

## Hans Meerwein

1879 – 1965

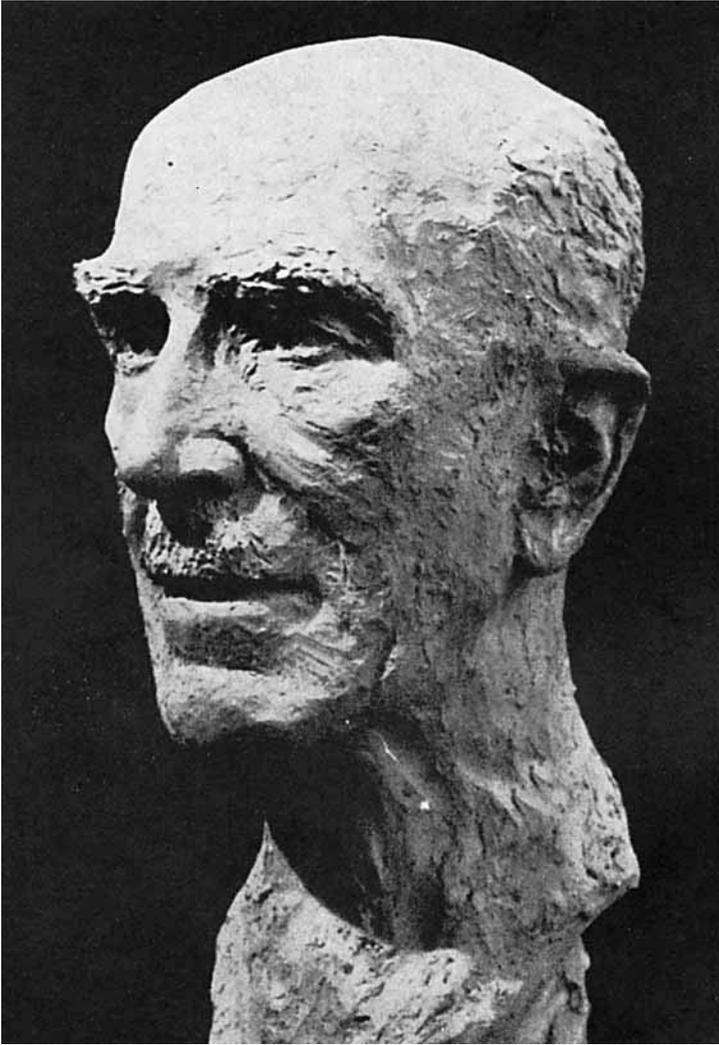
Als *Hans Meerwein* in den frühen Morgenstunden des 24. Oktober 1965 mitten aus einem mit Plänen und neuen Ideen erfüllten Leben, still, ohne vorangegangene Krankheit entschlief, wußte noch niemand von seinem letzten großen wissenschaftlichen Vermächtnis.

In den vorangegangenen Monaten und Wochen, als es ruhiger um ihn geworden und durch den Weggang seines Assistenten die praktische Arbeit im Laboratorium zum Erliegen gekommen war, hat er nochmals sein gesamtes wissenschaftliches Werk überdacht und für die Nachwelt niedergeschrieben. Die sichere Überzeugung, daß nur er selbst den Zusammenhang und die Entwicklung seiner Ideen und Arbeiten richtig und wahrheitsgetreu wiedergeben könne, mag ihn bewogen haben, neben all den vielfältigen Verpflichtungen für den Houben-Weyl diese Aufgabe zu übernehmen. Zweifellos mag auch die Erinnerung an seinen Vater dazu beigetragen haben, der in durchaus vergleichbarer Weise sein Leben als Architekt, Stadtbaumeister und Bürger der Stadt Hamburg niedergeschrieben und seinen Kindern hinterlassen hat. Wie sein Vater bei seinem Tode alle Einzelheiten, sogar den Text der Todesanzeige und des Nachrufes in der Zeitung, geregelt hatte, so hat auch *Hans Meerwein* genaue Anordnungen getroffen. Er wünschte, in seiner Heimatstadt Hamburg verbrannt und im elterlichen Grabe beigesetzt zu werden, wobei er sich jede öffentliche Trauerfeier verbat. So hat ihm ein kleiner Kreis engster Freunde und Schüler sein letztes Geleit gegeben.

