte er die manchmal unterschiedliche Wirkung des

³⁹⁾ Die Zwischenstufe, das aktive *Carvotanacetone*, hat zuerst G. VAVON bei der Hydrierung mit *Platinmohr* im gleichen Jahre 1911 festgehalten (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 153, 68 [1911]; WALLACH erst 1913: Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen, Math. phys. Kl. 1913, 236 (296).

kolloiden Katalysators fest und verstand dies auszunutzen. Platinmohr — nach FOKIN, WILLSTÄTTER oder VAVON — hat er nicht benutzt, wohl weil er dessen besonders hohe Aktivität für die Hydrierung seiner nicht aromatischen Verbindungen nicht brauchte.

ISOMERISATIONEN

Allgemeines: Eine Besonderheit der Terpenchemie, welche sie gleichzeitig ebenso schwierig wie aber auch interessant macht, ist das Auftreten von Umlagerungen bei den verschiedensten Reaktionen. Die katalytische Hydrierung ist deswegen für die Ermittlung der Strukturen so wertvoll, weil bei ihr keine Umlagerungen zu befürchten sind, wenn Säuren ausgeschlossen werden. Auch der oxydative Abbau mit schwach alkalischem Permanganat, wie er bei den oben geschilderten Beweisen der Struktur des Terpeneols und Cineols benutzt worden ist, vermeidet meist, freilich nicht immer (siehe unten) eine solche. Er wurde denn auch bald in größtem Umfange zur Aufklärung von Strukturen von G. WAGNER⁴⁰⁾ (seit 1888), dann auch von A. v. BAEYER, F. TIEMANN, F. W. SEMMLER und anderen benutzt, wobei G. WAGNER als erste Stufe der Oxydation die Bildung von 1.2-Glykolen erkannte. Doch selbst hier gab es Überraschungen, wie WALLACH schon 1893 bei der Oxydation des Thujons feststellen mußte (130). Bei 0° entsteht in der ersten Stufe die optisch aktive α -Thujaketosäure, das normale Produkt, wie sich später (173) herausstellte, die den Dreiring des Thujons noch enthält; wird mit Permanganat in der Wärme oxydiert, so wird daneben auch viel von der ungesättigten β -Thujaketosäure gebildet:



Hier konnte die Labilität des Dreirings für den anomalen Verlauf bei der Bildung der β -Säure verantwortlich gemacht werden.

Eine entsprechende Erklärung ist nicht möglich bei der Bildung der isomeren „Camphencamphersäure“ aus natürlichem Camphen bei der Permanganatoxydation, einer Dicarbonsäure mit gleichem Kohlenstoffgehalt wie der Kohlenwasserstoff 1: $\text{C}_{10}\text{H}_{16} \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Hier war WALLACH im Irrtum, als er deswegen für das natürliche

⁴⁰⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 1237 [1888]; **23**, 2309 [1890] (Camphen und Limonen) u. a. m. Zum Geschichtlichen vgl. W. W. MARKOWNIKOW, Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, 67 [1891].

⁴¹⁾ Die Verhältnisse sind erst später durch O. ASCHAN geklärt worden. Naphthenverbindungen, Terpene und Campherarten, S. 205 (Walter de Gruyter & Co., Berlin, Leipzig 1929). Vgl. W. HÜCKEL, Theoret. Grundlagen der organ. Chemie Bd. I, S. 424. 8. Aufl., Akad. Verlagsgesellschaft Leipzig 1956.

Camphen aus sibirischem Fichtennadelöl die Formel mit semicyclischer Doppelbindung ablehnen zu müssen glaubte und meinte, daß möglicherweise eine aus optisch aktivem Camphen, das er aus Bornylamin mit salpetriger Säure erhalten hatte, ebenso gewonnene Säure von gleichem Schmelzpunkt 142° davon verschieden sei (254). In Wirklichkeit findet hier eine Isomerisation statt, welche in einer Umkehrung der Benzilsäureumlagerung besteht. Es ist nur zu verständlich, daß bei der Unzahl von normal verlaufenden Permanganatoxydationen WALLACH in diesem Falle nicht mit einer Isomerisation rechnete.

Bald dagegen erkannte er störende Folgereaktionen, wie eine solche z.B. bei der Permanganatoxydation von 1-Methyl-cyclohexen-(1) und Δ^1 -Cyclohexenessigsäure (265, 268) auftritt. Diese liefert Acetylcyclopenten = Methylcyclopentenylketon, das anfangs für Δ^1 -Methylcyclohexenon-(2) (257 I u. II) angesprochen wurde, neben der erwarteten Ketocarbonsäure. Es findet dabei eine innermolekulare Aldolkondensation mit nachfolgender Wasserabspaltung des primär gebildeten Ketoaldehyds statt, worauf zuerst W. H. PERKIN JUN.⁴²⁾ hinwies, nachdem er durch Weiteroxydation Glutarsäure erhalten hatte.

Wegen möglicher Isomerisation benutzte WALLACH bei der Oxydation mit Chromsäure häufig Chromtrioxyd in Eisessig statt der Schwefelsäure enthaltenden BECKMANNschen Mischung und konnte so meistens Umlagerungen auch bei diesem Oxydationsverfahren vermeiden.

Aber das Damoklesschwert einer Umlagerung schwebte stets über den Strukturbestimmungen. Nur zu klar war sich WALLACH über die Möglichkeit der Durchbrechung des Prinzips der möglichst geringen Strukturänderung bei chemischen Reaktionen und blieb deshalb Strukturformeln, die nur auf *einem* Wege „bewiesen“ waren, gegenüber skeptisch. So ging er an die wichtige Frage der Isomerisationen ebenso mit einem klaren Arbeitsprogramm heran, wie er sich ein solches bei der Erforschung des Gebietes der Terpene entworfen hatte: 1. Welches ist die Ursache der Isomerisationen, 2. unter welchen Bedingungen und 3. in welchen Richtungen erfolgen sie?

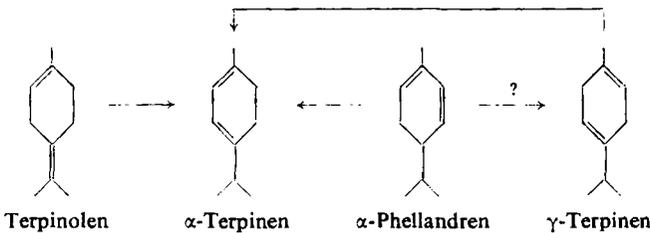
Während die zweite und dritte Frage unmittelbar das Experiment ansprechen, ist die erste theoretischer Natur. Bei dem damaligen Stande der „Theorien“ der organischen Chemie, welche lediglich Besonderheiten in Strukturformeln betrachten und allenfalls mit strukturell formulierbaren Zwischenprodukten arbeiten konnten, war es ausgeschlossen, daß dem heutigen Stande der Wissenschaft entsprechende Deutungen schon damals hätten gefunden werden können. Dennoch ist er erstaunlich, welche Besonderheiten WALLACH aus manchen Formeln herauslesen konnte.

VERSCHIEBUNG VON DOPPELBINDUNGEN

Die häufig beobachtete, durch Säuren bewirkte Wanderung von Doppelbindungen war durch Anlagerung und Wiederabspaltung der Säure in anderem Sinne leicht zu erklären. Hiermit konnten zahlreiche Isomerisationen bei Dehydratations- und Hydratationsvorgängen erklärt werden. Heute brauchen wir dabei nicht immer eine förmliche Anlagerung der Säure anzunehmen, sondern es genügt oft, die Isomerisation

⁴²⁾ J. chem. Soc. [London] 93, 1946 [1908].

in dem nach Aufnahme eines Protons gebildeten Kation sich vollziehen zu denken. Beispiele für solche Wanderung einer Doppelbindung bieten die Menthadiene:



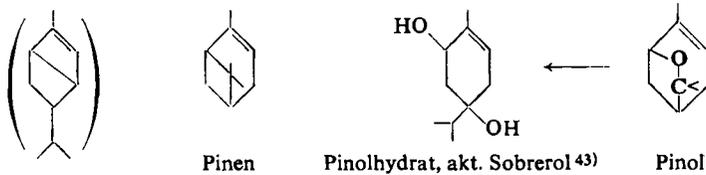
Die Richtung der Isomerisationen konnte mit der unterschiedlichen Stabilität der Kohlenwasserstoffe erklärt werden (257 I, 258, 294), über die später im Zusammenhang mit dem Studium der Methenkohlenwasserstoffe umfangreiche Erfahrungen gesammelt wurden (S. LXXVI).

Für Doppelbindungsverschiebungen durch hohe Temperaturen und durch Alkali konnte als Ursache nur dieses Streben nach größerer Stabilität angegeben werden. Formulierungen dafür zu geben, wurde nicht versucht. Als konstitutive Eigentümlichkeit der Verbindungen höherer Stabilität und damit als richtungbestimmend für die Isomerisation wurde vor allem die Konjugation der Doppelbindungen erkannt. Dies hatte zuerst FITTIG bei ungesättigten Säuren, die sie unter dem Einfluß von Alkali in die α,β -Stellung wandern lassen, dann auch EIJKMAN bei der Umwandlung von Safrol und Isosafrol, die der von Eugenol in Isoeugenol entspricht, festgestellt und wurde nunmehr durch zahlreiche neue Beispiele belegt.

TIEFGREIFENDE STRUKTURVERÄNDERUNGEN

Änderungen des Kohlenstoffgerüsts begegneten WALLACH schon sehr früh. Für solche, die man bis dahin in anderen Verbindungsklassen nicht in gleicher Weise gefunden hatte, machte WALLACH die Labilität besonders gearteter Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen verantwortlich, die mit Besonderheiten der Struktur zusammenhängt. Als eine solche sah er die „Diagonalbindung“ im Pinen an, das er damals noch als einen aus zwei kondensierten Vierringen bestehenden ungesättigten Kohlenwasserstoff formulierte (S. LIX). Der schon 1885 entdeckte leichte Übergang von Pinen in Limonen bzw. Dipenten, die Bildung von Sobrerol — WALLACH will diesen, von ARMSTRONG geprägten Namen, der an den Entdecker erinnert, auf die aktive Form beschränkt wissen, die inaktive nennt er Pinolhydrat —, das, durch Autoxydation von feuchtem Pinen gebildet, sich aus Terpentinöl in Kristallen ausscheidet, sind Beispiele dafür. Die Beziehungen des Pinolhydrats, das als monocyclische Verbindung erkannt wurde, zum α -Terpineol und Limonen waren schon 1888—1889 festgestellt worden (105, 148): Es konnte auch aus dem ungesättigten cyclischen Äther Pinol, der aus Terpeneoldibromid mit Alkali entsteht, durch Ringspaltung mit Bromwasserstoff und nachfolgende Hydrolyse erhalten werden (137). WALLACH setzte nun an Stelle der Diagonalbindung des Pinens im Pinol und Pinol-

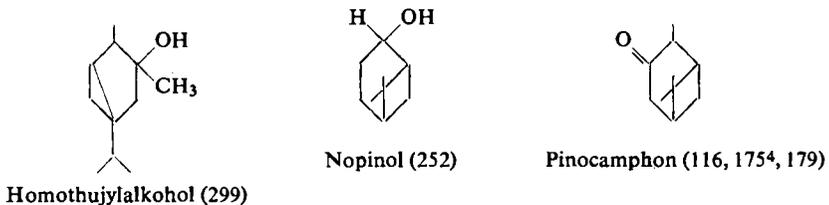
hydrat eine Ätherbrücke (110); letzteres bekam noch ein tertiäres Hydroxyl. Später er im Anschluß an den Abbau des Terpeneols die richtigen Formeln ab:



Das Pinol erscheint auch hier als Äther, das Pinolhydrat aber nicht mehr, sondern als sekundär-tertiäres Diol. Als wesentlich bei diesen Umformungen bleibt die Leichtigkeit der Öffnung eines labilen, gesättigten Vierrings bestehen. Beobachtungen über die Labilität von Dreiringen wurden später an anderen Verbindungen gemacht.

Für die Erklärung verschiedener Umlagerungen, so der Retropinakolinumlagerungen, wie man sie nach G. WAGNER⁴⁴⁾ unter anderem bei der Bildung von Bornylchlorid aus Pinen und *trockenem* Chlorwasserstoff (feuchter sprengt das bicyclische System) annehmen mußte, zog WALLACH deswegen gerne die Hypothese der Bildung eines intermediären Dreiringes, die N. D. ZELINSKY⁴⁵⁾ aufgestellt hatte, heran.

Es mag auffallend erscheinen, daß WALLACH hierbei nie auf die Spannungstheorie von BAEYER Bezug genommen hat. Aber es begegneten ihm eben auch Drei- und Vierringe von beträchtlicher Stabilität, wie im Homothujylalkohol, im Nopinol und im Pinocamphon:



Auch W. H. PERKIN hat Entsprechendes festgestellt. Deswegen erschien WALLACH wohl sein Hinweis auf „Spannung“ im Drei- oder Vierring nicht angebracht. Außerdem schien ihm, dem Meister der Verwandlung organischer Moleküle, die Betrachtung starrer Modelle ein unzureichendes Bild für deren Chemie zu geben⁴⁶⁾. Die Labilität von Drei- und Vierring in einer Reihe von Verbindungen brachte er nun mit einer Doppelbindung in der Nähe einer Ringverzweigung in Zusammenhang und formulierte als mögliche, äußerst labile Zwischenzustände mit Strukturen, welche die Doppelbindung an der Ringverzweigungsstelle enthalten, Strukturen, wie er sie gelegentlich

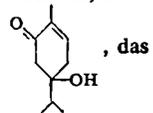
⁴³⁾ Die Formel für Sobrerol folgt auch aus den Abbaueversuchen von G. WAGNER, Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 1644 2270 [1894], und A. GINSBERG, Ber. dtsh. chem. Ges. 29, 1195

[1896]. WALLACH oxydierte mit Chromsäure zum 8-Hydroxy-carvotanacetone, das er weiter in Carvon überführte (166).

⁴⁴⁾ G. WAGNER und W. BRÜCKNER, Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 2302 [1899].

⁴⁵⁾ N. D. ZELINSKY und J. ZELIKOW, Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 3251 [1901].

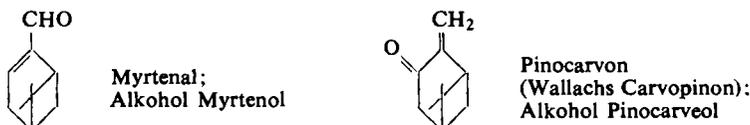
⁴⁶⁾ „Terpene und Campher“, S. 205, Anm. 1.



auch besonders wandlungsfähigen Verbindungen zuerteilte, so dem Nitrosopinen und daraus erhältlichen Verbindungen: Pinyllamin (1891) (104 III, 116), das bei der Reduktion mit Zink und Eisessig, und Carvopinon (1906) (232 III), das beim Erwärmen mit Oxalsäure entsteht und in etwas stärker saurer Lösung leicht Carvon gibt. Die dafür gegebenen Formeln, z. B. die folgende für das Nitrosopinen, widersprechen der



sehr viel später, 1918, von JULIUS BREDT⁴⁷⁾ aus Modellbetrachtungen hergeleitet, nach ihm benannten Regel. Heute⁴⁸⁾ wissen wir, daß die oben genannten Verbindungen sich vom Gerüst des β -Pinens ableiten und mit semicyclischer Bindung zu schreiben sind⁴⁹⁾; das Carvopinon heißt heute Pinocarvon. Die heutige Formel war von WALLACH bereits an eine isomere Carbonylverbindung vergeben, die er durch Chromsäureoxydation eines aus dem Pinyllamin mit salpetriger Säure erhaltenen, optisch inaktiven Alkohols „Pinocarveol“ (1893) (137) erhalten und, sie als Keton ansprechend, „Pinocarvon“ (1891; 1893) (116, 137, 144) genannt hatte. Für zwei isomere, ungesättigte Ketone mit dem Pinengerüst und dem Carbonyl in 2 blieben für die Doppelbindung nur die β - und die nach der BREDTschen Regel unmögliche γ -Lage übrig. WALLACH kam nicht mehr dazu, sein Carvopinon und Pinocarvon katalytisch zu hydrieren, wobei beide hätten in Pinocamphon (von dem es allerdings zwei Stereoisomere gibt) übergehen müssen, das sich auch neben Pinyllamin aus Nitrosopinen bildet. So blieb es etwa ein halbes Jahrhundert lang verborgen, daß das WALLACHsche Pinocarvon gar kein ungesättigtes Keton, sondern ein ungesättigter Aldehyd ist und deswegen in *Myrtenal* umgetauft werden muß; WALLACHS Carvopinon kommt die alte Pinocarvonformel und damit auch der Name dieses Ketons zu:



Ein „Enkel“ WALLACHS, der WIENHAUS-Schüler HARRY SCHMIDT⁵⁰⁾, auf den sich die peinliche Arbeitsweise seiner „Vorfahren“ vererbt hat, hat diese Verhältnisse geklärt.

In Wirklichkeit erwiesen sie sich als noch verwickelter. WALLACH hatte schon beobachtet, daß nach dem Schmelzpunkt des Phenylurethans sein inaktives „Pinocarveol“ (232, 290 II) uneinheitlich sein mußte; dies konnte freilich auf einer Stereoisomerie des Hydroxyls beruhen. Sein Alkohol muß ein Gemisch von wahren Pinocarveol mit viel Myrtenol gewesen sein⁵¹⁾, das seine Entstehung einer teilweise anomal

47) J. BREDT und M. SAVELSBERG, J. prakt. Chem. [2] 97, 1 [1918].

48) Noch in der 12. Auflage des Lehrbuchs von P. KARRER, S. 668, aus dem Jahre 1954 finden sich die der BREDTschen Regel widersprechenden Formeln für Pinocarvon und Pinocarveol. In der neuesten Auflage ist dieser Irrtum berichtigt.

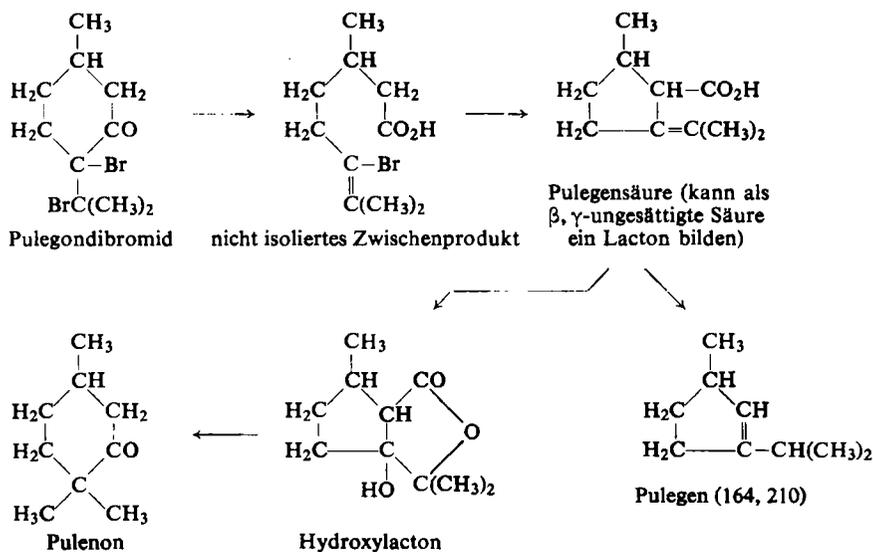
49) L. RUZICKA und H. TREBLER, Helv. chim. Acta 4, 566 [1921].

50) Schimmel-Berichte 1941, 56.

51) Die Schmelzpunkte der Phenylurethane von reinem (*d* + *l*)-Myrtenol wie von den beiden möglichen (*d* + *l*)-Pinocampeolen sind freilich bis jetzt noch nicht bekannt.

verlaufenden Umsetzung des Pinylamins — eines substituierten Allylamins — mit salpetriger Säure (s. dazu S. LXXV) verdankte. Die weitere Verwirrung kam nun dadurch zustande, daß WALLACH 1905 optisch aktives „Pinocarveol“ im Öl von *Eucalyptus globulus* gefunden zu haben meinte (224 III). Er hatte es mit Chromsäure zu einem „Keton“ mit vom „Pinocarvon“ abweichenden Eigenschaften und uneinheitlichem Semicarbazon oxydiert. Tatsächlich enthält das Öl, wie H. SCHMIDT⁵⁰⁾ fand, sowohl aktives Myrtenol wie wahres Pinocarveol. Kein Wunder, daß in den Jahren um 1900 diese Verhältnisse von WALLACH noch nicht aufgeklärt worden sind.