*Hans Meerwein*, der es liebte, in seinen Publikationen, Vorträgen und Diskussionen mit Unerwartetem und Neuartigem zu überraschen, der seine Freude hatte, wenn ihm nach sorgfältiger Vorbereitung die erwartete Wirkung gelang, hat uns damit noch nach seinem Tode ein ehrwürdiges Erstaunen abgerungen durch diesen Blick in die kompromißlose Geradlinigkeit, Klarheit und Einsamkeit seiner so vielschichtigen und strahlenden Persönlichkeit.

„Bei mir hat sich nicht allzuviel geändert. Ich habe zwar keine Doktoranden mehr, dafür aber zwei promovierte Assistenten, die mir der Verband der Chemischen Industrie für dauernd zur Verfügung gestellt hat. Im allgemeinen gehen die Herren nach Ablauf von 1 $\frac{1}{2}$  Jahren in die Industrie, die auf diese Weise nicht schlecht fährt. Daneben habe ich mit der Herausgabe des Houben-Weyl viel zu tun, so daß es mir an Arbeit nicht fehlt.

Über die Weihnachtstage war ich in Leverkusen und habe dort einen Teil meiner früheren Doktoranden besucht. Es geht allen gut, und sie haben sich zum Teil zu leitenden Posten durchgearbeitet. In Marburg ist es sehr still um mich geworden. Alle meine früheren gleichaltrigen Freunde sind in der letzten Zeit gestorben.“



**BÜSTE VON HANS MEERWEIN**  
gestaltet 1961 von W. von Riggenbach  
(Lausanne, Schweiz)

So schrieb er in den ersten Januartagen 1964 an einen seiner früheren Schüler. Im Juli 1964, 2 Monate nach der so wohl gelungenen Feier seines 85. Geburtstages, bei der er noch einmal mit so vielen seiner Schüler und Freunde zusammen sein konnte, ist sein letzter Assistent nach Leverkusen gegangen. *Meerwein* blieb dann über ein Jahr ganz allein, täglich ins Institut kommend, wo er mit der ihm eigenen Umsicht und Sorgfalt alle seine Arbeiten zunächst handschriftlich entwarf und schließlich selbst in die Maschine schrieb.

Im Juli 1965 entschloß er sich, nach langem Zögern und auf besonderes Zuraten seines Freundes *Otto Bayer*, doch wieder einen jungen Assistenten zu sich aufzunehmen und seine Experimentalarbeiten fortzuführen. Am 1. Oktober 1965 traf Dr. *Frank Wiegler* als letzter Privatassistent in Marburg ein. Anknüpfend an eine Dissertation von *J. Weber* aus der Bonner Zeit (1922), begann er unter seiner Anleitung mit neuen Untersuchungen über Michael-Additionen an vinyloge Malonester. So lag noch einmal ein Glanz auf den letzten Lebenstagen. Die Freude am Experiment, das er so meisterhaft beherrschte, das Glück, seinen reichen Erfahrungsschatz einem ihm sympathischen jungen Menschen weitergeben zu können, und die Spannung und Neugierde, wie weit seine wohlgedachten theoretischen Überlegungen sich im Laboratorium bestätigen ließen, haben ihn bis zuletzt begleitet.

Wenn *August Wilhelm Hofmann* einmal schrieb „Die Geschichte eines Gelehrten ist die Geschichte dessen, was er gelehrt“, so scheint mir dies nicht umfassend genug. Mag das Werk noch so sachlich und klar sein, es ist nicht von seinem Schöpfer zu trennen. Am wenigsten bei *Hans Meerwein*. Darum möge er noch nachträglich verzeihen, wenn seiner fast vollendet vorgefundenen und nur in Kleinigkeiten ergänzten wissenschaftlichen Selbstbiographie noch einiges über den Menschen *Meerwein* hinzugefügt wird.

*Hans Lebrecht Meerwein* wurde am 20. Mai 1879 als zweites Kind des Architekten *Emil Wilhelm Meerwein* und seiner Ehefrau *Mathilde*, geb. *Schmilinsky*, in Hamburg geboren.

Die Vorfahren der väterlichen Linie stammten aus dem südlichen Baden in der Nähe von Freiburg. Es waren tüchtige und erfolgreiche Kaufleute, während zweier Generationen in Amsterdam, bis die ebenfalls aus dem Badischen stammende Witwe nach dem Niedergang der Firma mit ihren Kindern, unter ihnen auch dem Vater von *Hans Meerwein*, in den Süden zurückkehrte und sich in Basel niederließ. Dort und in der Schweiz leben heute die einzigen Nachkommen seines Namens, nachdem die väterliche Linie mit *Hans Meerwein* erloschen ist.

*Meerweins* Vater muß ein imponierender Mann gewesen sein. Der Sohn hat ihn stets als Vorbild verehrt und seiner mit Stolz und Ehrfurcht gedacht. Als junger Architekt war er 1873 nach Hamburg gekommen, um mit seinem Studienfreund und späteren Schwager *Bernhard Hanßen* ein Architekturbüro zu eröffnen, das sie 30 Jahre zusammen führten. Allmählich sprengten jedoch Begabung, Tatkraft, Fleiß und Energie die gemeinsamen Bindungen. *Emil Meerwein* entwickelte sich zu einem der erfolgreichsten Architekten Hamburgs, dem viele private und öffentliche Aufträge zuflossen. Sein Ansehen steigerte sich von Jahr zu Jahr, er wurde zum Mitglied der

Hamburger Bürgerschaft gewählt, erhielt als Künstler und Architekt zahlreiche Ehrenämter und wurde wegen seiner aufrichtigen und gerechten Gesinnung wiederholt als Schiedsrichter bei schwierigen Entscheidungen um Rat gebeten. Die Stadt hat ihm, als er 1927 mit 84 Jahren starb, durch die Benennung einer Straße ein ehrendes Andenken bewahrt.

Durch *Hans Meerweins* Mutter, die trotz mancher schwerer Krankheit und Depressionen den Vater um 10 Jahre überlebte und mit ihm eine äußerst glückliche und harmonische Ehe führte, war die Familie aufs engste mit Hamburg verbunden. Ihr schon früh verstorbener Vater hatte eine renommierte Eisenhandlung und Gießerei geführt. Ein Onkel, *Heinrich Schmilinsky*, vermachte 1891 in einem großzügigen Testament der Stadt Hamburg ein riesiges Vermögen zur Errichtung eines Waisenhauses. Es wurde 1894 vom Vater geplant und erbaut, hat als Schmilinskysche Stiftung unter seiner liebevollen Verwaltung und Betreuung noch die schweren Krisen von Krieg und Inflation überstanden, bis es im 2. Weltkrieg, wie so viele der von ihm errichteten privaten und öffentlichen Gebäude, den Bomben zum Opfer fiel. Die Schmilinsky-Straße erinnert noch heute an den hochherzigen Spender.

So wuchs *Hans Meerwein* in einer von Kunst und Geschäftsgeist, von süddeutschem Frohsinn und strengem hanseatischem Traditionsbewußtsein geprägten Umgebung auf. Oft hat er von den steifen und nach fest geprägten Riten ablaufenden Neujahrsbesuchen bei der mütterlichen Verwandtschaft, zu der auch die Reederfamilie *Laeiß* gehörte, schmunzelnd erzählt. Wenn ihm auch die steife Förmlichkeit nicht lag, so hatte er doch einen ausgeprägten Sinn für die dahinter verborgene, von kaufmännisch-unternehmerischem Geist getragene Haltung.

Nach dem Abitur im Herbst 1898 an der Hamburger Gelehrtenschule des Johanneums, eines strengen, humanistisch ausgerichteten Gymnasiums, ging *Hans Meerwein* zuerst für 3 Semester an die schon damals in bestem Ruf stehende, von Prof. *H. Fresenius* und *W. Fresenius* geleitete Chemieschule in Wiesbaden. Schon als Gymnasiast hatte er mit Unterstützung des Vaters im elterlichen Haus ein Laboratorium eingerichtet, wo er, durchaus nicht immer zum Vergnügen der Eltern und Geschwister, alle wesentlichen Grundversuche der Anorganischen Chemie durchprobiert hatte. So mag der Entschluß gereift sein, vor Beginn des eigentlichen Studiums, über dessen Wahl nie ein Zweifel bestand, erst einmal gründlich das Handwerkliche durch sorgfältiges Analysieren zu erlernen.