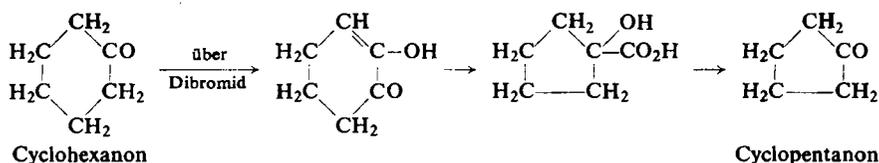
Einfacher gestaltete sich die Aufklärung von Reaktionen, die mit einer Änderung der Ringgröße verbunden sind. Ein wechselseitiger Übergang vom Sechsring zum Fünfring findet bei den schon in den neunziger Jahren erforschten Umwandlungen des *Pulegons* (210, 212) statt. Das Dibromid dieses ungesättigten Sechsringketons geht mit Alkali in die Pulegensäure (175⁵; vgl. 307) über, welche den Fünfring enthält. Aus dieser Säure kann mit alkalischem Hypobromit ein gebromtes Lacton und weiter mit Silberoxyd ein Hydroxylacton erhalten werden, das auch aus der Pulegensäure mit alkalischem Permanganat entsteht; beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure bildet dieses unter Ringerweiterung das Sechsringketon Pulenon (212):



Von den mannigfaltigen weiteren Umwandlungen in dieser Reihe sei nur noch die Bildung des Kohlenwasserstoffs Pulegen erwähnt, der aus der Säure beim Erhitzen im Wasserstoffstrom durch Decarboxylierung unter Verschiebung der Doppelbindung in den Ring entsteht. Von den Konstitutionsbeweisen, die geführt werden mußten, sei abgesehen.

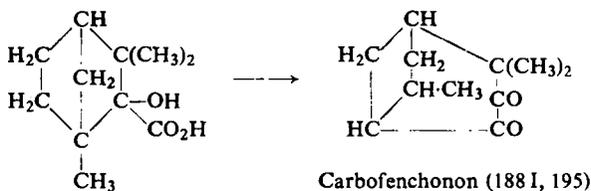
Vollzieht sich bei diesem Beispiel die Ringverengung nach einer vorübergehenden Aufspaltung des Ringes, wie es auch bei der Bildung von Acetylcyclopenten bei der Permanganatoxydation des Δ^1 -Methylcyclohexens der Fall ist (vgl. S. LXIX), so gibt es auch Fälle, in denen ein ringoffenes Zwischenprodukt sicher nicht auftritt. Eine

solche Umwandlung vollzieht sich bei der „*Diosphenole*“ genannten Verbindungs-klasse, das sind die Monoenole cyclischer 1.2-Diketone, die aus den Ketonen mit Brom und nachfolgender Hydrolyse der Dibromketone mit Alkali erhältlich sind. Alkalien verwandeln sie unter Ringverengerung in α -Hydroxysäuren, aus denen durch Decarboxylierung und Oxydation das niedrigere Ringhomolog des Ausgangsketons entsteht, im einfachsten Falle (304, 310):



Diese Reaktionsfolge hat WALLACH noch nach seiner Emeritierung in seinen letzten Arbeiten beschäftigt (318, 319, 322). Sie ist in die Gruppe der *Benzilsäureumlagerungen* einzuordnen und damit der Reaktion von FAWORSKI verwandt, bei der cyclische α -Halogenketone durch Lauge oder Alkoholat unter Herausspringen eines Kohlenstoffatoms aus dem Ring als Carboxyl in Carbonsäuren bzw. deren Ester umgelagert werden.

Auch der *Umkehrung der Benzilsäureumlagerung* ist WALLACH, und zwar schon sehr früh, begegnet, nämlich 1898 bei der Destillation des Bleisalzes der *Fenchocarbonsäure* (diese wurde aus Fenchon mit Natrium und Kohlendioxyd in ätherischer Lösung erhalten) (106 II, 150); es entsteht dabei das gelbgrüne „*Carbofenchonon*“, ein wahres 1.2-Diketon wie das Campherchinon:

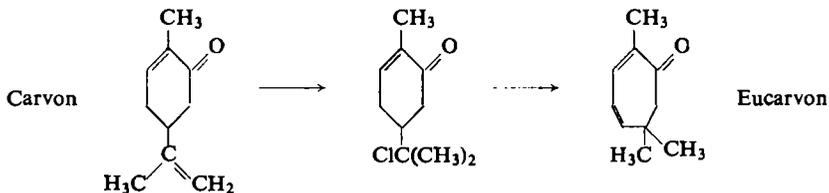
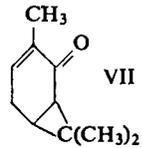


Der die gem. Dimethylgruppe tragende Fünfring wird dabei zum Sechsring erweitert.

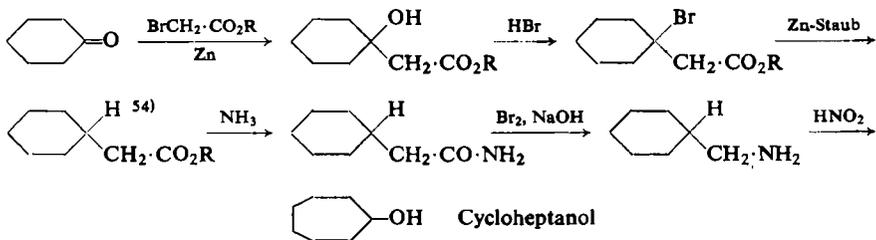
Die Reaktion, welche zur Ausgangssäure führte, ist insofern bemerkenswert, als Fenchon, das nicht enolisierbar ist, zur Bildung einer normalen Natriumverbindung nicht befähigt ist. WALLACH hat aber doch eine solche erhalten; sie war aber, anders als die Enolate, leicht autoxydierbar, und daneben wurden Fenchol, Fenchonpinakon und andere Produkte gebildet. Wir müssen sie heute als ein Metallketyl auffassen, wie es beispielsweise auch das Hexamethylaceton bildet; als solches reagiert es mit Kohlendioxyd, das den Carbonylkohlenstoff selbst, nicht, wie sonst, ein Nachbar-kohlenstoffatom carboxyliert. Dieser bemerkenswerte Befund ist bisher kaum beachtet worden.

Zu *systematischen Forschungen über Ringerweiterung* führten WALLACHS Überlegungen zur Konstitution des *Eucarvons*. Dieses Keton bildet sich aus dem *Carvon* durch Anlagerung von Chlor- oder Bromwasserstoff und nachfolgender Behandlung mit Alkali. Diese Beobachtung hatte WALLACH mit seinem Mitarbeiter H. SCHRADER im Rahmen seiner weitgespannten Untersuchungen in der Carvonreihe gemacht, als

ihm v. BAEYER mit der Veröffentlichung zuvorkam und dem Keton den Namen Eucarvon gab. Er faßte es analog dem Caron als Bicycloheptenylketon mit einem die gem. Dimethylgruppe tragenden Dreiring auf (VII). Der Dreiring sollte bei der Reduktion zum Dihydroeucarveol aufspringen, so daß dieses und die weiter daraus zu erhaltenen Ketone Di- und Tetrahydro-eucarvon den Siebenring enthalten sollten. Während die Konstitutionen der letztgenannten Verbindungen, die später bewiesen worden sind, auch von WALLACH angenommen wurden, stellte sich dieser, was das Eucarvon betrifft, von vornherein auf den Standpunkt, daß schon dieses den Siebenring enthalte (223). Gegen die Formel BAEYERS konnte er zahlreiche chemische Tatsachen und nicht zum wenigsten die von ihm selbst beobachtete Molrefraktion (183) ins Feld führen, welche mit 46.72 um 3 Einheiten größer war, als es die Bicycloheptenformel verlangte. Er faßte die Bildung des Eucarvons folgendermaßen auf:



Durch eingehende Untersuchungen, die bis ins Jahr 1913 reichten⁵²⁾ (296), konnte er die Richtigkeit dieser Auffassung beweisen. Diese Beschäftigung mit einem Cycloheptanderivat führte ihn, im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen, zu einem planmäßigen Aufbau höhergliederiger Ringe. Dieser gelang ihm mit Hilfe der 1903 von N. DEMJANOW⁵³⁾ entdeckten Ringerweiterung durch Umsetzung von Cyclylmethylaminen mit salpetriger Säure (248). Die hierfür erforderlichen Amine synthetisierte er mit Hilfe der von ihm präparativ erheblich verbesserten Methode (194) von REFORMATZKY und SAYTZEFF, die deswegen heute noch zusätzlich seinen Namen trägt.



So gelangte WALLACH im selben Jahre 1907 schließlich zum Cyclooctanol und zum kristallisierten Cyclooctanon (248), das mehrere Jahre später R. WILLSTÄTTER aus Pseudopelletierin erhielt.

⁵²⁾ Nachr. K. Ges. Wissenschaften Göttingen, Math.-phys. Kl. 1913, 243.

⁵³⁾ J. russ. phys. chem. Ges. 36, 166 [1904].

⁵⁴⁾ Später wurde die Cyclohexylelessigsäure viel einfacher aus Cyclohexylaceton (vgl. S. LXXXVI) mit Hypobromit erhalten. In der Cyclopentanreihe ist diese Vereinfachung nicht möglich (S. LXXXVI) (292).

Zur Erklärung der Ringerweiterung zog WALLACH die damals noch nicht widerlegte Dreiringhypothese ZELINSKYS (S. LXXI) heran, an deren Stelle heute die Annahme eines Carbeniumions als Zwischenzustand getreten ist. Die Reaktionen der Nitrite alicyclischer Basen, die er als ganz beständige, kristalline Salze erhalten konnte, beschäftigten ihn noch weiter. Er wies nach, daß zu ihrer Zersetzung eine Spur Säure erforderlich ist. Erstmals stellte er einen Einfluß des räumlichen Baues auf den Verlauf der Reaktion — Alkohol und Cycloolefinbildung im wechselnden Verhältnis — beim *l*-Menthyl- und *d*-Neomenthylamin fest (178), dann auch beim Thujyl- und Isothujylamin (248). Menthyl- und Thujylamin geben unter Erhaltung der Konfiguration hauptsächlich sekundären Alkohol, ihre Isomeren ungesättigten Kohlenwasserstoff. Für die spätere stereochemische Forschung sind diese Beobachtungen bedeutungsvoll geworden⁵⁵, wenn diese auch die von WALLACH getroffene Konfigurationszuordnung der Amine ins Gegenteil verkehren mußte. — Für die Gewinnung cyclischer Basen verbesserte WALLACH die Bedingungen der LEUCKART-Reaktion⁵⁶ — Umsetzung eines Ketons mit Ammoniumformiat — erheblich (135, 229); erst 1936 wurde das Verfahren durch A. W. INGERSOLL noch vorteilhafter gestaltet⁵⁷.

SEMICYCLISCHE DOPPELBINDUNGEN. METHENKOHLENWASSERSTOFFE

Die bei der Gewinnung der Cyclylmethyamine benutzte Reaktion von REFORMATZKY-SAYTZEFF ist 1900 von WALLACH erstmalig auf cyclische Ketone übertragen worden; kaum 2 Jahre später führte er die entscheidende präparative Verbesserung mit der Verwendung von Benzol als Lösungsmittel ein (199). Die durch Umsetzungen der Carbonylverbindungen mit Halogenfettsäureestern und Zink erhaltenen Hydroxysäureester spalteten leicht Wasser ab und gaben ihm so ein Mittel zur planmäßigen Synthese von Methenkohlenwasserstoffen in die Hand. Deren Untersuchung hing mit dem Problem der Isomerisationen insofern zusammen, als sich nunmehr die Möglichkeit bot, sie in ihrer Stabilität mit Kohlenwasserstoffen zu vergleichen, die eine endocyclische Doppelbindung enthalten, und damit die Richtung der Wanderung von Doppelbindungen vorauszusagen.

Vorangegangen waren Beobachtungen über die Richtung der Abspaltung von Wasser aus den Hydroxysäureestern und den entsprechenden Säuren. Mit stark sauren Mitteln legt sich die Doppelbindung in den Ring; mit Acetanhydrid wird dagegen aus der Säure die α,β -ungesättigte Säure mit semicyclischer Doppelbindung erhalten (263, 267). WALLACH war der Ansicht, daß die Abspaltung zunächst immer in der letzteren Richtung vor sich geht und erst unter dem Einfluß der Säure die Doppelbindung in den Kern wandert. Aus den ungesättigten Säuren entstehen bei trockenem Erhitzen durch Decarboxylierung die Methenkohlenwasserstoffe, und zwar nicht nur aus den α,β -ungesättigten Säuren, sondern auch aus den β,γ -ungesättigten, falls auf sorgfältigen Ausschluß von Feuchtigkeit geachtet worden ist. Es hängt dies damit zusammen, daß bei β,γ -Lage der Doppelbindung die Decarboxylierung viel schwieriger erfolgt als bei α,β -Lage. Aus dem beim Erhitzen sich einstellenden Gleichgewicht

⁵⁵ Vgl. z. B. CH. K. INGOLD, Structure and mechanism in organic chemistry S. 470 (London, Bell & Sons 1953); Korrektur dazu J. READ und N. L. MCNIVEN, J. chem. Soc. [London] 1952, 153, 159.

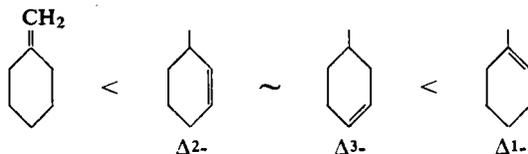
⁵⁶ J. prakt. Chem. [2] 41, 330 [1890].

⁵⁷ J. Amer. chem. Soc. 58, 1808 [1936].

zwischen β - γ - und α - β -ungesättigter Säure kommt ungeachtet ihrer viel geringeren Menge doch letztere zum Zuge; sie zersetzt sich rascher, und der gebildete Methenkohlenwasserstoff destilliert irreversibel ab.

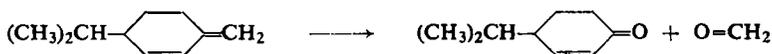
Als erster Methenkohlenwasserstoff wurde so schon 1901 das Methencycloheptan dargestellt (194). 1908 gelang die Synthese des β -Pinens aus Nopinon (263, 264 I) über die Nopinolessigsäure. Je nach den Bedingungen der Abspaltung wird daraus β -Pinen, α -Pinen oder auch Fenchon erhalten.

Die Gewinnung des Methencyclohexans im Jahre 1906 (236 II) ermöglichte den Vergleich der Stabilität der hexacyclischen ungesättigten Kohlenwasserstoffe C_7H_{12} (257, 258, 294). Aus der Isomerisierung mit Säuren ergab sich die Reihenfolge:



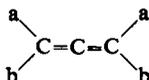
Sie ist heute durch exakte Messung der Hydrierungswärmen bestätigt und quantitativ festgelegt⁵⁸⁾. Bei der Isomerisation des Methenkohlenwasserstoffs wandert die Doppelbindung gleich in die benachbarte, stabilste Δ^1 -Lage. Bei Abwesenheit von Säure erwiesen sich ganz allgemein isolierte Doppelbindungen, auch semicyclische, in ihrer Lage als thermisch recht stabil, eine Erfahrung, welche die spätere Forschung in großem Umfange bestätigt hat.

Dagegen zeigt eine semicyclische Doppelbindung meist eine erhöhte chemische Reaktionsfähigkeit. Am auffallendsten ist diese beim β -Phellandren. 1902 wurde dieser Kohlenwasserstoff als Bestandteil des Wasserfenchelöls, in dem er 1886 durch L. PESCI aufgefunden worden war, als verschieden vom α -Phellandren des Bitterfenchelöls und Elemiöls erkannt (198 V, 208), das schon A. CAHOURS⁵⁹⁾ 1842 in ersterem aufgefunden hatte. Im Gegensatz zu letzterem wird es bei der Oxydation durch den Luftsauerstoff glatt zu Δ^2 -Isopropylcyclohexenon abgebaut (225 II):



α -Phellandren kann aus diesem Keton mit Hilfe der REFORMATZKY-SAYTZEFF-Reaktion synthetisiert werden (255 II, 256). Andere Kohlenwasserstoffe mit semicyclischer Bindung werden freilich keineswegs so glatt gespalten; zweifellos ist das konjugierte System des β -Phellandrens mit Schuld an der leichten Oxydierbarkeit.

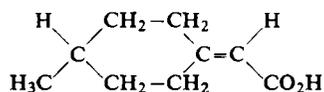
Das Studium der ungesättigten Säuren mit semicyclischer Doppelbindung brachte WALLACH in gemeinschaftlicher Arbeit mit W. H. PERKIN JUN. und W. J. POPE im Jahre 1909 zur Beantwortung einer seit langem in der Schwebe befindlichen stereochemischen Frage. VAN'T HOFF hatte für Allenverbindungen des Typus



⁵⁸⁾ R. B. TURNER und R. H. GARNER, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 253 [1957]; **80**, 1424 [1958]; G. CHURDOGLU und Y. RYPENS, *Bull. Soc. chim. belges* **67**, 185 [1958].

⁵⁹⁾ *Ann. Chem. Pharm.* **41**, 74 [1842].

optische Aktivität wegen ihrer Molekularasymmetrie vorausgesagt. Die gleiche, nicht durch ein asymmetrisches Kohlenstoffatom bedingte Asymmetrie liegt vor, wenn an Stelle einer der beiden Doppelbindungen sich ein Ring befindet. Während die erste optisch aktive Allenverbindung erst 1935 von P. MAITLAND und W. J. MILLS⁶⁰⁾ erhalten worden ist, glaubten W. MARCKWALD und R. METH⁶¹⁾ schon im Jahre 1906, für eine Verbindung des zweiten Typus ein Beispiel durch Spaltung der 4-Methyl-cyclohexylidenessigsäure



in optische Antipoden gefunden zu haben. Es ging alsbald in die Lehrbücher über; W. NERNST hat in seiner „Theoretischen Chemie“ noch in den nach 1920 erschienenen Auflagen die genannten Forscher als Entdecker dieser Art von Isomerie genannt.

Zweifel tauchten auf und gaben zu einer heftigen literarischen Fehde⁶²⁾ Anlaß, als PERKIN und POPE⁶³⁾, die sich von jeher für stereochemische Fragen interessierten, auf anderem („quite different“) Wege die 4-Methyl-cyclohexylidenessigsäure erhielten und als ihren Schmelzpunkt 70°, der später von WALLACH zu 66° korrigiert wurde, angaben, statt 40–41°, den MARCKWALD und METH gefunden hatten. Die englischen Forscher setzten sich darauf mit WALLACH in Verbindung. Dieser arbeitete, auf seine Erfahrungen über den Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Richtung der Abspaltung gestützt (266), für die 4-Methyl-cyclohexylidenessigsäure (268) wie für die 4-Methyl- Δ^1 -cyclohexenyllessigsäure⁶⁴⁾ ein vereinfachtes, über die in zwei diastereomeren Formen auftretende 4-Methyl-cyclohexanol-(1)-essigsäure-(1) laufendes Darstellungsverfahren aus. Dabei wurde es vollkommen klar, daß MARCKWALD und METH die Säure mit endocyclischer Doppelbindung in der Hand gehabt und somit ihren Spaltungsversuch am untauglichen Objekt vorgenommen hatten, da diese Säure ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt.⁶⁵⁾ Nunmehr wurde die richtige Säure mit Hilfe ihres Brucinsalzes in ihre optischen Antipoden gespalten und als Racemat erwiesen (273). An dieser Arbeit war JOHN READ, später lange Jahre Professor an der schottischen Universität ST. ANDREWS, beteiligt.

⁶⁰⁾ Nature [London] 135, 994 [1935]; wenig später E. P. KOHLER, J. T. WALTER und M. TISHLER, J. Amer. chem. Soc. 57, 1743 [1935].

⁶¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 1171; 2035; 2404 [1906].

⁶²⁾ Literatur ist zitiert Liebigs Ann. Chem. 371, 183 Ann. 7 [1909].

⁶³⁾ J. chem. Soc. [London], Proc. 22, 107 [1906].

⁶⁴⁾ Diese Säure war von WALLACH schon 1906, gleichzeitig mit MARCKWALD und METH erhalten worden: Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen Febr. 1906, 97 (235 III); Liebigs Ann. Chem. 347, 345 [1906] (236 II).