Eine große Reise mit dem Vater über Berlin, Nürnberg, Würzburg, Rothenburg und München nach Wiesbaden; wo sie noch gemeinsam eine für den jungen Studenten geeignete Pension suchten, beschloß das Leben im elterlichen Hause.

Ostern 1900 immatrikulierte sich *Hans Meerwein* in Bonn. Dort hatte gerade zwei Jahre zuvor *Richard Anschütz* als Nachfolger des 1896 verstorbenen *August Kekulé* das berühmte Institut übernommen. Über 22 Jahre blieb *Hans Meerwein* in Bonn, lediglich für drei Semester ging er nach seiner Promotion zu einem Studienaufenthalt an die Königliche Technische Hochschule zu Berlin-Charlottenburg. Die Promotionsarbeit „Über nitrierte  $\beta$ -Phenylglutarsäuren und deren Reduktionsprodukte“ wurde bei dem damaligen kurz zuvor habilitierten Schüler von *R. Anschütz*, *Georg Schroeter*, ausgeführt und im Frühjahr 1903 abgeschlossen. Durch eine Aufforderung

von *R. Anschütz*, dem er später einen liebevollen Nachruf gewidmet hat<sup>1)</sup>, kehrte *Hans Meerwein* zum 1. 1. 1905 von Berlin wieder nach Bonn zurück. Er übernahm die Unterrichtsassistentenstelle in der anorganisch-analytischen Abteilung. Einer seiner Schüler war *Karl Freudenberg*, der zwar Bonn bald wieder verließ, dem er aber bis zuletzt eine große Anhänglichkeit bewahrte und dem er 1965 zum 80. Geburtstag seine letzte Publikation „Über Chlor-dimethyl-sulfoniumsalze“ widmete. Erst 1910, zwei Jahre nach seiner Habilitation, wechselte er als Assistent in die organische Abteilung über.

Die gründliche Ausbildung in anorganischer und analytischer Chemie durch seine Unterrichtstätigkeit ist *Meerwein* sehr zustatten gekommen, nicht nur, weil eine saubere Analytik ein Grundzug aller seiner Arbeiten geworden ist. Die ausgezeichneten Kenntnisse der anorganischen Verbindungen und ihrer Reaktionen haben ihm viele Jahre später in Königsberg die neue Klassifizierung anorganischer Komplexverbindungen und die Entdeckung der Ansolvosäuren und ihrer katalytischen Eigenschaften ermöglicht, die, allerdings ohne Würdigung ihres eigentlichen Entdeckers, heute unter dem Namen Lewis-Säuren jedem Chemiker bekannt sind.

1914 erhielt *Hans Meerwein* den Professortitel, 1922, als er schon einen Ruf als Ordinarius an die Universität Königsberg erhalten hatte, wurde er zum außerordentlichen Professor und Abteilungsleiter in Bonn ernannt.

Die früheren Jahre in Bonn gehören wegen ihrer Unbeschwertheit zu den glücklichsten. Zu seinem 80. Geburtstag schrieb ihm sein erster Doktorand, der spätere Ordinarius für Pharmakologie in Köln, *Josef Schüler*, damals selbst schon 72 Jahre, einen Brief, der uns nicht nur ein Bild über die damalige Situation, sondern auch die tiefe Anhänglichkeit, mit dem alle Schüler an ihrem verehrten Lehrer hingen, vermittelt.

„Im Wintersemester 1907/08 kam ich nach Bonn, um brav weiter Medizin zu studieren. Mich beeindruckten sehr die Persönlichkeit und die Vorlesungen des Anatomen *Bonnet*, die Gestalt und die geistige Weite des Botanikers *Strasburger*, das Auftreten von *Anschütz* und die von ihm ausgebreitete für mich erstaunliche Systematik und Logik der chemischen Welt.

Umsomehr enttäuschten mich bald einige andere rein medizinischen Fächer, z. B. Knochen-, Bänder- und Muskel-Lehre, so daß ich in der II. Hälfte des W.-S. regelrecht verzweifelte an der Richtigkeit meiner Berufswahl. Mich lockten nur noch Chemie und andere rein naturwissenschaftliche Fächer, die Medizin wollte ich aufgeben. Aber wo Rat finden in solchem Dilemma? Bei *Anschütz*? — schien mir aussichtslos wegen seiner Distanziertheit und wegen seines von mir vermuteten Mangels an Einfühlungsvermögen. Aber da war doch ein großer Assistent mit blauen Augen, offenem Angesicht und sympathischer Stimme, ein Dr. *Meerwein*! — Dies alles, und meine Intuition und vielleicht ein Schutzgeist ließen mich meine Hemmungen überwinden, und so stand eines Tages ein schlanker blonder Jüngling vor Ihnen und berichtete von seinen Zweifeln. Und siehe da — dieser gute Dr. *Meerwein* hört zunächst alles in Ruhe an und sagt dann: ich würde an Ihrer Stelle nicht das Medizin-Studium jetzt aufgeben, Ihr Unbefriedigtsein in einigen medizinischen Vorlesungen geht vorüber, machen Sie zunächst Ihr Physikum, und wenn Sie Lust haben, dann können Sie gleichzeitig Chemie studieren, die großen Praktika mitmachen und sich auch noch zusätzlich in die philosophische Fakultät inscribieren lassen. Sie können sich auf mich verlassen, das geht alles. Ein 20-Minuten-Gespräch — das für mich eine völlige Wende bedeutet hat; ich war meine qualvollen

<sup>1)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **74 A**, 29 (1941).

Zweifel los, handelte nunmehr wie der Meister geraten hatte, konnte im V. Semester das Physikum und anorganische Verbandsexamen bestehen, und im VI. Semester das organische Verbandsexamen. Dann hielt der Privatdozent Dr. *Meerwein* wieder seine schützende Hand über mich und machte aus mir seinen ersten Doctorandus, gab immerfort Anregung und Anleitung, so daß ich ihm nach 3 Semestern meinen ersten Erfolgsbericht und Dissertationsentwurf vorlegen konnte. Ich bin seit Jahrzehnten überzeugt davon, daß dieser mein Dissertationsentwurf primär von mir sicher nicht die nötige wissenschaftliche Straffung, die Wichtiges von Unwichtigem trennt, wiedergegeben hat. Auch hierbei, liebster Meister, haben Sie m. E. wohlwollend eingegriffen und aus einem Erstbericht eine abgerundete wissenschaftliche Dissertation geformt. Später habe ich das natürlich bei meinen Doktoranden auch getan. Aber das enthebt mich nicht der Erkenntnis, daß ich das alles von meinem Meister vorgelebt übernommen habe. . . .“

Während des 1. Weltkrieges im Jahre 1915 wurde *Hans Meerwein* nach Köln zu einer dort stationierten Luftschifferabteilung kommandiert. Als Unteroffizier hatte er die Militärgasanstalten zu überwachen, konnte aber gleichzeitig die in Bonn laufenden Arbeiten in Gang halten. Aus dieser Zeit stammt eine bis an sein Lebensende reichende Freundschaft mit *Heinrich Morschel*, den er so für die Chemie begeisterte, daß dieser nach dem Kriege zu ihm nach Königsberg ging, bei ihm promovierte und noch einige Zeit als Assistent verblieb. Die Freundschaft übertrug sich auch nach der Verheiratung von *Heinrich Morschel* auf die Familie und insbesondere den Sohn *Hans*, der später in Marburg Chemie studierte und 1957 bei ihm promovierte. Er sorgte für ihn und behandelte ihn wie einen eigenen Sohn, unternahm viele Wanderungen und Radtouren in die Umgebung von Marburg und besuchte nach der Verheiratung von *Hans* in Leverkusen beide Familien so oft es nur ging.