⁶⁵⁾ Der Irrtum von MARCKWALD und METH ist erklärlich. Freilich mußte nach WALLACHS Erfahrungen ihre Säure, die sie aus der 1-Methyl-cyclohexanol-(4)-essigsäure-(4) mit 30-proz. Schwefelsäure erhalten hatte, die Doppelbindung in der Δ^1 -Lage besitzen. Aber sie glaubten deswegen die Säure mit semicyclischer Bindung in Händen zu haben, weil Umwandlungsprodukte von ihr nur aus einer Säure von dieser Konstitution entstanden sein konnten. Dabei haben sie übersehen, daß sich bei den betreffenden Reaktionen ein Gleichgewicht zwischen beiden Säuren einstellt, aus dem heraus die α,β -Säure trotz ihrer geringen Menge rascher reagiert und stets aus der β,γ -Säure nachgeliefert wird – siehe oben S. LXXVI die Bildung von Methenkohlenwasserstoffen aus Δ^1 -Säuren, die WALLACH freilich erst 1908 beobachtet

Bemerkenswerterweise hat WALLACH die Veröffentlichung mit PERKIN und POPE⁶⁶⁾, die gleichzeitig in englischer Sprache erschien⁶⁷⁾, nicht in die nummerierte Liste seiner Annalenarbeiten aufgenommen, weil das in ihr bearbeitete Problem nicht von ihm selbst aufgeworfen war — ein Zeichen für seine Bescheidenheit. Aber kennzeichnend ist darin seine kritische Einstellung zur Hypothese des regulären Tetraeders als Modell: „Es ist von der zweifellos unkorrekten Annahme auszugehen, daß die Valenzen statt gegen die Ecken des regulären Tetraeders gerichtet sind. Wahrscheinlich kommen auch weit weniger symmetrische Lagen vor, die nicht statischer, sondern dynamischer Natur sind.“ Doch zum Schluß heißt es, die Bedeutung des gelungenen Experiments der Spaltung würdigend: „Es ist dies ein unabhängiger Beweis dafür, ein wie treues Bild unsere Strukturformeln von der Molekularkonstitution geben.“

WALLACH UND DIE STRUKTURFORMELN. UMLAGERUNGEN IN DER FENCHONREIHE

Wie WALLACH seine zunächst als Arbeitshypothese aufgestellten „Reaktionsformeln“ dem jeweiligen Stand der experimentellen Kenntnisse anzupassen verstand und sich schließlich zur richtigen Strukturformel durchrang, die wegen eintretender Umlagerungen nicht die nächstliegende war, sei am Beispiel des Fenchons und seiner Umwandlungen geschildert. Rechts-Fenchon wurde von ihm 1890 neben Campher aus einer von der Firma Schimmel & Co. überlassenen Keton-Fraktion des Fenchelöls in reinem Zustande isoliert (106 II), Links-Fenchon 1892 im Thujaöl neben Estern des Borneols aufgefunden (133 I). Beide Ketone erkannte er sofort als optische Antipoden. Eine weitgehende Analogie mit dem Campher sprang in die Augen, doch das Fenchon als stellungsisomeren „Epicampher“ aufzufassen, wie im ersten Augenblick vermutet wurde, verbot sich, weil keine Camphersäure bei der Oxydation entstand. Nur unter energischsten Bedingungen war ein oxydativer Abbau zu erreichen; nicht einmal mit konzentrierter Salpetersäure war ein solcher durchführbar, was eine Abtrennung des dem Rechts-Fenchon beigemengten Camphers ermöglichte. Permanganat in der Wärme gab schließlich nur Produkte weitestgehenden Abbaus (111): Dimethylmalonsäure, beweisend für eine mit zwei Kohlenstoffatomen verbundene geminale Dimethylgruppe $\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$, Essigsäure, deren Entstehung eine weitere Methylgruppe als C—CH₃ sehr wahrscheinlich machte, und nichtssagende Oxalsäure⁶⁸⁾.

hat (257, 258, 268). — Es liegt hier ein Fall der Dreikohlenstofftautomerie vor. [Der für besonders beweiskräftig gehaltenen, vermeintlichen Bildung von =CHBr aus der Säure mit Lauge und Bromwasser, die sie in Analogie zur Bildung von ω-Bromstyrol aus Zimtsäure in Beziehung setzten, liegen gröbere Irrtümer zugrunde. V. J. HARDEY, W. N. HAWORTH und W. H. PERKIN JUN. haben gezeigt, daß dabei ein Bromlacton entsteht (J. chem. Soc. [London] 93, 1952—1953 [1908]); die daraus erhaltene Carbonylverbindung hat sich als 1.4-Dimethylcyclohexanon-(2) erwiesen und ist kein Hexahydrobenzaldehyd, wie MARCKWALD und METH angenommen hatten.] Mit der überheblichen Bemerkung: „Diese Frage (nach der Lage der Doppelbindung) durch experimentelle Untersuchungen aufzuklären, liegt für uns kein Anlaß mehr vor“ hielten sie die Angelegenheit, in der sie PERKIN und POPE eines Irrtums ziehen, schon 1906 für erledigt.

⁶⁶⁾ Liebigs Ann. Chem. 371, 180 [1909].

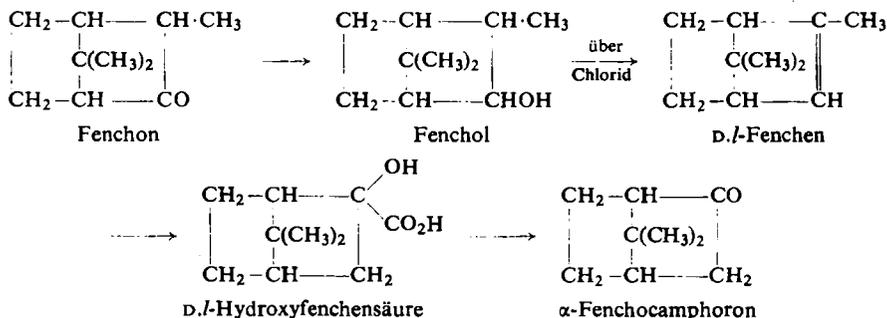
⁶⁷⁾ J. chem. Soc. [London] 95, 1789 [1909]; vgl. auch 99, 1510 [1911].

⁶⁸⁾ Auch die von J. A. GARDNER und G. B. COCKBURN 7 Jahre später (1898) durch mehrtägige Behandlung mit heißer Salpetersäure erhaltenen Produkte nicht ganz so weit gehenden Abbaus führten auf keine Strukturformel hin.

Auf eine vom Campher verschiedene Verteilung der Methylgruppen wiesen zwei Tatsachen hin: der durch Reduktion des Ketons erhaltene, dem Borneol entsprechende sekundäre Alkohol Fenchol (111) (von WALLACH Fenchylalkohol genannt) liefert bei der Wasserabspaltung nicht das feste Camphen, sondern ihm isomere, flüssige Fenchene; beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure wird das Fenchon in *m*-Cymol (134 II) übergeführt, während *Campher*, ebenso behandelt, *p*-Cymol liefert. Der Widerstand, den Fenchon der Oxydation mit Permanganat entgegensetzt, veranlaßte bereits 1893 WALLACH zur Ablehnung jeder Formel mit einer Isopropylgruppe mit ihrem oxydierbaren tertiären Wasserstoff, die er gleichzeitig für den Campher ablehnen zu müssen glaubte. 1895 konnte er mit Sicherheit Fenchon als bicyclische Verbindung ansprechen; an einer provisorischen Formel mit einem Vierring hielt er nicht lange fest.

Da die Oxydation des Fenchons keine näheren Hinweise auf dessen Struktur gab, wandte sich WALLACH in den Jahren 1895—1898 der Oxydation des Fenchens zu. Diesen Kohlenwasserstoff hatte er bereits 1891 aus dem Fenchol über mit Phosphor-pentachlorid bereitetes Fenchylchlorid erhalten, dem er mit Anilin oder Chinolin Chlorwasserstoff entzog (111). Jetzt mußte er feststellen (181), daß die Eigenschaften des Chlorides je nach den Darstellungsbedingungen verschiedene waren — erst Linksdrehung, nach Destillation Rechtsdrehung —; auch die aus ihm gebildeten Kohlenwasserstoffe waren verschieden: *D.l.*-Fenchon (nach der heutigen Nomenklatur von G. KOMPPA α -Fenchon) aus nicht destilliertem, *D.d.*-Fenchon (β -Fenchon) aus destilliertem Chlorid (der kleine Buchstabe gibt den Drehsinn an, der große die Zugehörigkeit zum Rechts-Fenchon).

Beide Fenchene ließen sich durch Permanganat zu zwei verschiedenen Hydroxyfenchensäuren mit gleicher Kohlenstoffzahl oxydieren, das α -Fenchon freilich unvergleichlich viel schwieriger (181, 195, 260). Die vorsichtige Weiteroxydation dieser Hydroxysäuren lieferte um ein Kohlenstoffatom ärmere Ketone, die *Fenchocamphorone* (180 III). Von diesen wurde das aus α -Fenchon erhaltene *D.d.*- oder α -Isomere näher untersucht; die nicht sehr übersichtlich verlaufende Oxydation mit Salpetersäure gab unter anderem *cis*-Apocamphersäure, womit dieses Fenchocamphoron als niederes Homologe des Camphers erwiesen war. (Aus den Oxydationsprodukten des *D.l.*- oder β -Fenchocamphorons konnte nur asymm. Dimethylbernsteinsäure herausgearbeitet werden, es konnte somit in der Struktur nicht dem Campher entsprechen.) Somit war die Konstitution des einen Fenchocamphorons und die der



Hydroxysäure, aus der es entstanden war, bewiesen. Unter Zugrundelegung von dessen Kohlenstoffgerüst wurde eine Formel für das Fenchon aufgestellt⁶⁹⁾, die allgemein für eine Anzahl Jahre akzeptiert wurde und mit der sich die über das α -Fenchon gehende Reaktionsfolge (S. LXXX) befriedigend darstellen ließ (195).

Der hierbei benutzten Fenchonformel gegenüber war WALLACH von vornherein recht skeptisch, besonders wegen der Bildung zweier Fenchene über die Fenchylchloride hinweg. Eingehende Überlegungen führten ihn bald dazu, eine anfangs angenommene Stereoisomerie zwischen α - und β -Fenchon abzulehnen, was vorher schon J. KONDAKOW und E. LUTSCHININ⁷⁰⁾ getan hatten. Ungeachtet der verhältnismäßig großen Beständigkeit gegenüber Permanganat mußte er das α -Fenchon auf Grund seiner Molrefraktion ebenso wie das β - als ungesättigten Kohlenwasserstoff ansprechen. Ein nicht leicht zu nehmender Einwand gegen seine obige Formel war das Ausbleiben der Bildung einer Ketosäure bei der Permanganatoxydation; die Entstehung einer α -Hydroxysäure wäre durch eine Formel mit semicyclischer Doppelbindung unmittelbar zu veranschaulichen gewesen. Doch zögerte WALLACH damit, nicht deshalb, weil dann bei der Entstehung des α -Fenchons eine Verschiebung der Doppelbindung hätte angenommen werden müssen — solche Wanderungen waren ihm schon öfters begegnet (S. LXIX) —, sondern weil die Existenz solcher Methenkohlenwasserstoffe damals noch recht zweifelhaft erschien, wengleich schon 1894 v. BAEYER das Terpinolen (S. LXX) als einen solchen mit Recht erkannt zu haben meinte. Da aber andererseits v. BAEYER⁷¹⁾ 1896 bei der Oxydation von Terpinolöl die in der Konstitution den Hydroxyfenchensäuren entsprechende Nopinsäure erhalten hatte, welche bei der Weiteroxydation Nopinon, entsprechend den Fenchocamphoren, gab, schien deren Bildung aus α -Pinen der oben gegebenen Bildung der α -Hydroxyfenchensäure aus einem endocyclischen Fenchon zu entsprechen. Aber schon 1899, ein Jahr nach der Aufstellung von WALLACHS erster Fenchonformel, vermutete G. WAGNER⁷²⁾ mit Recht, daß die Nopinsäure aus einem isomeren Pinen, das von WALLACH später β -Pinen genannt wurde, stamme, welches eine semicyclische Bindung enthalte. Fast gleichzeitig erteilte er dem Camphen die heute gültige Formel mit semicyclischer Bindung zu, wobei er dessen Bildung aus Borneol erstmalig richtig als Ergebnis einer Retropinakolinumlagerung deutete⁷³⁾. Ungeachtet dessen, daß alsbald F. W. SEMMLER⁷⁴⁾ die semicyclische Bindung im β -Pinen, von ihm Pseudopinen genannt, und im Sabinen bewies, nahm WALLACH die Frage nach der Existenz von Methenkohlenwasserstoffen auf synthetischem Wege in Angriff (S. LXXVI). Angesichts der 1901 geglückten Synthese von Methencycloheptan aus Cycloheptylideneisigsäure (S. LXXVII) trug WALLACH nun keine Bedenken mehr, dem α -Fenchon die richtige Formel mit semicyclischer Bindung zuzuerteilen.



⁶⁹⁾ Fast gleichzeitig mit WALLACH kamen auch GARDNER und COCKBURN zu dieser Formel.

⁷⁰⁾ J. prakt. Chem. [2] **60**, 257 [1899]; **62**, 1 [1900]; **65**, 201 [1902]. Sie hielten Fenchylchlorid für ein Gemisch tertiärer Chloride, obwohl es aus einem sekundären Alkohol entstanden war; wie wir heute wissen, ist dies wenigstens teilweise richtig. WALLACH hat sich zur Konstitution der Fenchylchloride nicht geäußert.

⁷¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 1923 [1896].

⁷²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 2083 [1899].

⁷³⁾ J. russ. phys. chem. Ges. **31**, 680 [1899].

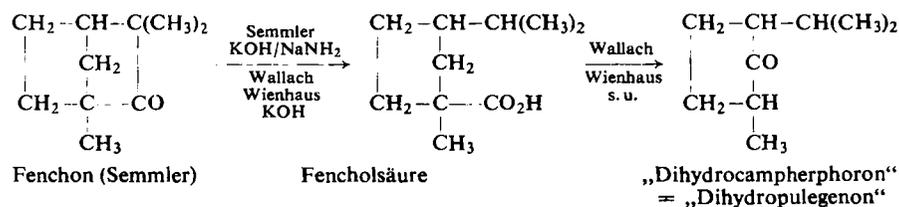
⁷⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 1458 [1900].

Dabei hatte WALLACH mit seiner ersten Formel mit endocyclischer Doppelbindung doch nicht ganz daneben gegriffen, denn wir wissen heute, daß alle von ihm angegebenen Verfahren zur Gewinnung von α -Fenchon, einschließlich der Umsetzung des Fenchylamins mit salpetriger Säure, die nach ihm, neben etwas Limonen, „reinstes“ α -Fenchon geben soll, auch das ζ -Fenchon⁷⁵⁾, dem seine erste Formel zukommt, zu

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ | \qquad \quad | \\ | \qquad \quad | \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ | \qquad \quad | \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \alpha\text{-Fenchon} \end{array}$$

einigen Prozenten entstehen lassen; diese waren um so leichter zu übersehen, als dieses keine charakteristischen Derivate bildet⁷⁶⁾. Die neue Formel verlangte eine Wanderung der Doppelbindung bei der Bildung von α -Fenchon aus Fenchol; gegen die Richtung dieser Wanderung ließ sich damals noch nichts einwenden, weil die Erfahrung, daß eine semicyclische Doppelbindung die Neigung hat, in den Ring zu wandern, erst später (1909–1911) von WALLACH gemacht worden ist. Überdies steht bei der Besonderheit des bicyclischen Systems auch heute noch nicht fest, ob α - oder ζ -Fenchon energieärmer ist.

In das sonst recht geschlossen erscheinende Bild der Umwandlungen des Fenchons ließ sich die Strukturisomerie des α - mit dem β -Fenchon nicht ohne weiteres einfügen, da von letzterem nur bekannt war, daß es wie das α -Fenchon ein semicyclischer Kohlenwasserstoff sein mußte wegen der Bildung von β -Hydroxyfenchensäure und β -Fenchocamphoron (180 III, 181, 195) bei der Oxydation. Ohne sich auf diesen noch rätselhaften Punkt zu beziehen, kam F. W. SEMMLER 1905 zu der Auffassung, daß zwischen Fenchon und α -Fenchocamphoron eine Strukturänderung geschaltet sei; so änderte er die Stellung der Methylgruppen in der WALLACHSchen Formel ab und schlug die heute als richtig erkannte Formel für das Fenchon vor⁷⁶⁾:



Sie gleicht bis auf die Stellung der einzelnen Methylgruppe einer alten, 10 Jahre früher von F. TIEMANN⁷⁷⁾ aufgestellten Formel, die WALLACH auf Grund seiner Versuche zu Recht hatte ablehnen müssen. SEMMLERS Formel machte, im Gegensatz zu der von TIEMANN wie auch der von WALLACH, die Widerstandsfähigkeit des Fenchons gegenüber Oxydationsmitteln verständlich.

SEMMLER stützte seine Formel noch durch Ringspaltung des Fenchons mit Natriumamid zum Fencholsäureamid⁷⁸⁾, eine Reaktion, wie sie auch bei anderen

⁷⁵⁾ W. HÜCKEL und H. KINDLER, Chem. Ber. 80, 197 [1947].

WALLACH hat zwar die Ketosäure, die bei der Oxydation des ζ -Fenchens gebildet wird, nicht gefunden; wie sorgfältig er gleichwohl gearbeitet hat, zeigt der Umstand, daß er die Keto-säure gefunden hat (194), die aus dem endocyclischen γ -Fenchon entsteht (G. KOMPPA, Liebigs Ann. Chem. 470, 129 [1929]).

⁷⁶⁾ Chem.-Ztg. 29, 1913 [1905]; Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 2581 [1906]; 40, 440 [1907].

⁷⁷⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 1087 [1895].

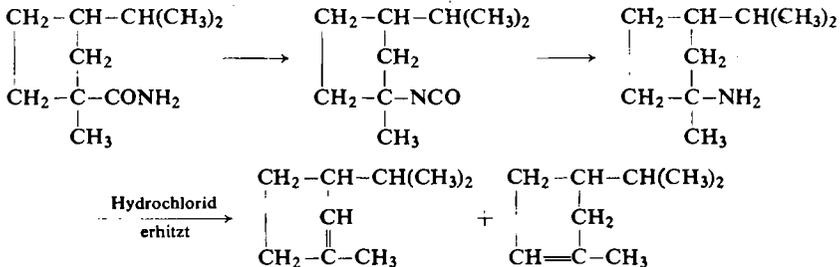
⁷⁸⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 2582 [1906], Formel. 2b) steht in dessen Formel irrtümlich COONH₂ statt CONH₂.

Ketonen mit vollständiger Alkylierung der dem Carbonyl benachbarten Atome beobachtet wird. Die Struktur der Fencholsäure und ihres Amids konnte damals noch nicht als absolut bewiesen gelten; aber sie konnte auch kaum eine andere als die heute angenommene sein.

Das genügte jedoch WALLACH nicht, seine bewährte Formel aufzugeben. Allerdings war er sich klar, daß seine Fenchonformel auf nicht so sicheren Füßen stand wie die des α -Fenchocamphorons, und so bemerkte er hierüber noch in der ersten Auflage seines Buches „Terpene und Campher“ 1909 zur Formel von SEMMLER:

„Die Möglichkeit, daß diese etwas veränderte Auffassung über die Stellung der Methylgruppen im Fenchonmolekül meiner Annahme gegenüber sich Bahn brechen wird, ist zuzugeben. Vorläufig genügen die experimenellen Anhaltspunkte meines Erachtens noch nicht, um zum Verlassen der alten Formel zu nötigen.“

Aber noch im gleichen Jahre konnte er mit seinem Mitarbeiter HEINRICH WIENHAUS den Beweis für die neue Formel erbringen. Beim Schmelzen des Fenchons mit Ätzkali, das im gleichen Sinne wie das von SEMMLER verwendete Natriumamid reagiert, bildete sich unter Aufspaltung des Ringes zwischen Ketogruppe und dem die gem. Dimethylgruppe tragenden Kohlenstoffatom glatt *Fencholsäure* (271 I, 282), eine Reaktion, welche der schon sehr lange bekannten Einwirkung von Ätzkali auf Campher, die zur Campholsäure führt⁷⁹⁾, entspricht. Unmittelbar anschließend wurde die Konstitution der Fencholsäure als 1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentancarbonsäure-(1) durch Überführung in das Dihydrocampherphoron bewiesen:



Das Nitrosochlorid dieses Kohlenwasserstoffgemisches, mit Zink und Eisessig reduziert, gab das gesättigte Keton 1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentanon-(2) (s. oben), dessen Konstitution bewiesen war (210, vgl. 271, 282).

WALLACH zögerte nun keinen Augenblick mehr, die SEMMLERSche Formel für das Fenchon anzuerkennen und bei der Bildung des α -Fenchens eine dem Übergang von Borneol in Camphen entsprechende Retropinakolinumlagerung nach G. WAGNER anzunehmen, wie es schon SEMMLER getan hatte. Doch konnte er es sich nicht versagen, darauf hinzuweisen, daß damit neben der Bildung von α -Fenchen einherlaufende Reaktionen, die Bildung von Limonen und die Entstehung von β -Fenchen, dadurch noch keine Erklärung finden. Er hat sich nur mit Andeutungen begnügt, die Notwendigkeit der näheren Untersuchung der Abbauprodukte des β -Fenchens zur Er-

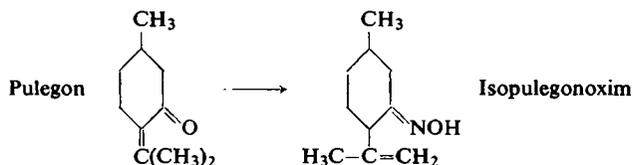
⁷⁹⁾ DELALANDE, Ann. Chim. Physique [3] 1, 120 [1841]; Ann. Chem. Pharm. 38, 337 [1841]; vgl. M. GUERBET, C. R. Séances hebdom. Acad. Sci. 148, 720 [1909].

mittlung von dessen Struktur betont und ganz allgemein die Labilität bicyclischer Ring-systeme hervorgehoben, zumal im Zusammenhang mit seiner Beobachtung aus dem Jahre 1908, daß aus Nopinoleisigsäure oder deren Ester unter noch nicht genau fest-zulegenden Versuchsbedingungen bald α -, bald β -Pinen und daneben auch Fenchene erhalten werden können. Obwohl heute durch intensive Arbeit mehrerer Forscher, besonders O. ASCHAN, G. KOMPPA, W. QVIST, N. J. TOIVONEN und S. NAMETKIN, die Struktur sämtlicher möglicher 7 Fenchene bekannt geworden ist, können die Rät-sel, die ihre Bildung unter verschiedenen Bedingungen aufgibt, auch heute noch nicht als restlos gelöst gelten.

ISOMERISATION BEI DER BILDUNG VON OXIMEN. BECKMANNSCHE UMLAGERUNG

Auf ein ganz anderes Gebiet der Isomerisationen führte das Studium der Oxime, die zunächst nur als charakteristische Derivate der Carbonylverbindungen herge-stellt wurden, dann aber, weil ungesättigte Oxime auch durch Abspaltung von Chlor-wasserstoff aus Nitroschloriden mit Natriummethylat oder Natriumacetat in Eis-essig entstehen (S. LX), große Bedeutung als Zwischenglieder bei Umwandlungen er-langten. Mit ihnen hat sich WALLACH daher eingehend beschäftigt.

Die Bildung aus Carbonylverbindungen wurde durch Hydroxylamin-hydrochlorid in mit Ammoniak gepufferter Lösung oder erforderlichenfalls bei Anwesenheit von viel überschüssigem Alkali bewirkt; die Entstehung *syn-anti*-isomerer Oxime wurde dabei öfters beobachtet. Schon bei der Entstehung der Oxime können Isomerisati-onen eintreten, wenn in stark alkalischer Lösung gearbeitet wird. Dies ist beim *Pulegon* notwendig, um die Anlagerung von Hydroxylamin an dessen C=C-Doppel-bindung zu vermeiden. Das schon 1893 erhaltene, optisch aktive Oxim (138 III) leitet sich aber vom *Isopulegon* (267) ab, wie sich daraus ergibt, daß dieses daraus durch Spaltung mit wäßriger Oxalsäure regeneriert wird. Früher war es für *Pulegonoxim* (138 III) gehalten worden, weil Schwefelsäure *Pulegon* lieferte; dieses ist aber, wie WALLACH erst 1907 feststellte, durch Rückisomerisation gebildet. Bei Entstehung des *Isopulegonoxims* ist deswegen bemerkenswert, weil hierbei ein konjugiertes System in ein nicht konjugiertes übergeht:



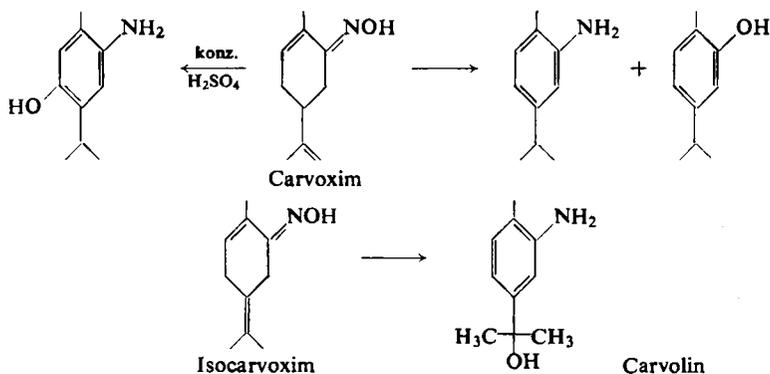
Bei der Zerlegung mit Schwefelsäure bildet sich das konjugierte System zurück⁸⁰⁾; mit Oxalsäure dagegen entsteht das zugrundeliegende *Isopulegon*⁸¹⁾.

Während hier einfach eine Wanderung von Doppelbindungen stattfindet, verlaufen Isomerisationen bei den Oximen des *Carvons* und *Isocarvons* verwickelter. Die Bil-dung des *Carvonoxims*, dessen Darstellung erheblich verbessert wurde (133 II, 144 I, 145), verläuft freilich ganz normal; es wurde in aktiver wie inaktiver Form sowohl

⁸⁰⁾ Liebigs Ann. Chem. 277, 161 [1893], und wieder 365, 243 [1909].

⁸¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 365, 246 [1909].

aus Carvon direkt, wie aus *d*- und *l*-Limonen und Dipenten über die Nitroschloride dieser Kohlenwasserstoffe (95, 96) gewonnen, was die konfigurativen Zusammenhänge dieser Verbindungen klarlegte. Die Doppelbindung in der Seitenkette vermag noch 1 Mol. Hydroxylamin anzulagern (144 I). Die Isomerisierung zum Isocarvoxim (156, 234) mit der semicyclischen Bindung wird hier erst durch Anlagerung von HCl oder HBr und Wiederabspaltung durch Methylat erreicht. Die beiden Oxime verhalten sich beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure verschieden: Carvoxim gibt Carvacrylamin neben Carvacrol (133 II), Isocarvoxim Carvolin = 8-Hydroxy-carvacrylamin (234); Carvoxim, kurz mit konzentrierter Schwefelsäure schwach erwärmt, geht in *p*-Amino-thymol über (144 I).



Das Studium der Oxime cyclischer Ketone führte weiter zu Untersuchungen über die BECKMANNsche Umlagerung 1. und 2. Art; erstere gibt die sog. Isoxime, letztere, die zumal beim Campheroxim und Fenchonoxim eintritt, zu ungesättigten Nitrilen. So wichtig auch die Bildung der Nitrile (106 II, 138 u. a. m.) mit ihren Umwandlungen für die Forschungen WALLACHS gewesen ist, so soll hier doch nur von der bekannteren BECKMANNschen Umlagerung 1. Art, die zu Säureamiden führt, die Rede sein. BECKMANN⁸²⁾ selbst hatte bereits die aus Menthonoxim entstehende Verbindung für ein Lactam gehalten, war aber den Beweis dafür schuldig geblieben. WALLACH lieferte ihn mit der überraschend leicht erfolgenden Aufspaltung des Lactamringes durch verdünnte Säuren, die zu gesättigten Aminofettsäuren führt; damit ließ sich auch die Konstitution festlegen. Gleichzeitig verbesserte er die Darstellung der Lactame durch Einführung von Eisessig/Schwefelsäure als umlagerndem Mittel anstelle des bis dahin verwendeten Phosphorpentachlorids oder Phosphorpenoxyds, wodurch die Ausbeute auf bis zu 80% erhöht wurde (192).

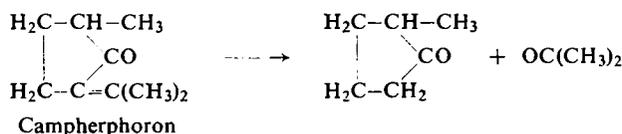
Im Zuge der Darstellung zahlreicher Isoxime wurde auch 1900 zum ersten Male ϵ -Caprolactam aus Cyclohexanonoxim gewonnen (191, 192 II). Diesem hätte damals niemand die große technische Bedeutung vorausgesagt, die es heute als Grundstoff der Polyamidfaser besitzt. Das Verfahren der katalytischen Hydrierung mit Nickel, das SABATIER und SENDERENS entwickelt haben und später auch WALLACH Ausgangsmaterial für seine Untersuchungen in der hydroaromatischen Reihe lieferte, war damals noch nicht bekannt. So wurde, um Cyclohexanon zu erhalten, Salicylsäure mit Natrium

⁸²⁾ Liebigs Ann. Chem. 289, 390 [1896].

in siedendem Amylalkohol reduziert⁸³⁾, wobei durch Säurespaltung intermediär gebildeter Cyclohexanon- β -carbonsäure Pimelinsäure entsteht; 300 g dieser kostbaren Säure wurden durch Erhitzen ihres Natriumsalzes mit Natronkalk in Cyclohexanon übergeführt.

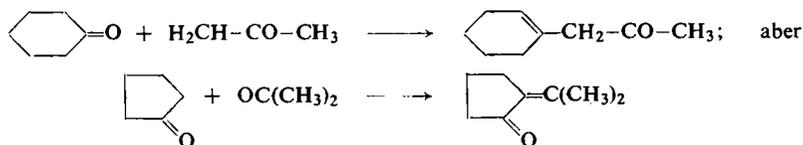
SYNTHESEN ALICYCLISCHER VERBINDUNGEN: KONDENSATIONSREAKTIONEN

Die synthetischen Versuche, die zunächst das Ziel hatten, das chemische Verhalten der Stammsubstanzen der cyclischen Terpene kennen zu lernen, gingen aus vom optisch aktiven *l*-Methylcyclohexanon-(3), das WALLACH 1895 in Umkehrung einer Aldolkondensation aus Pulegon mit Säuren wie mit alkoholischem Alkali neben Aceton erhalten hatte (164). Durch eine entsprechende Hydrolyse wurde 10 Jahre später aus dem Campherphoron, das durch trockenes Erhitzen von camphersaurem Kalk leicht zugänglich ist, hier aber nur mit Alkali (Natronkalk), als einfaches Keton mit Fünfring das 1-Methyl-cyclopentanon-(2) gewonnen (215, 216):



Erst später wurden einfache hydroaromatische Verbindungen durch Hydrierung der aromatischen Stammsubstanzen, zumal der Phenole, allgemeiner zugänglich.

Für Synthesen nahmen die Kondensationsreaktionen der alicyclischen Ketone alsbald einen breiten Raum ein, wobei sich die Neigung mancher Ketone zur Selbstkondensation, die gesondert studiert wurde, störend bemerkbar machen konnte. Überraschenderweise ließ sich die Spaltung des Pulegons nicht umkehren; es zeigte sich, daß sich Aceton mit Sechsringketonen anders, nämlich zu Cyclohexenylacetonen (292), aber nicht zu Isopropylidencyclohexanon kondensiert. Fünfringketone liefern dagegen nur Isopropylidenketone (292) neben den hier besonders leicht sich bildenden Produkten einer einfachen oder mehrfachen Selbstkondensation:



Beim Studium der Selbstkondensation wurde eine Erschwerung durch ein dem Carbonyl benachbartes Alkyl festgestellt (250 VII); eigenartigerweise hat WALLACH den von seinem Vorgänger V. MEYER geschaffenen Ausdruck „sterische Hinderung“ anscheinend niemals benutzt.

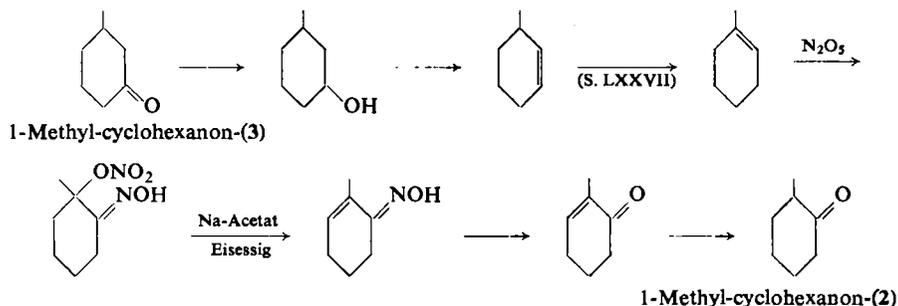
Auch bei der Kondensation mit Aldehyden, von denen zumal der Benzaldehyd und substituierte Benzaldehyde (184 I–VII, 240), gelegentlich auch der Hexahydrobenzaldehyd (236 II), benutzt wurden, machte sich eine solche Erschwerung bemerkbar. Solche Kondensationen ließen ebenso wie in der Fettreihe durch Bildung von Mono- oder

⁸³⁾ A. EINHORN und LUMSDEN, Liebigs Ann. 286, 259 [1895].

Dibenzylidenverbindungen die Zahl der neben dem Carbonyl stehenden Methylengruppen erkennen. In einigen Fällen konnten bei Kondensationen mit Benzaldehyd in stark verdünnter alkalischer Lösung die aldolartigen Primärprodukte gefaßt werden (250 VII). Einige ungesättigte Ketone verhielten sich anomal, z. B. das $\Delta^{4,5}$ -Menthon, das sich mit 2 Moll. Benzaldehyd kondensieren ließ (184 VI). Systematische Untersuchungen über die Abhängigkeit der Kondensationsgeschwindigkeit sowohl von der Konstitution der Ketone wie der der Aldehyde — z. B. *o*-, *m*-, *p*-Nitro-benzaldehyd, *o*-Chlor-benzaldehyd — und den Kondensationsbedingungen — Lauge verschiedener Konzentration, Säuren, auch 98-proz. Ameisensäure, Kaliumcyanid — wurden durchgeführt (250 VII), wobei wertvolle Erfahrungen gesammelt worden sind.

Die Kondensation cyclischer Ketone mit Ameisensäure zu Hydroxymethylenverbindungen nach CLAISEN (149, 213) sowie die Kondensation mit Mercaptanen (176) seien kurz erwähnt. Von der großen Bedeutung der über eine metallorganische Verbindung führenden Kondensation mit α -bromierten Säureestern nach REFORMATZKY-SAYTZEFF ist bereits die Rede gewesen.

An den Schluß der Reaktionen einfacher alicyclischer Verbindungen sei die Überführung von 1-Methyl-cyclohexanon-(3) in 1-Methyl-cyclohexanon-(2) gestellt, durch die letzteres erstmalig im Jahre 1903 zugänglich wurde (214):



WALLACH UND DIE STRUKTURCHEMIE

WALLACH hat das Aufblühen der Strukturchemie miterlebt und die ungeheuren Erfolge gesehen, welche die sinnvolle Weiterentwicklung der Ideen von KEKULÉ und COUPER mit der von BUTLEROW als „Struktur“ bezeichneten Vorstellung vom Bau der Moleküle der organischen Chemie beschert hat. Doch diese Leistung der Theorie hat ihn nicht blind gegen ihre Schwächen, genauer gesagt, ihre Unvollkommenheiten, gemacht. Bei seinem Lehrer KEKULÉ selber hatte er erlebt, wie hemmend sich starres Festhalten an für grundlegend gehaltene Dogmen, wie die konstante Wertigkeit der Elemente, sich auf den Fortschritt auswirken konnten. Früh erkannte er, daß das bei der Ermittlung von Strukturen dienende Prinzip der möglichst geringen Strukturänderung bei chemischen Reaktionen durchbrochen werden konnte; hatte doch gerade im Bonner Institut E. LINNEMANN deswegen bereits 1871 eindringlich vor dessen Überschätzung gewarnt⁸⁴⁾. So wurde er vorsichtig, ja manchmal übervorsichtig; die aus Tetraedern aufgebauten Modelle sah er kritischer an als viele

⁸⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. **159**, 251 [1871]; **162**, 12 [1872].

seiner Zeitgenossen, aber ohne in eine hemmungslose, unfruchtbare Kritik zu verfallen, wie sie KOLBE zur Ablehnung der Stereochemie ebenso wie der Strukturchemie überhaupt geführt hatte (vgl. dazu S. LXXIX). Seine kritische Einstellung Strukturbestimmungen gegenüber hat sich vielmehr fruchtbar ausgewirkt, weil sie ihn dazu führte, von verschiedenen Seiten her an die Verbindungen mit dem Experiment heranzugehen.

In seinem Werk „Terpene und Campher“⁸⁵⁾ hat er zum Ausdruck gebracht, wie er strukturchemische Überlegungen wertete:

„Eine besondere Bemerkung sei an dieser Stelle noch erlaubt in bezug auf den Wert, den man der ersten Aufstellung einer „richtigen Formel“ für eine noch nicht erschöpfend untersuchte Verbindung zuschreiben soll. Das Aufstellen einer Formel hat zunächst doch lediglich die Bedeutung einer *Hilfshypothese* für die experimentelle Forschung und in diesem Sinne sind . . . die durch Formelbilder *erläuterten Prognosen* zu verstehen, denn ohne solche „*Arbeitshypothesen*“ waren von Anbeginn systematische und erfolgreiche Untersuchungen auf dem Gebiete der Terpene überhaupt nicht möglich. Ob man seine Arbeitshypothesen ausgiebig veröffentlicht oder nicht, ist wohl lediglich Sache des Temperaments“.

Darin unterschied sich WALLACH typisch von A. v. BAEYER, der sich durch sein Temperament öfters verleiten ließ, voreilig Hypothesen in die Welt zu setzen, die er dann ebenso rasch wieder aufgab, wenn sie mit neuen Experimenten nicht in Einklang zu bringen waren. „Die Formel des Benzols ist wieder einmal für die nächsten 14 Tage festgelegt“, scherzte man, wie H. RUPE erzählt, im Münchner Laboratorium. Im Grunde genommen hatte BAEYER freilich, im Gegensatz zu manchen anderen Forschern, doch die gleiche Einstellung zu seinen Arbeitshypothesen wie WALLACH: „Ich wollte nicht sehen, ob ich Recht hatte, sondern wie die Stoffe sich verhielten“. Allerdings ist nicht zu verkennen, daß BAEYER eine spekulative Ader besaß, die WALLACH abging.

Das zeigt sich nicht allein in der sparsamen Veröffentlichung eigener Arbeitshypothesen, sondern auch in seiner Stellungnahme zu den Spekulationen anderer. Niemand hat er sich zur Erklärung von Reaktionsverläufen der THIELESchen Theorie der Partialvalenzen bedient, die sein Schüler BORSCHÉ öfters anzuwenden versucht hat, und deren Anwendung bei manchen deutschen Chemikern üppig ins Kraut schoß, freilich ohne Zutun von seiten des immer schweigsamer werdenden THIELE selbst. War doch in der damaligen Zeit mit spekulativ aufgestellten, experimentell unzureichend gestützten Formeln und dem manchmal zu energischen Verfechten solcher der Wissenschaft oft genug ein schlechter Dienst erwiesen worden. Hatte doch selbst ein G. WAGNER⁸⁶⁾ für das Pinen zunächst eine Formel vorgeschlagen, die nicht über ältere Strukturvorschläge hinausführte, ehe er die richtige⁸⁷⁾ fand, nach deren Aufstellung er dann aber wieder mit einer falschen α -Pinenformel liebäugelte, die der BREDTSchen Regel widerspricht⁸⁸⁾. Die geniale Intuition WAGNERS ist nicht so sehr in der richtigen Formel für das α -Pinen zu sehen, als vielmehr in der erst etwas später⁸⁹⁾ gewonnenen Erkenntnis, daß bei der Bildung von Bornylchlorid

⁸⁵⁾ 2. Aufl., S. 205. Sperrdruck im Original.

⁸⁶⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 24, 2187 [1891].

⁸⁸⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 2275 [1894].

⁸⁷⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 1651 [1894].

⁸⁹⁾ J. russ. physik. chem. Ges. 31, 680 [1899].

aus Pinen — und entsprechend von Isobornylchlorid aus Camphen — eine Retropin-akolinumlagerung des Kohlenstoffgerüsts eintritt. Weder kann man WAGNER allein das Verdienst zusprechen, auf die richtige Pinenformel gekommen zu sein, noch beispielsweise auch SEMMLER bei der von ihm aufgestellten richtigen Formel für das Fenchon; umfassende experimentelle Beobachtungen anderer Forscher, darunter nicht zum wenigsten WALLACH, mußten erfolgt sein, ehe der Schlußstein gesetzt werden konnte. „Natürlich wird der, der viele — auf dem Papier ja leicht zu entwerfende Formeln — auf den Markt bringt, auch die Chance haben, daß sich darunter richtige befinden. Falls aber einer Formel keine ganz neue originelle Idee zugrunde liegt, wird man die bloße Aufstellung einer solchen „Formel“ für eine Verbindung doch wohl geringer zu bewerten haben als die Arbeiten, die zu der Erkenntnis führen, daß eine Formel wirklich haltbar ist“⁹⁰⁾. Ein solches Urteil ist freilich für die Aufstellung der Harnsäureformel durch L. MEDICUS, die WALLACH in diesem Zusammenhang nennt, doch zu hart. MEDICUS, wenn er auch selbst experimentell nichts Entscheidendes für den Beweis dieser Formel beigebracht hat, konnte sich nämlich immerhin auf ein recht umfangreiches, wenn auch nicht absolut beweiskräftiges Beobachtungsmaterial stützen, das zahlreiche Forscher zusammengetragen hatten; dabei hat er mit gesundem Instinkt das Richtige getroffen. Auf die Fenchonformel von SEMMLER, auf die WALLACH obige Ausführungen übrigens nicht bezogen wissen will, trifft es auf keinen Fall zu. In den auf diese Formelweisenden Gedankengängen stecken die von WALLACH für die Aufstellung einer richtigen Formel geforderten originellen Ideen. Sie machen auf bestimmte unbefriedigende Punkte in der bis dahin allgemein angenommenen Formel aufmerksam, die durch die vorgeschlagene andersartige Verteilung der Methylgruppen zwanglos beseitigt werden konnten. Hatte doch WALLACH selbst seinerzeit beim Campher in allen bis 1893 aufgestellten Formeln schwache Punkte erkannt; als diese dann mit der genialen, in der Campherformel von BREDT steckenden Idee der Brückenstruktur mit einem Schlage verschwanden, nahm er diese sofort an, ohne die sie endgültig beweisenden Synthesen von G. KOMPPA 1903⁹¹⁾ und später und W. H. PERKIN JUN. 1904 und 1906⁹²⁾ abzuwarten. Daß er sich dennoch gegen die Formel von SEMMLER für das Fenchon selbst angesichts eines neuen, kaum anfechtbaren, aber gleichwohl nicht absolut bindenden experimentellen Beweises (S. LXXXII) zurückhaltend verhielt, wird verständlicher, wenn man bedenkt, daß früher SEMMLER mit seinen Formeln nicht immer eine so glückliche Hand gehabt hat. Hatte er doch zusammen mit F. TIEMANN⁹³⁾ für das Pinen eine völlig abwegige Formel ohne den von WALLACH längst richtig geahnten Vierring aufgestellt, selbst nachdem G. WAGNER bereits die richtige Formel gegeben hatte. Ferner hatte er das Isoborneol für einen tertiären Alkohol gehalten⁹⁴⁾ und sich bei der Terpinenformel geirrt⁹⁵⁾. Überdies fan-

⁹⁰⁾ Terpene und Campher, 2. Aufl., S. 206.

⁹¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 4332 [1903]; 41, 4470 [1908]; 44, 861 [1911]; Liebigs Ann. Chem. 370, 209 [1909].

⁹²⁾ J. chem. Soc. [London] 85, 128 [1904]; 89, 795 [1906].

⁹³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 1351 [1895].

⁹⁴⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 1016 [1902]. Auch G. WAGNER hat diese Anschauung vertreten, für die sich zuerst A. v. BAEYER auf der Naturforscherversammlung 1897 ausgesprochen hatte.

⁹⁵⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 718 [1901]; s. dazu O. WALLACH, ebenda 40, 600 [1907] (243).

den sich in SEMMLERS Arbeiten auch experimentelle Irrtümer, die WALLACH berichtigen mußte⁹⁶⁾, so daß dieser mehrfachen Grund hatte, böse auf SEMMLER zu sein. Wie sich WALLACH im Laufe der Zeit zur Erkenntnis der Struktur des Fenchons vom Beginn seiner Untersuchungen an bis zu einer den von SEMMLER beschrittenen Weg der Beweisführung zu Ende führenden Experimentaluntersuchung durchgerungen hat, spiegelt die Denkweise eines experimentell eingestellten Chemikers bei strukturchemischen Forschungen besonders gut wider⁹⁷⁾.

Das Bild von WALLACHS Einstellung zur chemischen Wissenschaft wäre unvollständig, wenn man nicht auch der Beachtung gedächte, welche deren historische Seite bei ihm fand. Seine kritische Einstellung theoretischen Schlußfolgerungen gegenüber dürfte durch die Beschäftigung mit der Geschichte der Chemie und anderer Naturwissenschaften mit bedingt gewesen sein. In Originalveröffentlichungen ist dies freilich kaum zum Ausdruck gekommen, doch merkte man in seinen Vorlesungen etwas davon. Ferner zeugt davon die Herausgabe des Briefwechsels zwischen BERZELIUS und WÖHLER, die er, mitten in der intensivsten Experimentalarbeit steckend, 1900–1901 besorgte. Nachrufe widmete er seinem verehrten Lehrer A. KEKULÉ⁹⁸⁾, seinem Arbeitsgenossen im Laboratorium von WICHELHAUS, C. LIEBERMANN⁹⁹⁾ und seinem Göttinger Kollegen B. TOLLENS¹⁰⁰⁾.

Auch seiner Mitarbeit in der Atomgewichtskommission, der er mit H. LANDOLT und W. OSTWALD zusammen angehörte, muß schließlich noch gedacht werden.

RÜCKBLICK

WALLACHS Arbeitsgebiet wird heute von der großen Öffentlichkeit nur noch wenig beachtet, während andere Arbeitsgebiete der Großen seiner Zeit: Kohlenhydrate, Eiweißstoffe, Alkaloide sich nach wie vor des lebhaftesten Interesses der chemischen Forschung erfreuen. Seine Leistung kommt daher der heutigen Generation nur wenig zum Bewußtsein. Doch man sollte nicht vergessen, daß die klassischen Arbeiten auf

⁹⁶⁾ So wurde der Alkohol des Majoranöls, den SEMMLERS Schüler WILHELM BILTZ als „zweifellos“ identisch mit α -Terpineol (Δ^1 -Menthenol-(8)) erklärt hatte (Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 995 [1899]), von WALLACH und BÖDECKER (richtig „Boedecker“, vgl. S. XLII) [Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 596 [1907]] als „Terpinenol-(4)“ (Δ^1 -Menthenol-(4)) erkannt (243). Als daraufhin BILTZ, damals junger Ordinarius in Clausthal, sehr aufgeregt nach Göttingen kam und sich von der Unrichtigkeit seiner früheren Annahme überzeugen mußte, meinte WALLACH freundschaftlich: „Lieber Herr BILTZ, Sie hätten sich einen besseren Doktorvater wählen sollen“. Nach WALLACHS Meinung nahm SEMMLER seine Pflichten als Hochschullehrer und besonders auch als Betreuer seiner Doktoranden nicht ernst genug, von denen ihn seine Tätigkeit als Reichstagsabgeordneter und die Bewirtschaftung seines Landgutes in Pommern nur zu sehr abzogen; der Grund zu persönlicher Abneigung war schon dadurch gelegt.

⁹⁷⁾ Auf einem ganz anderen Gebiet zeigt sich dies in den Experimentaluntersuchungen von EMIL FISCHER über die Konstitution des Coffeins, dessen Formel nach MEDICUS er noch für falsch hielt, nachdem er sich längst schon von der Richtigkeit der Formeln dieses Forschers für Harnsäure, Xanthin und andere Purinverbindungen überzeugt hatte. K. HOESCH, EMIL FISCHER, Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 264 [1921].

⁹⁸⁾ Nachr. K. Ges. Wissenschaften Göttingen 1897; Naturwiss. Rundschau 11, Nr. 24 [1897] (169).

⁹⁹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 51, 1135 [1918] (mit P. JACOBSON) (313).

¹⁰⁰⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 51, 1539 [1918] (314).

dem Terpenegebiet, zu denen WALLACH durch seine Pionierarbeiten das Tor aufgestoßen hat und auf dem dann zahlreiche Forscher tätig gewesen sind, eine Grundlage für die organisch-chemische Forschung bilden. Besonders die heute mit im Vordergrund der Naturstoffforschung stehende Chemie der Sterine baut darauf auf; ist doch bei diesen wie bei den Terpenen das Isopren der Grundbaustein. Seine Zeit hat die Bedeutung WALLACHS als großer Forscher durch die Verleihung des Nobelpreises anerkannt und vor aller Augen sichtbar werden lassen. Seine Größe ist aber von anderer Art als diejenige, durch die sonstige Träger dieses Preises hervorragen. Ein glänzendes Genie, von dem man schon in jungen Jahren spricht, wie sein Vorgänger in Göttingen, der fast gleichaltrige, früh vollendete VICTOR MEYER, oder der erste Nobelpreisträger für Chemie, VAN'T HOFF, ist Wallach nicht gewesen. Auch die zielsichere Tatkraft, welche schon früh EMIL FISCHER, den zweiten Nobelpreisträger für Chemie, auszeichnete und die wissenschaftliche Welt auf ihn aufmerksam machte, findet man bei WALLACH zunächst nicht. Nach der Entschlossenheit, mit der der Abiturient die Wahl seines Berufes getroffen und im Elternhaus durchgesetzt hat, überrascht die tastende Unsicherheit bei der Entwicklung zum Wissenschaftler. Erst nach längerem Schwanken erkennt er, daß er für die Hochschullaufbahn bestimmt ist. In Bonn kommt zunächst sein Lehrtalent zur Entfaltung, und nur sehr allmählich entwickelt sich der Forscher, der schließlich zu Großem berufen ist. Die Doppelaufgabe eines Hochschullehrers, Lehrer und Forscher in eins zu sein, bereitet ihm innere Schwierigkeiten. Ihm selbst unbewußt, sind diese noch deswegen größer als bei anderen, weil er in Bonn nicht das Vorbild eines Experimentalforschers vor sich sah, wie beispielsweise der junge EMIL FISCHER in ADOLF BAEYER. So viel WALLACH dem Genie von KEKULÉ¹⁰¹⁾ verdankt, dies eine vermochte es ihm nicht zu geben. Leistete KEKULÉ doch schon 1872 keine Experimentalarbeit mehr, die größeren Zielen zugewandt gewesen wäre; seine Campherarbeiten blieben stecken, seine Benzoltheorie schöpfte er weder in der Problematik der Stellungsisomeren, noch in dem der Bindungsverhältnisse experimentell irgendwie in groß angelegten Arbeiten aus; es finden sich lediglich Ansätze; die Arbeiten über Pyridin hat er selbst nie publiziert.

So kam es, daß WALLACH, wie viele Chemiker der damaligen Zeit, den genialen VICTOR MEYER nicht ausgenommen, aus mehr oder weniger zufälliger Beobachtung heraus entweder bald diese, bald jene Strukturfrage oder die Methodik einer Reaktion anpackte. Freilich, in der jungen organischen Chemie waren so beachtliche Leistungen zu vollbringen, wie das Lebenswerk seines Freundes THEODOR ZINCKE zeigt. Aber, so wertvoll die Ergebnisse im einzelnen auch waren, es fehlte eine große Linie. Eine solche findet WALLACH erst mit 37 Jahren: Zusammenhänge auf einem weiten Gebiete galt es zu erforschen; nicht mit auf isolierten Ideen basierenden Einzelergebnissen

¹⁰¹⁾ Öfters hat man WALLACH auch als Schüler A. W. HOFMANNs bezeichnet (z. B. ihn als wissenschaftlichen „Enkel“ Liebigs aufgeführt, wie von R. SCHACHTLEBEN und A. HERMANN 1960 in „Von der Alchemie zur chemischen Großindustrie. Große Chemiker“, S. 33), und er selbst hat den Namen HOFMANNs unter denen seiner Lehrer gelegentlich genannt. Dennoch kann er nicht als solcher angesehen werden, weil er nur ein Semester, und auch dieses nicht regelmäßig (S. XIV) bei HOFMANN gehört hat. Wohl mag ihm sein elegantes Experimentieren in der Vorlesung ein Vorbild gewesen sein, aber hierin hat er sicher noch mehr bei KEKULÉ gelernt.

konnte man in die Tiefe dringen. Dieser tiefere Sinn chemischer Forschung ist dem Experimentierfreudigen erst in einem Alter klar geworden, in dem EMIL FISCHER durch seine Zucker- und Purinarbeiten bereits die Anwartschaft auf den Berliner Lehrstuhl erworben hatte, den er mit 40 Jahren übernahm.

Diese Spätentwicklung in der Wissenschaft hat eine gewisse Parallele in der Entwicklung WALLACHS im Kindesalter vom schlechten zum guten Schüler. Sie ließ nicht mehr die Zeit, sich auf mehreren Gebieten der organischen Chemie einen Namen zu machen, wie das bei so manchen anderen Großen — A. v. BAEYER, E. FISCHER, R. WILSTÄTTER und H. WIELAND — der Fall gewesen ist. Dazu kommt noch etwas anderes. Nachdem WALLACH in der Forschung seine Lebensaufgabe gefunden hatte, verschrieb er sich dieser nicht so ausschließlich, wie es mancher andere, zumal in späteren Jahren, getan hat. Daneben fühlte er sich seiner Aufgabe als Lehrer nach wie vor zutiefest verpflichtet, und so hat diese stets einen erheblichen Teil seiner Kräfte beansprucht. Nicht allein für seine Mitarbeiter stand er stets mit Rat und Tat am Arbeitsplatz zur Verfügung; bis zuletzt spürte auch der Anfänger das Interesse seines Institutsdirektors an ihm, der sich um die Organisation des Unterrichts in allen Abteilungen des Instituts kümmerte. Neben dem Praktikum war ihm die Vermittlung der Grundlagen der Chemie durch die reich mit Experimenten durchsetzte Vorlesung wichtig. Er bemühte sich mit Erfolg, sie so zu gestalten, daß sie für alle Studierenden, die mit der Chemie in Berührung kamen, einen lebendigen Eindruck davon gab. Er wollte sie für alle Studierenden verbindlich wissen und hat sich deshalb gelegentlich sehr deutlich gegen ihre Aufgliederung nach Berufszielen ausgesprochen. So wuchs er darin im Alter weit über seinen Vorgänger WÖHLER hinaus, dessen Unterrichtstradition in Göttingen er sich besonders verpflichtet fühlte.

Die Schwere der Last, die WALLACH durch die Doppelbelastung als Forscher und Lehrer auf sich genommen hat, kommt nirgends deutlicher zum Ausdruck als in der Dankrede bei der Feier zum fünfundzwanzigjährigen Jubiläum der Terpenforschung und gleichzeitig anlässlich der 100. Terpenarbeit am 4. August 1909, der man die seelische Depression nicht anmerkt, in der er sich damals befand (S. XLIV). Anknüpfend an die Schilderung der Göttinger Tradition und der Würdigung der am Göttinger Institut früher tätig gewesenenen Hochschullehrer, sagt er (270):

„Daß die heutige Feier möglich wurde, zeigt, daß, wenn auch der alte Nimbus dahin ist, die spätere Göttinger Schule nicht ganz versagt hat. Wir haben wenigstens das nobile officium erfüllt, nach besten Kräften zu arbeiten . . . Es zeigt das frische Aufstreben der jugendlichen Kollegen . . ., welche die Zukunft repräsentieren, daß der ehrenvolle Fortbestand der WÖHLER-KEKULÉschen Schule gesichert ist.“

„Es gilt aber für den heutigen Vertreter der Chemie, wie gesagt, nicht nur in der *Forschung* die Tradition aufrecht zu erhalten, sondern auch im *Unterricht* den Traditionen WÖHLERS und LIEBIGS zu folgen . . . Ich habe mit meiner Ansicht nie zurückgehalten, daß die Art, wie in neuerer Zeit der Unterricht in manchen unserer großen Laboratorien betrieben wird, auf die Dauer keine heilsamen Folgen zeitigen kann. Mag es auch in der wachsenden Ausdehnung der Institute bis zu einem gewissen Grade seine Entschuldigung finden, wenn den Schülern wenig Gelegenheit mehr geboten wird, mit dem Institutschef im Laboratorium so dauernd in Berührung zu stehen, wie

es zur Zeit unserer großen Vorbilder der Fall war, es müssen, meines Erachtens, Mittel und Wege gefunden werden, den alten Traditionen wieder mehr gerecht zu werden, wenn der Zustand der Chemie in Deutschland nicht Not leiden soll“.

WALLACH selber hat gezeigt, daß diese Forderung ein Institutsdirektor auch bei einer Zahl von 250 Studierenden im Laboratorium erfüllen kann. Obwohl nach der OSTWALDSCHEN Definition ausgesprochen zum klassischen Typus gehörend wie WÖHLER, hat er bis zuletzt als anregender Lehrer gewirkt. Will man sein Lebenswerk richtig werten, so muß man darin neben dem Forscher auch dem Lehrer und damit auch dem Menschen den gebührenden Platz einräumen.

Tübingen, im September 1960

WALTER HÜCKEL

VERÖFFENTLICHUNGEN VON OTTO WALLACH *)

- 1869 1. H. HÜBNER und O. W., Über Monobrom-paratoluidin, Z. f. Chemie [N. F.] 5, 22 [1869].
 2. H. HÜBNER und O. W., Über Monobrom-paratoluidin, Z. f. Chemie [N. F.] 5, 93 [1869].
 3. H. HÜBNER und O. W., Über kristallisiertes Bromtoluol und Paratoluidin, Z. f. Chemie [N. F.] 5, 138 [1869].
 4. H. HÜBNER und O. W., Über Bromtoluolsulfonsäure und isomere Toluolsulfhydrate, Z. f. Chemie [N. F.] 5, 499 [1869].
 5. H. HÜBNER und O. W., Über Paratoluidin, Z. f. Chemie [N. F.] 5, 530 [1869].
 6. O. W., Dissertat. Univ. Göttingen 1869, Vom Toluol abgeleitete neue isomere Verbindungen.
- 1870 7. O. W. und H. HÜBNER, Über Monobromtoluol und über die Ableitung isomerer Amidobasen aus einem Kohlenwasserstoffe, A. 154, 293 [1870].
 8. O. W. und H. WICHELHAUS, Nitrierung des β -Naphthols, B. 3, 846 [1870].
 9. O. W., Über β -Naphthol, Sitzungsber. Niederrhein. Gesellschaft Bonn 1870.
- 1871 10. O. W., Verhalten des Chlorals gegen Amine und Amide, Vorläufige Mitteil., B. 4, 668 [1871].
- 1872 11. O. W., Über die Einwirkung einiger Amidverbindungen auf Chloral; Trichloressigsäure, B. 5, 251 [1872].
- 1873 12. O. W., Über die Einwirkung von Cyankalium auf Chloral; eine neue Darstellungsweise der Dichloressigsäure, B. 6, 114 [1873].
 13. O. W. und A. BOEHRINGER, Über die Einwirkung von Cyankalium auf Crotonchloral, B. 6, 1539 [1873].
- 1874 14. O. W., Methode zur Darstellung sauerstofffreier Basen, 1. Teil, B. 7, 326 [1874].
 15. O. W., Beiträge zur Kenntnis des Chlorals, A. 173, 274 [1874].
 16. O. W. und A. BOEHRINGER, Über die Einwirkung von Cyankalium auf gechlorte Aldehyde, A. 173, 288 [1874].

*) Folgende Abkürzungen werden benutzt:

A. = Justus Liebigs Annalen der Chemie

B. = Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

N. = Nachrichten von der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften und der Georg-August-Universität zu Göttingen

17. O. W., Über ein neues schwefelhaltiges Derivat der Blausäure, B. 7, 902 [1874].
18. O. W., Verbindbarkeit der Aldehyde mit Metallsalzen bei Gegenwart von Ammoniak, Sitzungsber. Niederrhein. Gesellschaft Bonn 1874.
19. O. W. und A. BOEHRINGER, Methode zur Darstellung sauerstofffreier Basen, 2. Mittel., B. 7, 1782 [1874].
- 1875 20. O. W. und M. HOFFMANN, Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf substituierte Amide einbasischer Säuren, B. 8, 299 [1875].
21. O. W. und TH. HUTH, Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Amide der Sulfosäuren, B. 8, 317 [1875].
22. O. W., Zur Trennung der Äthylbasen mittelst Oxaläther, B. 8, 760 [1875].
23. O. W. und TH. HEYMER, Beitrag zur Kenntnis der phenylierten Phosphorsäuren, B. 8, 1235 [1875].
24. O. W. und L. CLAISEN, Über die Oxydation einiger stickstoffhaltiger, organischer Verbindungen, B. 8, 1237 [1875].
25. O. W., Über die Einwirkung von Kaliumcyanat auf Chloralhydrat, B. 8, 1327 [1875].
26. O. W. und M. HOFFMANN, Über Amidine, B. 8, 1567 [1875].
27. O. W., Über Chloralid, B. 8, 1578 [1875].
- 1876 28. O. W. und P. WEST, Zur Kenntnis des Äthyl- und Methyloxamethans, B. 9, 262 [1876].
29. O. W. und TH. HUTH, Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Amide der Sulfosäuren, B. 9, 424 [1876].
30. O. W. und TH. HEYMER, Synthese des Chloralids, B. 9, 545 [1876].
31. O. W., „Bemerkung“, B. 9, 564 [1876].
32. O. W., Mitteilungen vermischten Inhalts, B. 9, 1212 [1876].
- 1877 33. O. W., A. BOEHRINGER, P. WEST und M. HOFFMANN, Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide, A. 184, 1 [1877].
34. O. W., Bemerkungen über die Darstellung der Dichloressigsäure und ihres Äthers, B. 10, 477 [1877].
35. O. W. und P. HUNÄUS, Zur Kenntnis der gechlorten Acrylsäuren, B. 10, 567 [1877].
36. O. W. und F. OPPENHEIM, Zur Kenntnis der Basen $C_nH_{2n-3}ClN_2$, B. 10, 1193 [1877].
37. O. W. und J. BUSCH, Weitere Beiträge zur Kenntnis des Chlorals, B. 10, 1525 [1877].
38. O. W., Über die Wirkungsweise der Blausäure, B. 10, 2120 [1877].
39. O. W. und J. REINCKE, Über Tribrommilchsäure, Bromalide und β -Monobromacrylsäure, B. 10, 2128 [1877].
- 1878 40. O. W., TH. HEYMER, P. HUNÄUS, A. HANSEN und J. REINCKE, Über Chloralid und chloralidartige Verbindungen A. 193, 1 [1878].
41. O. W. und O. BISCHOF, Über Monochloracetylen, B. 11, 751 [1878].
42. O. W. und A. GOSSMANN, Zur Kenntnis der Säureimidchloride und Amidine B. 11, 753 [1878].
43. O. W., H. BLEIBTREU und R. LAIBLIN, Zur Kenntnis organischer Thioverbindungen, B. 11, 1590 [1878].
- 1879 44. O. W. und O. BISCHOF, Über die Spaltung der Bichloracrylsäure durch Alkalien, B. 12, 57 [1879].
45. O. W. und H. BLEIBTREU, Zur Kenntnis organischer Thioverbindungen, B. 12, 1061 [1879].
46. O. W. und P. PIRATH, Über Thiamide der Oxalsäurereihe, B. 12, 1063 [1879].
- 1880 47. O. W. und A. LIEBMANN, Über die Einwirkung von Alkoholen und Phenolen auf Säureimidchloride, B. 13, 506 [1880].
48. O. W. und G. STRICKER, Über Oxaläthylin und Chloroxallylin, B. 13, 511 [1880].
49. O. W. und E. SCHULZE, Über Basen der Oxalsäurereihe, B. 13, 514 [1880].
50. O. W. und I. KAMENSKY, Über die Entstehung von Basen aus substituierten Säureamiden, B. 13, 516 [1880].

51. O. W., Bemerkungen zu den vorstehenden Abhandlungen (Einwirkungen von Phosphorpentachlorid auf Säureamide), B. 13, 522 [1880].
52. O. W. und L. BELLI, Über die Umwandlung von Azoxybenzol in Oxyazobenzol, B. 13, 525 [1880].
53. O. W. und PANNES, Weitere Beiträge zur Kenntnis der Thiamide, B. 13, 527 [1880].
54. O. W. und O. BISCHOF, Zur Kenntnis der Dichloracrylsäure, A. 203, 83 [1880].
55. O. W., Alkaloidsynthese, Sitzungsber. Niederrhein. Gesellschaft Bonn 1880.
- 1881** 56. O. W. und I. KAMENSKY, Über amidinartige Basen aus zweibasischen Säuren, B. 14, 162 [1881].
57. O. W. und ERNST SCHULZE, Über Basen der Oxalsäurereihe, B. 14, 420 [1881].
58. O. W., Zur Kenntnis der substituierten Oxamide, Formamide und der Diäthyl-oxaminsäure, B. 14, 735 [1881].
59. O. W., Über einige Derivate der Pyroschleimsäure, B. 14, 751 [1881].
60. O. W., Bemerkungen zur der Abhandlung von A. CLAUS: Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetyl- und Benzoyldiphenylamin, B. 14, 2611 [1881].
61. O. W. und L. KIEPENHEUER, Über die Umwandlung von Azoxybenzol in Oxyazobenzol, B. 14, 2617 [1881].
- 1882** 62. O. W., Zur Geschichte der Azofarbstoffe, B. 15, 22 [1882].
63. O. W., Zur Basenbildung aus Säureamiden, B. 15, 208 [1882].
64. O. W., Über Oxaline und Glyoxaline, B. 15, 644 [1882].
65. O. W., G. FASSBENDER, P. PANNES, A. GOSSMANN, I. KAMENSKY, F. OPFENHEIM, G. STRICKER und E. SCHULZE, Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide (2. Abhandl.), A. 214, 193 [1882].
66. Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide (2. Abhandl., Fortsetzung), A. 214, 257 [1882].
67. O. W., Zur Nomenklatur komplizierter Azoverbindungen, B. 15, 2812 [1882].
68. O. W. und B. FISCHER, Zur Geschichte der Azofarbstoffe (zweite Abhandlung), B. 15, 2814 [1882].
69. O. W., Über einen Weg zur Gewinnung neuer Azo- und Disazoverbindungen*), B. 15, 2825 [1882].
70. O. W., Über die Überführung von Toluylendiamin in ein neues Amidokresol und in γ -Orcin, B. 15, 2831 [1882].
71. O. W. und E. SCHULZE, Über einige vom Phenylendiamin abgeleitete Azo- und Dis-Azoverbindungen, B. 15, 3020 [1882].
- 1883** 72. O. W., Zur Geschichte der Metanitrile, B. 16, 6 [1883].
73. O. W. und M. WÜSTEN, Über einige Isothiamide und aus ihnen gewonnene Amidine, B. 16, 144 [1883].
74. O. W. und M. WÜSTEN, Über die Verwendung des Kaliumbisulfats als Condensationsmittel, B. 16, 149 [1883].
75. O. W., Über Oxaline und Glyoxaline, II., B. 16, 534 [1883].
76. O. W. und M. WÜSTEN, Über die Condensation aromatischer Amine mit Milchsäure, B. 16, 2007 [1883].
77. O. W. und M. WÜSTEN, Berichtigung (zu „Über die Condensation aromatischer Amine mit Milchsäure“) 16, 2007 [1883], B. 16, 2832 [1883].
- 1884** 78. O. W. und A. KÖLLIKER, Über die Einwirkung der Salzsäure auf Amidoazoverbindungen, B. 17, 395 [1884].
79. O. W. und W. BRASS, Über das Oleum Cinae; ein Beitrag zur Kenntnis der Terpene, A. 225, 291 [1884].
80. O. W., Über die Bestandteile einiger ätherischer Öle, A. 225, 314 [1884].
- 1885** 81. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle (2. Abhandl.) (handelt über Bestandteile verschiedener ätherischer Öle), A. 227, 277 [1885].
82. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle (3. Abhandl.) (handelt über Bestandteile einiger ätherischer Öle), A. 230, 225 [1885].

*) Im Original Druckfehler „Diazverbindungen“.

- 1886 83. O. W., Beiträge zur Kenntnis der Azo- und Disazoverbindungen, A. 234, 350 [1886].
83a. O. W., Zur Kenntnis der Kohlehydrate, A. 234, 364 [1886].
84. O. W., Über das Verhalten einiger Diazo- und Diazoamidverbindungen, A. 235, 233 [1886].
85. O. W., Über einen Weg zur leichten Gewinnung organischer Fluorverbindungen, A. 235, 255 [1886].
- 1887 86. O. W. und F. LEHMANN, Über das Verhalten des Phosphorpentachlorids gegen substituierte Formamide und über einige Piperidinderivate, A. 237, 236 [1887].
87. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und ätherischen Öle (4. Abhandl.) (handelt von Halogenwasserstoffaddition an Terpene), A. 238, 78 [1887].
88. O. W. und E. WEBER, Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle (5. Abhandl.) (handelt von Halogenwasserstoffaddition an Terpene), A. 239, 1 [1887].
89. O. W., Sulla preparazione del nitrito di terpina, Gazz. chim. ital. 17, 191 [1887].
90. O. W., Über Nitrosate und Nitrosite sowie über einige aus denselben darstellbare neue Verbindungen, A. 241, 288 [1887].
91. O. W. und E. WEBER, Zur Kenntnis der Terpene (6. Abhandl.) (handelt von Derivaten des Terpinens), A. 241, 315 [1887].
- 1888 92. O. W., Über Irisin, B. 21, 396 [1888].
93. O. W. und F. HEUSLER, Über organische Fluorverbindungen, A. 243, 219 [1888].
94. O. W. und C. PULFRICH, Über die Benutzbarkeit der Molekularrefraktion für Konstitutionsbestimmungen innerhalb der Terpengruppe, A. 245, 191 [1888].
95. O. W., Zur Kenntnis der Terpene (7. Abhandl.) (handelt von Pinennitrosochlorid und -bromid) 245, 241 [1888].
96. O. W. und E. CONRADY, Zur Kenntnis der Terpene und ätherischen Öle (8. Abhandl.) A. 246, 221 [1888].
97. O. W. und E. GILDEMEISTER, Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle (9. Abhandl.) (Neue Oxydationsversuche innerhalb der Terpenreihe), A. 246, 265 [1888].
98. O. W. und P. N. EVANS, Über Amylennitrosat und von diesem abgeleitete Verbindungen, A. 248, 161 [1888].
- 1889 99. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle (10. Abhandl.) (über die Bestandteile einiger ätherischer Öle) A. 252, 94 [1889].
100. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und ätherischen Öle (11. Abhandl.), Neues über Isomerie-Verhältnisse innerhalb der Terpengruppe A. 252, 106 [1889].
101. O. W., Über die Molekularrefraktion des Camphens, A. 252, 136 [1889].
102. O. W. und E. CONRADY, Zur Kenntnis der Terpene und ätherischen Öle (12. Abhandl.) Über das Rotationsvermögen einiger Terpenderivate, A. 252, 141 [1889].
103. O. W. und A. OTTO, Zur Kenntnis der Terpene, (13. Abhandl.) Über eine mit Campher isomere Verbindung, A. 253, 249 [1889].
- 1890 104. O. W. Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle (14. Abhandl.), I.: mit H. WALBAUM, Überführung von Verbindungen der Terpenreihe in Hydro-m-xylol; II.: Über das sogenannte Massoyen; III.: mit G. LORENTZ, Über Pinen, A. 258, 319 [1890].
105. O. W. und F. WAHL, Über die Ersetzbarkeit der Wasserstoffatome im Methylen, A. 259, 300 [1890].
106. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle (15. Abhandl.): I.: mit A. OTTO, Über Pinol; II.: mit F. HARTMANN, Über Fenchon, eine neue mit Campher isomere Verbindung, A. 259, 309 [1890].
- 1891 107. O. W., Über die Terpene der Massoyrinde, Arch. Pharmaz. 229, 116 [1891].
108. O. W., J. WAHL und P. ENGELS, Über einige neue Derivate des Amylennitrosats (3. Abhandl.), A. 262, 324 [1891].
109. O. W. und G. REINHARDT, Über Rubeanwasserstoffsäure, A. 262, 354 [1891].
110. O. W., Über Terpene und Campher, B. 24, 1525 [1891].

111. O. W., WAHL und EBELING, Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle; 16. Abhandl., Über neue Verbindungen der Campherreihe und ein neues Terpen, A. 263, 129 [1891].
112. O. W. und F. SCHEIDT, Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 17. Abhandl., I. Verhalten des Pinens gegen Brom, II. Verhalten der gebromten Derivate der Limonen- beziehungsweise Dipenten-Reihe, A. 264, 1 [1891].
113. O. W., Über einige neue Kohlenwasserstoffe mit ringförmiger Bindung der Kohlenstoffatome, N. 1891, 301.
114. O. W., Über Derivate des Carvols, B. 24, 3984 [1891].
115. O. W., Über Menthylamin, B. 24, 3992 [1891].
- 1892** 116. O. W., G. LORENTZ, E. FRÜSTÜCK und A. BERKENHEIM, Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle; 18. Abhandl., Versuche in der Pinen-Reihe, A. 268, 197 [1892].
117. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle; 19. Abhandl., Studien in der Campher- und Fenchon-Reihe, A. 269, 326 [1892].
118. O. W. und J. GRIEPENKERL, Vergleichung des Bornylamins und Fenchylamins, A. 269, 347 [1892].
119. O. W. und L. JENCKEL, Über Fencholenamin, A. 269, 369 [1892].
120. O. W., Über neue chemische Verbindungen aus Pflanzenstoffen, N. 1892, 230.
121. O. W., Über Camphen und Camphersäure, B. 25, 916 [1892].
122. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle; 20. Abhandl. I.: Isomerieverhältnisse innerhalb der Limonen-Reihe; II.: mit A. HESSE, Produkte der Einwirkung von Chlor auf Dipentendichlorhydrat, $C_{10}H_{16} \cdot 2 HCl$, A. 270, 171 [1892].
123. O. W., K. LANGE und A. ZUFALL, Über einen neuen Weg zur Darstellung einiger aromatischer Nitroketone, A. 271, 1 [1892].
124. O. W. und G. DE CHALMOT, Zur Kenntnis der Condensationsprodukte von Furfurol mit Basen, A. 271, 11 [1892].
125. O. W. und C. AHRENS, Über einige Derivate des Meta-Xylols, A. 271, 15 [1892].
126. O. W. und G. ELKELES, Zur Kenntnis der Cineolsäure, A. 271, 20 [1892].
127. O. W., F. RUNG und M. BEHREND, Notizen über Glyoxalin, A. 271, 28 [1892].
128. O. W., Erklärung (Polemik gegen J. W. BRÜHL), B. 25, 2444 [1892].
129. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 21. Abhandl.; I.: mit W. WALKER, Zur Charakteristik der Sesquiterpene; II.: mit Th. RHEINDORFF, Über das ätherische Öl der Paracotorinde; III.: mit Th. RHEINDORFF, Gewinnung von Terpen aus Harzen, A. 271, 285 [1892].
- 1893** 130. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und ätherischen Öle, 22. Abhandl.; I. Über die Bestandteile des Thujaöls; II. Basen aus Poleiöl, A. 272, 99 [1893].
131. O. W. und M. KUTHE, Über Menthylamin, B. 25, 3313 [1892].
132. O. W., Neue Beobachtungen über Verbindungen der Campherreihe, N. 1893, 205.
133. O. W. und F. KERKHOFF, Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 23. Abhandl.; I. Verhalten des kristallisierten Terpeneols, $C_{10}H_{17}OH$; II.: mit H. KRUSE und F. KERKHOFF, Über Derivate des Carvols, A. 275, 103 [1893].
134. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 24. Abhandl.; I.: mit P. ENGELS, Oxydationsversuche innerhalb der Terpenreihe; II.: mit P. ENGELS, Über Beziehungen des Fenchons zum Campher; III.: mit A. HESSE, Über neue Derivate des Thujons, A. 275, 145 [1893].
135. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 25. Abhandl.; I.: mit M. KUTHE, Über isomere Menthylamine; II.: mit A. BINZ, Über das optische Drehungsvermögen einiger Verbindungen der Fenchylamin- und Menthylaminreihe, A. 276, 296 [1893].
136. O. W., Über Verbindungen der Campherreihe, N. 1893, 517.
137. O. W., HEIMANN und WICKE, Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 26. Abhandl. (handelt von Di- und Tetrahydro-keto-Cymol), A. 277, 105 [1893].
138. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 27. Abhandl., Über das Verhalten der Oxime cyclischer Ketone; I.: mit F. E. TUTTLE, Umwand-

- lungen des *l*-Menthonoxims; II. Umwandlung des Thujonoxims; III. Über Pulegonoxim, A. 277, 154 [1893].
139. O. W., Chemie und chemische Technologie im 19. Jahrhundert, Die Deutschen Universitäten für die Ausstellung, Chicago 2, 35–49 [1893].
140. O. W., Über das Verhalten der Oxime cyclischer Ketone (I), N. 1893, 747.
141. O. W., Über Isomerien innerhalb der Terpenreihe, B. 26, 3072 [1893].
- 1894 142. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 28. Abhandl., Über das Verhalten der Oxime cyclischer Ketone und die Überführung von Terpenderivaten in aliphatische Verbindungen von gleicher Anzahl der Kohlenstoffatome (Umwandlungen des *l*-Menthonoxims), A. 278, 302 [1894].
143. O. W., Über das Verhalten der Oxime cyclischer Ketone (II), N. 1894, 59.
144. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 29. Abhandl., I.: mit H. SCHRADER, Über Verbindungen der Carvonreihe; II.: mit F. E. TUTTLE, Zur Charakteristik der Sesquiterpene, A. 279, 366, 391 [1894].
145. O. W., Über Verbindungen der Carvonreihe und das Verhalten der Oxime cyclischer Ketone, N. 1894, 165.
146. O. W. und H. HEIMANN, Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 30. Abhandl. (handelt von Limonentetrabromid und dem Übergang vom Limonen zum Carvon), A. 281, 127 [1894].
147. O. W., Über Oxydationsprodukte des Carvons, B. 27, 1495 [1894].
148. O. W. und H. HEIMANN, Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 31. Abhandl., Über Pinol und dessen Überführung in Verbindungen von gleichem Kohlenstoffgehalt und von neuem Typus, A. 281, 147 [1894].
- 1895 149. O. W. (mit G. HOLSTE), Über Oxymethylenverbindungen einiger Ketone der Terpenreihe, B. 28, 31 [1895].
150. O. W., G. HOLSTE, J. SCHWALM und A. WICKE, Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 32. Abhandl., Zur Kenntnis des Fenchons, A. 284, 324 [1895].
151. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 33. Abhandl., I.: mit O. SCHARFENBERG, Über Thujon; II.: mit J. T. CONROY, Über Thujontribromid, A. 286, 90 [1895].
152. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 34. Abhandl., Über gebromte Derivate der Carvonreihe, A. 286, 119 [1895].
153. O. W., Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium zu Göttingen (I); 1. Über eine neue Methode zur Gewinnung von Ketonen; II. Über Derivate des Piperonals; III. Über die Oxydationsprodukte des Terpeneols; IV.: Über Reduktionsprodukte des Carvons, N. 1895, 177.
154. O. W., Über Limonennitroschloride, B. 28, 1308 [1895].
155. O. W., Berichtigung (Betrifft das Molekulargewicht des Limonennitroschlorids), B. 28, 1474 [1895].
156. O. W. und F. NEUMANN, Über einige Verbindungen der Carvacrol- und Thymolreihe, B. 28, 1660 [1895].
157. O. W., Zur Constitutionsbestimmung des Terpeneols, B. 28, 1773 [1895].
158. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 35. Abhandl.; mit AD. HERBIG, Über Phellandren, A. 287, 371 [1895].
159. O. W., Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium zu Göttingen (II); I. Über neue Isomeriefälle und anormale Molecularrefraction bei einigen cyclischen Ketonen; II. Über Pulegon, N. 1895, 305.
160. O. W., Über Isomerien innerhalb der Terpenreihe, B. 28, 1955 [1895].
161. O. W., Über Oxydationsprodukte aus Bihydrocarvon, B. 28, 2703 [1895].
162. O. W., Über Pinol, B. 28, 2708 [1895].
163. O. W. und F. J. POND, Über die Gewinnung einiger Ketone aus Propenylverbindungen, B. 28, 2714 [1895].
- 1896 164. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 36. Abhandl., Über Pulegon, A. 289, 337 [1896].
165. O. W., Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium zu Göttingen (III); I. Über ein neues Heptylamin; II.: mit POND, Über Ketone aus Propenylver-

- bindungen, III.: mit NASCHOLD, Über Reuniol; IV.: mit GUERICKE, Über Pinolhydrat; V.: mit GÜNTHER, Über Isothujon und Thujamenthon; VI.: mit M. HERTZ, Über Refractions- und Dispersions-Vermögen einer Reihe isomerer Campher, N. 1896, 60.
166. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 37. Abhandl., I.: mit G. M. KERR, Über Oxydationsprodukte des Terpeneols, II.: mit H. ARNY, Überführung von Terpeneol in Carvon auf einem neuen Wege; III. Über neue Verbindungen der Pinolreihe, A. 291, 342 [1896].
167. O. W., Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium zu Göttingen (IV); mit DORRANCE, Über Condensationsprodukte cyclischer Ketone und Synthesen innerhalb der Terpengruppe, N. 1896, 114.
168. O. W., Über Condensationsprodukte cyclischer Ketone und Synthesen innerhalb der Terpengruppe, B. 29, 1595 [1896].
169. O. W., A. KEKULÉ †, Naturwiss. Rdsch. 11, 437 [1896].
170. O. W., Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium zu Göttingen (V), I. Über das Absorptionsvermögen gewisser ungesättigter Ketone für die violetten Lichtstrahlen; II.: mit HERBIG und LAMPE, Über neue Verbindungen der Fenchonreihe; III. Über Condensationsprodukte cyclischer Ketone; IV.: mit DORRANCE, Synthese eines partiell hydrierten Methylfluorens, N. 1896, 304.
171. O. W., Über Condensationsprodukte cyclischer Ketone und Synthesen innerhalb der Terpengruppe (II), B. 29, 2955 [1896].
- 1897 172. O. W., Über Verbindungen der Thujonreihe, B. 30, 423 [1897].
173. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 38. Abhandl., Überführung von Menthon in Verbindungen der Citronellalreihe, A. 296, 120 [1897].
174. O. W., Über Condensationsprodukte cyclischer Ketone (III), B. 30, 1094 [1897].
175. O. W., Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium zu Göttingen (VI); 1. mit D. T. WERNER, Über cis- und trans-Isomerie in der Mentholreihe; 2. mit H. LAUFFER, Über Ketone $C_{10}H_{16}O$ aus Terpinennitrit; 3. Über Reduktionsprodukte des Carvons und Eucarvons; 4. mit SMYTHE, Über einen neuen isomeren Campher aus Pinen; 5. mit SONNEBORN, Über Pulegensäure; 6. Über neue Verbindungen aus Methylcyclohexanon; 7. Über Fenchonderivate, N. 1897, 304.
- 1898 176. O. W. und W. BORSCHKE, Über Sulfonale cyclischer Ketone, B. 31, 338 [1898].
177. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 39. Abhandl.; I. Über Pulegensäure; II. Über ein synthetisches Pulegon, A. 300, 259 [1898].
178. O. W. und D. F. WERNER, Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 40. Abhandl., Über cis- und trans-Isomerie in der Mentholreihe, A. 300, 278 [1898].
179. O. W. und J. A. SMYTHE, Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle 41. Abhandl., Über einen neuen Campher aus Pinen (Pinocamphon), A. 300, 286 [1898].
180. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 42. Abhandl., Über Fenchon; I. Über Fenchocarbonsäure; II. Über Fencholensäure, III. Oxydation des Fenchens, Fenchocamphoron, A. 300, 294 [1898].
181. O. W. und U. HERTZ, Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 43. Abhandl., Über Fenchon, A. 302, 371 [1898].
- 1899 182. O. W., Forschung und Lehre der Chemie, Rede zur Feier des Geburtstages S. M. des Kaisers und Königs am 27. I. 1899, Dieterichsche Univ. Buchdruckerei (W. Fr. Kaestner), Göttingen 1899.
183. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 44. Abhandl.; I.: mit H. LÖHR und E. LIPCZYNSKI, Über Reduktionsprodukte des Carvons und Eucarvons; II.: mit H. LÖHR, Zur Charakteristik des Eucarvons; III.: mit C. OHLIGMACHER, Umwandlungsprodukte des Carvontribromids, A. 305, 223 [1899].
184. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 45. Abhandl., Condensationsprodukte von Benzaldehyd und einigen Ketonen der Terpenreihe; I. Benzylidenmenthon; II. Tetrahydrocarvon und Benzaldehyd; III. Pulegon

- und Benzaldehyd; IV. Dihydrocarvon und Benzaldehyd; V. Carvenon und Benzaldehyd; VI. Menthenon und Benzaldehyd; VII. Condensation von Benzaldehyd mit Carvon und Eucarvon, A. 305, 261 [1899].
185. O. W., Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium zu Göttingen (VII); I. Über substituierte Cyanamide und Thiocarbamide; 2. mit QUANTZ, Über Phenyl- und Tolylylisobuttersäure; 3. mit W. RATH, Umwandlungen pentacyclischer in Stickstoff enthaltende hexacyclische Verbindungen; 4. mit A. TEWES, Über gemischte Diazoamidverbindungen, N. 1899, 122.
186. O. W., Über substituierte Cyanamide und Thiocarbamide, B. 32, 1872 [1899].
187. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 46. Abhandl., Über Pinol; I. mit W. STIEHL und A. SIEVERTS, Umwandlungsprodukte des Pinolnitrobromids; II.: mit A. SIEVERTS, Über Pinolbisnitrosochlorid und Pinolisonitrosochlorid, A. 306, 267, 278 [1899].
188. O. W., Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium zu Göttingen (VIII); I. mit A. SCHÄFER, Über die Oxydation des Pinens; 2. mit E. NEUMANN, Über Verbindungen der Fenchenreihe; 3. mit J. FRÖHLICH, Über Condensationsprodukte aus Rubeanwasserstoff, Aldehyden und sekundären Basen, N. 1899, 209.
189. O. W., Zur Geschichte des Methylcyclohexanons, B. 32, 3338 [1899].
190. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 47. Abhandl., Über Ringsprengung und Ringschließung bei Terpenderivaten; I. Umwandlung von Cyclomethylhexanonoxim in isomere Verbindungen; II. Umsetzung von Methylcyclohexanonoxim mit Phosphorpentoxyd; III.: mit W. RATH, Überführung von Cyclomethylpentanon in eine Hexylensäure und Picolin; IV. Isomerisierung und Aufspaltung von Suberonoxim; V. Überführung von Methylheptylenketon (Thujaketone), $C_9H_{16}O$, in eine Pyridinbase; Va.: mit E. v. BIRON, Thujaketoneoxim und Phosphorpentoxyd; VI. Cyclische Basen aus Methylheptenon, A. 309, 1 [1899].
- 1900 191. O. W., Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium zu Göttingen (IX), I.: mit FRESENIUS, Über Aufspaltung cyclischer Oxime, II.: mit J. SALKIND, THÖLKE, LEIMBACH und VAN BEECKH, Neue Synthesen in der Terpenreihe, N. 1900, 241.
192. O. W. und C. HENLE, Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 48. Abhandl., Über Ringsprengung cyclischer Ketone; I. Umformung pentacyclischer Ketone; II. Umformung hexacyclischer Ketone; III. Umformung eines heptacyclischen Ketons (Suberon), A. 312, 171 [1900].
193. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 49. Abhandl.; I.: mit H. und E. LAUFFER, Über Phellandren; II.: mit H. LAUFFER, Reduktion des Terpinennitrosits; III₁.: mit A. SCHÄFER, Beobachtungen in der Pinenreihe; III₂.: mit W. ROJAHN, Über Pinocamphon und die Reduktion von Nitrosopinenbromid, A. 313, 345 [1900].
- 1901 194. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 50. Abhandl., Neue Synthesen in der Terpenreihe; 1.: mit J. SALKIND, Derivate des β -Methylcyclohexanons; 2.: mit VAN BEECK-VOLLENHOVEN, Derivate des Suberons; 3. Derivate des β -Methylcyclopentanons; 4. Derivate des Carvons; 5. Derivate des Dihydrocarvons; 6. Derivate des Thujons und Isothujons, A. 314, 147 [1901].
195. O. W., W. v. WESTPHALEN und E. NEUMANN, Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 51. Abhandl., Beobachtungen in der Fenchenreihe, A. 315, 273 [1901].
196. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 52. Abhandl., I. mit A. GILBERT, Über eine mit Coniin isomere Base aus Methylheptenon; II.: mit A. BLEMBEL, Über gebromtes Methylheptenon und dessen Abwandlungsprodukte; III.: mit HEINR. MEYER und E. MITTELSTENSCHIED, Über eine Base, $C_8H_{15}N$, von neuem Typus und über ein neues, isomeres Methylheptenon, A. 319, 77 [1901].
197. O. W., Über den Universitätsunterricht in der Chemie und das neu begründete Ordinariat für anorganische Chemie in Göttingen, Chemiker-Ztg. 25, 1127 [1901].

- 1902 198. O. W., Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium zu Göttingen (X); I.: mit F. THÖLKE, Neue Synthesen in der Terpenreihe (II); II.: Über die Unterscheidung von α - und von β -Methyladipinsäure; III.: mit O. RAHN, F. COLMANN, J. THEDE und SCHEUNERT, Über eine Reihe neuer isomerer cyclischer Ketone der Formel $C_9H_{14}O$ und $C_9H_{16}O$; IV.: mit E. KÖSCH und L. FRESENIUS, Über die Bildung von ϵ -Betainen; V.: mit BÖCKER und TENHAEFF, Über Phellandren, N. 1902, 92.
199. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 53. Abhandl.; I. mit H. BÖTTCHER, Synthese hydroaromatischer und aromatischer Verbindungen aus Cyclohexanon; II.: mit F. THÖLKE, Synthese homologer Menthene und Terpene; III.: mit N. SPERANSKY, Verbindungen aus Pentanon, A. 323, 135 [1902].
200. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 54. Abhandl.; mit L. FRESENIUS, Über das Isoxim aus Tetrahydrocarvon, A. 323, 323 [1902].
201. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 55. Abhandl.; mit FR. MÜLLER, Über Verbindungen der Thujonreihe; I. Isothujon; II. Thujamenthon; III. Über Thujon, A. 323, 333 [1902].
202. O. W., Zur Geschichte des Fenchens, Antwort an Herrn Kondakow, J. prakt. Chem. [2] 65, 586 [1902].
203. O. W. und M. FRANKE, Über Cyclo-Methylhexen und Cyclo-Methylhexanon, B. 35, 2822 [1902].
204. O. W., Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium zu Göttingen (XI); 1. mit M. FRANKE, Über Isomerisierung cyclischer Kohlenwasserstoffe und Ketone; 2. mit F. JÄGER, Über die Umwandlung cyclischer Ketone in Basen stickstoffhaltiger Ringsysteme, N. 1902, 297.
205. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 56. Abhandl.; mit O. RAHN, Über Terpeneol, A. 324, 79 [1902].
206. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 57. Abhandl.; mit A. SCHEUNERT, Über ein neues Trimethylhexanon, $C_9H_{14}O$ und Trimethylhexanon, $C_9H_{16}O$, sowie über β,β -Dimethylpentanon, A. 324, 97 [1902].
207. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 58. Abhandl.; mit M. FRANKE, Über Isomerisierung cyclischer Kohlenwasserstoffe und Ketone, A. 324, 112 [1902].
208. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 59. Abhandl.; mit TH. BÖCKER, Über Phellandren, A. 324, 269 [1902].
209. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 60. Abhandl., Über die Umwandlung cyclischer Ketone in Alkamine und in sauerstofffreie Basen stickstoffhaltiger Ringsysteme; I. Überführung von Cyclopentanon, $(CH_2)_4CO$, in Pentamethylenimin (Piperidin), $(CH_2)_5NH$; II. Überführung von Methylcyclopentanon in Methylpiperidin; III. Base $C_{10}H_{20}NH$ aus Thujamenthonisoxim; IV. Reduktion von Cyclohexanonisoxim (α -Keto-hexamethylenoxim); V.: mit FR. JÄGER, Basen aus den Isoximen des β -Methylcyclohexanons; VI.: mit FR. JÄGER, Basen aus Menthonisoxim; VII.: Basen aus Suberonisoxim (α -Ketoheptamethylenimin), A. 324, 281 [1902].
- 1903 210. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 61. Abhandl.; mit JUL. MEYER, F. COLLMANN, J. THEDE und E. SELDIS, Über Pulegensäure und deren Abkömmlinge, A. 327, 125 [1903].
211. O. W., Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium zu Göttingen (XII); I.: mit A. STEINDORFF, W. GRIMMER und W. FRITZSCHE, Über die Umwandlung cyclischer Ketone in Basen stickstoffhaltiger Ringsysteme; II.: mit P. RHOUSSOPOULOS, Über eine neue cyclische Base aus Methylheptanon; III.: mit H. SCHULENBERG und A. STEINDORFF, Über Verhalten und Constitution des Menthenons, N. 1903, 218.
212. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 62. Abhandl.; mit W. KEMPE, Über Pulenon [Trimethyl-(1.4.4)-hexanon-(5)], A. 329, 82 [1903].
213. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 63. Abhandl.; mit AD. STEINDORFF, I. Über die Umwandlung cyclischer Ketone in Pyrazolbasen; II. Über das Verhalten der Oxymethylenverbindungen acyclischer Ketone gegen Semicarbazid, A. 329, 109 [1903].

214. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 64. Abhandl.; mit U. FRANKE, Überführung von 1.3- in 1.2-Methylcyclohexanon, A. 329, 368 [1903].
- 1904 215. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 65. Abhandl.; mit F. COLLMANN, Über Campherphoron und dessen Spaltung, A. 331, 318 [1904].
216. O. W., Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium zu Göttingen (XIII); I. Über einen neuen Fall optischer Isomerie; II. mit COLMANN, Über die Spaltung des Campherphorons; III. Über 1.2-Methylcyclopentanon; IV. Zur Kenntnis der Isoxime, N. 1904, 9.
217. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 66. Abhandl.; mit HANS MÜLLER und E. BESCHKE, Über die Additionsprodukte von N_2O_3 und von $NOCl$ an ungesättigte Verbindungen; I. Über Verbindungen der Anethol-Reihe; II. Über Verbindungen der Isosafrol-Reihe; III. Über Verbindungen der Methyl-Isoeugenol-Reihe, A. 332, 305 [1904].
218. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 67. Abhandl., Über einen neuen Fall von optischer Isomerie, A. 332, 337 [1904].
219. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 68. Abhandl.; mit E. BESCHKE, Über das Verhalten der Nitrite einiger cyclischer Kohlenwasserstoffe, A. 336, 1 [1904].
220. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 69. Abhandl.; mit E. BESCHKE, Über Phellandren, A. 336, 9 [1904].
221. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 70. Abhandl.; Über Verbindungen der Thujonreihe, I.: mit E. BÖCKER, Über isomere Thujone; II.: mit W. FRITZSCHE, Ergänzende Mitteilungen über einige Verbindungen der Thujonreihe, A. 336, 247 [1904].
- 1905 222. H. LANDOLDT, W. OSTWALD und O. W., Sechster Bericht der Commission für die Festsetzung der Atomgewichte, B. 38, 13 [1905].
223. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 71. Abhandl.; mit H. KÖHLER, Über die Constitution des Eucarvons und dessen Reaktionsprodukte, A. 339, 94 [1905].
224. O. W., Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium zu Göttingen (XIV); 1. Über Bestandteile der Salbeiole; 2. Über den Phellandrengehalt des äth. Öls von *Schinus molle* L., 3. mit F. JÄGER, Über das Vorkommen eines Alkohols von den Eigenschaften des Pinocarveols im ätherischen Öl von *Eucalyptus globulus*; 4. mit E. BÖCKER, Über das Semicarbazon des *d*- und *l*-Fenchons und das Vorkommen von *l*-Borneolester im Thujaöl, 5. mit KASCHINSKY, Über Darstellung und Verhalten von Methyl-(1)-phenyl-(3)-hexen; 6. mit A. KEMPE, Über Bromsubstitutionsprodukte des Cyclohexanons und des Cyclopentanons, N. 1905, 1.
225. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 72. Abhandl., Über β -Phellandren, A. 340, 1 [1905].
226. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 73. Abhandl.; I.: mit W. KEMPE, Über Methenverbindungen; II. Über β -Phellandren, A. 343, 28 [1905].
227. O. W., Über cyclische Basen aus Methylheptenon, B. 38, 2803 [1905].
228. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 74. Abhandl.; mit E. ISAAC, Zur Kenntnis des Cyclohexanons, A. 343, 40 [1905].
229. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 75. Abhandl.; mit K. HÜTTNER und J. ALTENBURG, Über die Überführung von Ketonen und Aldehyden in Basen, A. 343, 54 [1905].
- 1906 230. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 76. Abhandl.; mit E. SCHMITZ, Neue Verbindungen aus β -Terpineol, A. 345, 127 [1906].
231. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 77. Abhandl.; mit H. KÖHLER, Über neue heptacyclische Verbindungen, A. 345, 139 [1906].
232. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 78. Abhandl.; Beobachtungen aus der Pinenreihe; I. Über Pinocarveol und Pinocarvon; II. Über das Vorkommen eines Alkohols von den Eigenschaften des Pinocarveols im ätherischen Öle von *Eucalyptus globulus*; III.: mit C. ENGELBRECHT, Über

- Carvopinin; IV.: mit C. ENGELBRECHT, Über Pinocamphon; V.: Über Pinyllamin; VI.: mit E. ISAAC, Über Amidoterebenten, A. 346, 220 [1906].
233. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 79. Abhandl., Über Verbindungen der Cyclohexanonreihe; I. Vergleichende Beobachtungen über das Verhalten von 1.2-, 1.3- und 1.4-Cyclomethylhexanon; II. Constitutionsbestimmung der Isoxime des 1.3-Cyclomethylhexanons; III. Isoxime aus Trimethylcyclohexanon; IV.: mit K. HÜTTNER und J. ALTENBURG, Isomerieerscheinungen bei den vom 1.3-Methylcyclohexanon ableitbaren Basen, A. 346, 249 [1906].
234. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 80. Abhandl.; mit H. LAUTSCH, Über Isocarvoxim und die Constitution des Carvolins, nebst Bemerkungen über den Isomerisationsverlauf bei Oximen, A. 346, 267 [1906].
235. O. W., Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium zu Göttingen (XV); I.: mit H. KÖHLER, Über den Isomerisationsverlauf bei Oximen; II. Über isomere Formen des Cyclodimethylhexylamins; III. Über die einfachsten Methenkohlenwasserstoffe der verschiedenen Ringsysteme und deren Abwandlung in alicyclische Aldehyde, N. 1906, 65.
236. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 81. Abhandl.; Über die einfachsten Methenkohlenwasserstoffe der verschiedenen Ringsysteme und deren Abwandlung in alicyclische Aldehyde; I. Pentacyclische Verbindungen; II.: mit E. ISAAC, E. BESCHKE und E. EVANS, Hexacyclische Verbindungen, A. 347, 316 [1906].
237. H. LANDOLT, W. OSTWALD und O. W., Siebenter Bericht der Commission für die Festsetzung der Atomgewichte, B. 39, 2176 [1906].
238. O. W., Über die Synthese von Menthenen, B. 39, 2504 [1906].
239. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 82. Abhandl.; mit F. BOEDECKER, Über Terpinen, seine Verbindungen, seine Reindarstellung und seine Constitution, A. 350, 141 [1906].
- 1907 240. O. W., Über Kondensationsprodukte aus Cyclohexanon, B. 40, 70 [1907].
241. O. W., Über Terpinen, B. 40, 575 [1907].
242. O. W., Über Sabinen und dessen Beziehungen zum Terpinen, B. 40, 585 [1907].
243. O. W. und F. BOEDECKER, Über das Terpinenol des Majoranaöls, B. 40, 596 [1907].
244. O. W., Über den Siedepunkt und die Natur des Dipentens, B. 40, 600 [1907].
245. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 83. Abhandl.; I.: mit H. WIENHAUS, Beobachtungen in der Fenchonreihe; II.: mit H. WIENHAUS, Über Homocamphen und Homocamphenylsäure (α -Borneolcarbonsäure), A. 353, 209 [1907].
246. O. W., Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium zu Göttingen (XVI); I.: mit K. FLEISCHER, E. EVANS und E. SCHELLACK, Über Carbonsäuren cyclischer Kohlenwasserstoffe; II.: mit K. FLEISCHER, Über das Verhalten der Nitrite primärer Basen und über Ringerweiterung carbocyclischer Systeme, N. 1907, 60.
247. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 84. Abhandl.; mit K. FLEISCHER, E. EVANS und E. SCHELLACK, Über Carbonsäuren cyclischer Kohlenwasserstoffe und deren Abwandlungsprodukte, A. 353, 284 [1907].
248. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 85. Abhandl., Über das Verhalten der Nitrite primärer Basen und über Ringerweiterung carbocyclischer Systeme. A. 353, 318 [1907].
249. O. W., Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium zu Göttingen (XVII); I. Über sauerstoffhaltige Derivate des Sylvestrens; II.: mit A. BLUMANN, Über Nopinon; III. Über die Synthese höherer Homologer des Terpins und höherer homologer Terpene, N. 1907, 230.
250. O. W., Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium zu Göttingen (XVIII); I. Über die Synthese eines mit β -Pinen verwandten Kohlenwasserstoffs aus Nopinon; II. Über die Synthese homologer Verbindungen der Dipenten-Reihe; III.: mit FR. BOEDECKER, Über Synthesen in der Terpinen-Reihe; IV.: mit E. EVANS, Über die Synthese von Anethol aus Anisaldehyd und von Isosafrol im Piperonal; V.: mit W. KEMPE, Über das Vorkommen von Sabinen im Ceylon-Cardamomenöl und im Majoranaöl; VI.: mit P. GUTMANN, Über iso-

- mere Camphene und eine neue Camphencamphersäure; VII.: mit H. MALLISON und K. v. MARTIUS, Über Condensationsprodukte cyclischer Ketone mit aromatischen Aldehyden, N. 1907, 375.
251. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 86. Abhandl.; mit F. BOEDECKER und F. MEISTER, Über die Verbindungen der Terpinenreihe, A. 356, 197 [1907].
252. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 87. Abhandl., mit A. BLUMANN, Über Nopinon, A. 356, 227 [1907].
253. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 88. Abhandl.; I., II. und III.: mit FR. BOEDECKER, I. Über die Synthese eines mit β -Pinen verwandten Kohlenwasserstoffs aus Nopinon; II. Über die Synthese homologer Verbindungen der Dipentenreihe; III. Über Synthesen in der Terpinenreihe, A. 357, 49 [1907].
254. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 89. Abhandl.; I. Über sauerstoffhaltige Derivate des Sylvestrens; II.: mit E. EVANS, Über die Synthese von Anethol aus Anisaldehyd und Isosafrol aus Piperonal; III. Über das Vorkommen von Sabinen im Ceylon-Cardamomenöl und im Majoranaöl; IV.: mit P. GUTMANN, Über isomere Camphene und eine neue Camphencamphersäure, A. 357, 72 [1907].
- 1908 255. O. W., Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium zu Göttingen (XIX), I. Über Bindungsauflösung unter Wasseraddition bei Terpenverbindungen: 1. Vergleichende Versuche über die Auflösbarkeit des Vierrings unter Wasseraddition bei Verbindungen vom Typus  2. Vergleichende Versuche über die Auflösbarkeit des Dreiringsystems bei Verbindungen vom Typus 
3. Vergleichende Versuche über die Auflösung einer Äthylenbindung unter Wasseraddition; II.: mit FR. BOEDECKER, Synthese von α -Phellandren; III.: mit W. LANGE, Synthese des Isofenchons, $C_{10}H_{16}O$, aus dem Nopinon, $C_9H_{14}O$, N. 1908, 1.
256. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 90. Abhandl.; mit R. HEYER, Über Abwandlungen des Sabinaketons und eine Synthese des α -Phellandrens, A. 359, 265 [1908].
257. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 91. Abhandl.; I.: mit W. LANGE, Studien über isomere Sechsring-Kohlenwasserstoffe C_7H_{12} ; II. Über die Oxydation der Δ^1 -Cyclohexenessigsäure vom Schmelzpunkt 38° ; III. Über das Verhalten des β -Cyclohexyläthylamins gegen salpetrige Säure, A. 359, 287 [1908].
258. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 92. Abhandl.; mit E. EVANS, J. B. CHURCHILL, M. RENTSCHLER und H. MALLISON, Über die Darstellung von Ringkohlenwasserstoffen mit semicyclischer Bindung und deren Verwendung zu neuen Synthesen, A. 360, 26 [1908].
259. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 93. Abhandl.; mit F. BOEDECKER, Über Bindungsauflösung unter Wasseraddition bei Terpenverbindungen, A. 360, 82 [1908].
260. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 94. Abhandl., mit P. VIRCH, Untersuchungen in der Fenchonreihe, A. 362, 174 [1908].
261. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 95. Abhandl., mit F. MEISTER, Über Alkohole der Terpinenreihe (Terpinenole), A. 362, 261 [1908].
262. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 96. Abhandl.; mit F. BOEDECKER, Über Terpinen und seine Modificationen, A. 362, 285 [1908].
263. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 97. Abhandl.; mit W. LANGE, Über die Synthese von Fenchon, β -Pinen, Camphen und Campher aus Nopinon, A. 363, 1 [1908].
264. O. W., Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium zu Göttingen (XX), I.: mit W. LANGE, Überführung von Nopinon, $C_9H_{14}O$, in β -Pinen, $C_{10}H_{16}$, Camphen und Campher $C_{10}H_{16}O$; II.: mit F. MEISTER, Über die beiden Al-

- kohole der Terpinen-Reihe; III.: mit FR. BOEDECKER, Über die Modifikationen des Terpinens, N. 1908, 253.
- 1909 265. O. W. und H. W. PERKIN, JUN., Über Δ^1 -Acetyl-cyclopenten als Oxydationsprodukt der Δ^1 -Cyclohexen-essigsäure, B. 42, 145 [1909].
266. O. W., Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium zu Göttingen (XXI), Über die Darstellung von ungesättigten cyclischen Säuren und Kohlenwasserstoffen mit semicyclischer Bindung, N. 1909, 1.
267. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 98. Abhandl.; mit A. ROSENBAACH und R. MÜLLER, Über die Umwandlung von Pulegon in Isopulegon beim Oximieren in alkalischer Lösung, A. 365, 240 [1909].
168. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 99. Abhandl.; mit M. RENTSCHLER und K. v. MARTIUS, Über die Darstellung von ungesättigten cyclischen Säuren und Kohlenwasserstoffen mit semicyclischer Bindung, A. 365, 255 [1909].
269. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 100. Abhandl.; I.: mit W. LANGE, Über die Synthese des aktiven α -Pinens aus Nopinon; II.: mit F. BOEDECKER, Über den Erythrit des Terpeneols; III.: mit E. GROSSE, Über ein im sibirischen Fichtennadelöl vorkommendes Sesquiterpen, A. 368, 1 [1909].
270. O. W., Zur Erinnerung an den 4. 8. 1909, vorgetragen am 4. 8. 1909 (nur im Manuskript).
271. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 101. Abhandl.; I.: mit H. WIENHAUS, F. RITTER und A. HOMBERGER, Untersuchungen in der Fenchonreihe; II.: mit M. BEHNKE, Über das Verhalten monocyclischer Ketone gegen Kali, A. 369, 63 [1909].
272. O. W., Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium zu Göttingen (XXII), Bemerkungen zur „Terpinenfrage“, N. 1909, 391.
273. W. H. PERKIN, W. J. POPE und O. WALLACH, Über optisch aktive Substanzen, die kein asymmetrisches Atom enthalten, A. 371, 180 [1909].
- 1910 274. O. W., Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium zu Göttingen (XXIII); mit W. H. PERKIN JUN., Über das Δ^3 -Menthenol-(8) und das $\Delta^{3,8(9)}$ -Menthadien, N. 1910, 87.
275. W. H. PERKIN JUN. und O. W., Über das Δ^3 -Menthenol-(8) und das $\Delta^{3,8(9)}$ -Menthadien, A. 374, 198 [1910].
276. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 102. Abhandlung; I.: mit FR. BOEDECKER, Über die Darstellung von Oxyketonen und 1,2-Glykolen aus den Nitrosochloriden semicyclischer Kohlenwasserstoffe; II. Bemerkungen zur Terpinenfrage, A. 374, 217 [1910].
277. O. W., Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium zu Göttingen (XXIV); I.: mit H. TIETKE und P. VIRCH, Reduktion ungesättigter cyclischer Alkohole; II.: mit F. RITTER und F. PAULY, Reduktion ungesättigter Ketone, N. 1910, 517.
278. O. W., 11. 11. 1910, Festbankett zur Hundertjahrfeier der Past Presidents der Chemical Society in London, Proc. Chem. Soc. [London] 26, 283 [1910].
279. O. W., Nobelvortrag Stockholm, Les Prix Nobel en 1910, S. 17–22.
280. O. W., Dankrede beim Bankett anlässlich der Nobelpreisverteilung in Stockholm am 10. 12. 1910, Les Prix Nobel en 1910, S. 43.
- 1911 281. W. N. HAWORTH, W. H. PERKIN, JUN. und O. W., Über dl- und d- Δ^2 -m-Menthenol-(8) und dl- und d- $\Delta^{2,8(9)}$ -m-Menthadien, A. 379, 131 [1911].
282. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 103. Abhandl.; mit F. RITTER, L. OLDENBERG und H. WIENHAUS, Untersuchungen in der Fenchonreihe, A. 379, 182 [1911].
283. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 104. Abhandl.; I.: mit P. VIRCH, Über Δ^6 -Methyl-(1)-isopropyl(5)-cyclohexanon(2) (sogen. Isocampher und über Methyl(1)-isopropyl(5)-cyclohexanon; II.: mit F. HENJES, Über die Verbindungsfähigkeit ungesättigter Nitrite mit Nitrosylchlorid, A. 379, 215 [1911].
284. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 105. Abhandl.; mit H. TIETKE, P. VIRCH, R. SCHMIDT, E. MEYER und F. CHALLENGER, Über die Hydrierung alicyclischer Verbindungen, A. 381, 51 [1911].

285. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 106. Abhandl.; mit A. WACKER, F. PAULY und W. OST, Über bicyclische Verbindungen aus Cyclohexanon, A. 381, 95 [1911].
286. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 107. Abhandl.; mit W. VOLK, Über die Konstitution und Synthese von Pinolon und Dihydropinolon. (Acetyl(1)-isopropyl(3)-cyclopentan), A. 384, 193 [1911].
- 1912 287. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 108. Abhandl., I.: mit W. VOLK, Über Tanacetophoron- und Dihydratanacetophoron- α -carbonsäure; II.: mit F. CHALLENGER, Über 1.3-Isopropylcyclopentanon, A. 388, 49 [1912].
288. O. W., Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium zu Göttingen (XXV), I.: mit W. OST, Über die Darstellung eines neuen einfachen bicyclischen Terpens und tricyclischen Sesquiterpens; II.: mit RANTSCHKEFF, Über Askaridol; III.: mit RUD. MÜLLER und F. HENJES, Über Δ^4 -Menthenon-3; IV.: mit H. SCHLUBACH, Über die Constitution des s. g. „Isocampfers“, $C_{10}H_{16}O$ und seines Reduktionsproduktes, $C_{10}H_{18}O$; V.: mit W. v. RECHENBERG, Über die Condensationsprodukte cyclischer Ketone mit Aceton, N. 1912, 417.
290. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 110. Abhandl., I.: mit W. OST, Über die direkte Überführung von Nitrosopinen in Pinocamphonoxim; II.: mit W. N. HAWORTH, Über die Umformung der Nitrosochloride einiger ungesättigter semicyclischer Kohlenwasserstoffe; III.: mit M. BEHNKE, Über die Aufspaltung von Menthonoxim durch Kali, A. 389, 185 [1912].
291. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 111. Abhandl. I.: mit E. MEYER, Über Carvenolid und Pulegonolid; II.: mit RANTSCHKEFF Über Askaridol; III.: mit H. SCHLUBACH, Über die Konstitution des sog. „Isocampfers“, $C_{10}H_{16}O$, und seines Reduktionsproduktes, $C_{10}H_{18}O$, A. 392 49 [1912].
292. O. W. und W. v. RECHENBERG, Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 112. Abhandl., Über die Kondensationsprodukte cyclischer Ketone mit Aceton, A. 394, 362 [1912].
- 1913 293. O. W. und P. FRY, Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 113. Abhandl., Über das Vorkommen von Selbstreduktion bei der Entstehung von hydroaromatischen Verbindungen, A. 395, 74 [1913].
294. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 114. Abhandl., Zur Kenntnis der ungesättigten alicyclischen Kohlenwasserstoffe, A. 396, 264 [1913].
295. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 115. Abhandl., I. Hinweise auf die Abhängigkeit der Siedepunkte cyclischer Ketone von der Konstitution; II.: mit L. AUGSPURGER, RUD. MÜLLER und F. HENJES, Über einige ungesättigte und gesättigte Sechsringketone, A. 397, 181 [1913].
296. O. W., Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium zu Göttingen (XXVI); mit A. R. ALBRIGHT und R. KLEIN, Über das Verhalten von Carvoxim und von Eucarvoxim gegen freien Wasserstoff bei Gegenwart von colloidalem Palladium, N. 1913, 236.
297. W. N. HAWORTH, W. H. PERKIN JUN. und O. W., Über vom natürlichen Sylvestren abgeleitete Verbindungen, A. 399, 155 [1913].
298. O. W., Organische Chemie, Die Kultur der Gegenwart, 1913, S. 191–257.
- 1914 299. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 116. Abhandl., I.: mit A. R. ALBRIGHT und R. KLEIN, Über die Reduktion von Carvoxim und von Eucarvoxim mit Palladiumwasserstoff; II.: mit A. ERBEN, Beobachtungen über die Dicarvelone und Dieucarvelone, A. 403, 73 [1914].
- 1915 300. O. W. und W. LOHSE, Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 117. Abhandl., Über Isomerien in der Thujamenthonreihe, A. 408, 163 [1915].
301. O. W., P. SCHULZE, H. GRÖPPEL und P. FRY, Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 118. Abhandl., Abwandlungsprodukte aus Methylheptanon und verwandten Verbindungen, A. 408, 183 [1915].
302. O. W., J. RECHENBERG und F. RIESENER, Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 119. Abhandl., Über die Abwandlung von Trimethyläthylen in Trimethylcyclopentenon, A. 408, 202 [1915].

303. O. W., Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium zu Göttingen (XXVII), I.: mit H. BERTHOLD, Synthese einiger Terpeneole und Terpene; II.: mit H. BERTHOLD, Darstellung homologer Benzolkohlenwasserstoffe aus α -Terpineolen (Menthenolen); III.: mit L. AUGSPURGER, Über Methyl-(1)-n-propyl-(4)-cyclohexanon-(3); IV.: mit H. WORLITZER, Zur Überführung der Thujaketsäuren in Tanacetophoron und über 1,3-Isopropylcyclopentanon; V.: mit F. POHLE, Über Dihydrofencholenalkohol; VI.: mit H. BERTHOLD, Ein Beitrag zum Verhalten der Cyclylmethylamine, N. 1915, 1.
304. O. W., Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium zu Göttingen (XXVIII) mit M. GERHARDT und W. JESSEN, Über eine Methode zur Abwandlung der hexacyclischen Ketone in Cyclopentanone, N. 1915, 244.
305. O. W., Krieg und Chemie, Weihnachtsausgabe der Universität Göttingen an die Studierenden im Feld, Dezember 1915.
- 1918 306. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 120. Abhandl.; I.: mit K. PELIKAN, Über das Verhalten des Pinolhydrats bei der Reduktion und über einige mit Dihydropinolphdrat isomere Glykole; II.: mit H. BERTHOLD, Synthese einiger Terpeneole und Terpene; III.: mit H. BERTHOLD, Darstellung homologer Benzolkohlenwasserstoffe aus α -Terpineolen (Menthenolen); IV.: mit L. AUGSPURGER, Über Methyl-(1)-n-propyl-(4)-cyclohexanon-(3)- und -cyclohexanon-(3); V.: mit H. WORLITZER, Zur Überführung der Thujaketsäuren in Tanacetophoron und über 1,3-Isopropylcyclopentanon; VI.: mit F. POHLE, Über Dihydrofencholenalkohol; VII.: Ein Beitrag zum Verhalten der Cyclylmethylamine, A. 414, 195 [1918].
307. O. W. und W. v. RECHENBERG, Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 121. Abhandl., Über Pulegensäure und die Abwandlung von Carvon in Pulegensäure, A. 414, 233 [1918].
308. O. W., J. WOLF und M. WALTER, Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 122. Abhandl., Über das Verhalten der Nitroschlorid-Additionsprodukte gegen chlorwasserstoffabspaltende Mittel, A. 414, 257 [1918].
309. O. W., H. E. WOODMAN, A. HALLSTEIN und E. GROTE, Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 123. Abhandl., Über das Verhalten zweifach gebromter hexacyclischer Ketone in Abhängigkeit von der Stellung der Bromatome, A. 414, 271 [1918].
310. O. W., M. GERHARDT und W. JESSEN, Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 124. Abhandl., Über eine Methode zur Abwandlung der hexacyclischen Ketone in Cyclopentanone, gegründet auf die Überführung zweifach gebromter Cyclohexanone in pentacyclische α -Oxycarbonsäuren, A. 414, 296 [1918].
311. O. W. und M. STAUDACHER, Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 125. Abhandl., Über Verbindungen der Eucarvonreihe, A. 414, 367 [1918].
312. O. W. und E. GROTE, Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium zu Göttingen (XXIX), Abwandlung von Menthon in Pulegon, N. 1917, 319.
313. O. W. und P. JACOBSEN, Carl Liebermann, Nekrolog auf C. Liebermann, B. 51, 1135 [1918].
314. O. W., Bernhard Tollens, Nekrolog auf B. Tollens, B. 51, 1539 [1918].
- 1919 315. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 126. Abhandl., I. mit E. GROTE, Abwandlung von Menthon in Pulegon; II.: mit M. STAUDACHER, Untersuchungen in der Eucarvonreihe, A. 418, 36 [1919].
316. O. W., Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium zu Göttingen (XXX); I.: mit W. REGGELIN und F. RIESENER, Über die Pulegonsulfosäure; II. Das Verhalten von Sabinol und von Sabinen gegen schweflige Säure; III. Über Thujon, N. 1919, 321.
- 1922 317. O. W., Bemerkungen zum chemischen Teil des Buches von HANS HENNING „Der Geruch“. Schimmel-Berichte 1922, 1.
- 1923 318. O. W. und A. WEISSENBORN, Über die Konstitution des Buccocampfers (Diosphenol) und seiner Homologen, sowie über deren Abwandlung in Dioxime der cyclischen Orthodiketone, N. 1923, 85.

- 1924 319. O. W. und A. WEISSENBORN, Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 127. Abhandl., Über Diosphenol und homologe Verbindungen, A. 437, 148 [1924].
320. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 128. Abhandl., Über die Kondensation einiger intracyclischer Ketone mit 2 Mol aromatischer Aldehyde, A. 437, 187 [1924].
321. O. W., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, 129. Abhandl., Zur Geschichte der Siedepunkte stereoisomerer Modificationen bei alicyclischen Verbindungen, A. 437, 190 [1924].
- 1927 322. O. W., Über die Abwandlung der Oxime von Ortho-Diketonen in Pyrazine, N. 1927, 238.

Bücher: O. W., Tabellen zur chemischen Analyse, 1. Aufl. 1879, 2. Aufl. 1889, 3. Aufl. 1898, 4. Aufl. 1910 (Verlag Marcus & Weber, Bonn). Anleitung für den ersten praktischen Unterricht in der Chemie (Als Manuskript gedruckt; 1890—1913).

Briefwechsel zwischen BERZELIUS und WÖHLER, Wilhelm Engelmann, Leipzig 1901.

Terpene und Campher, 1. Aufl. 1909, 2. Aufl. 1914 (Veit & Co, Leipzig).

NACHTRAG ZUM VERZEICHNIS DER VERÖFFENTLICHUNGEN VON PAUL WALDEN*)

Das Literaturverzeichnis ist durch folgende Publikationen zu ergänzen:

P. WALDEN, Aus der Entstehungsgeschichte der experimentellen Naturforschung des 19. Jahrhunderts (Ein geistiges Erbe der Goethezeit), Naturwiss. Rdsch. 2, 536 [1949].

P. WALDEN, Erinnerungen an Wilhelm Ostwalds Rigaer Professorentätigkeit 1881—1887, Angew. Chem. 65, 511 [1953].

P. WALDEN, Chemie und Nobelstiftung, Naturwiss. Rdsch. 5, 249 [1955].

Walter Hüchel

*) Chem. Ber. 91, LII [1958].