Eine lange und enge Freundschaft verband ihn auch mit Dr. *Konrad van Emster*. Dieser war bei Schimmel & Co. in Hamburg tätig gewesen, kehrte 1919 aus der Kriegsgefangenschaft zurück und blieb, da er ohne Stellung war, in Bonn, wo er mit *Meerwein* zusammen an dessen Laborplatz arbeitete. Als treuer und zuverlässiger Assistent ist er mit ihm nach Königsberg und Marburg gegangen. Hier hat er bei einem Bombenangriff seinen gesamten Besitz verloren. Er blieb bis zu seinem Tode in Marburg, wo er nach der teilweisen Zerstörung des Chemischen Institutes im Pharmazeutisch-chemischen Institut täglich an seinem Arbeitsplatz zu finden war.

Als *Meerwein* 1922 den Ruf auf den Königsberger Lehrstuhl für Chemie erhielt, hatte er einen stattlichen Kreis tüchtiger Mitarbeiter. Mit ihnen und vielen in Königsberg neu hinzugekommenen gelang es ihm, in kürzester Zeit und unter schwierigsten materiellen Verhältnissen das Institut wieder in Ordnung und zu hohem Ansehen zu bringen. Zwei seiner Mitarbeiter, *Theodor Bersin* und *Karl Bodendorf*, sind später selbst Hochschullehrer geworden, viele andere, darunter sein besonders verehrter Mitarbeiter *Rudolf Schmidt*, haben es zu hohen und höchsten Stellen in der Industrie gebracht. Dank der ausgezeichneten Beziehungen zur chemischen Industrie, wobei die Firma Schering besonders zu nennen ist, hatte er auch von dieser Seite immer wieder Unterstützung gefunden.

1928 erhielt *Hans Meerwein* fast gleichzeitig einen Ruf nach Leipzig und Marburg. Viele hat es überrascht, daß er dem kleineren Institut und der unbedeutenderen Stadt den Vorzug gab. Doch der kleinere, weniger mit Verwaltung und Repräsentation

tion verbundene Rahmen, wo noch ausreichend Zeit für die eigene Arbeit im Laboratorium blieb und er das ganze Institut übersehen konnte, lag ihm näher. Ein Brief aus dieser Zeit (November 1929) mag die damalige Stimmung beleuchten:

„In Marburg lebe ich mich so allmählich ein. Die Stadt und die ganze Umgebung gefällt mir ausgezeichnet, nur das Institut ist schauerhaft. Der in Aussicht genommene Neubau ist der schlechten Finanzlage wegen wieder hinausgeschoben worden. Der Zustand des Institutes hat anfangs stark deprimierend auf mich und meine Arbeiten gewirkt. Allmählich finde ich mich damit ab, aber es wird wohl noch einige Zeit dauern, bis meine Arbeiten in der bisherigen Weise weitergehen. Ich hoffe, daß Sie, wenn Sie einmal wieder Ihr Weg ins Reich führen wird, nicht an Marburg vorbeigehen. Bei der landschaftlichen Schönheit von Marburg lohnt sich ein Aufenthalt unter allen Umständen.“

Tatsächlich hat *Hans Meerwein* trotz mancher widriger Umstände in Marburg eine glückliche Zeit verbracht und das Institut, das schon durch seine Vorgänger *Theodor Zincke* und *Karl von Auwers* einen guten Ruf hatte, vorbildlich zu führen verstanden, wobei er in der Anorganischen Abteilung durch die Professoren *Wilhelm Strecker* und *Carl Mahr*, in der Organischen Abteilung durch die Oberassistenten *Georg Wittig*, den er noch von *v. Auwers* übernommen hatte, sowie *Rudolf Criegee*, *Gerhard Hesse*, *Karl Dimroth* und *Siegfried Hünig*, die er sich von anderen Schulen herangeholt hatte, unterstützt wurde. Eine besondere Hilfe wurde ihm auch durch Prof. *Karl Fries* zuteil, der aus politischen Gründen seinen Lehrstuhl in Braunschweig verloren hatte. *Hans Meerwein* hat ihn sofort in seinem Marburger Institut aufgenommen, ihm einen Arbeitsplatz zur Verfügung gestellt und einen Lehrauftrag für die Vorlesungen in spezieller organischer Chemie verschafft. Mit *Karl Fries*, in dessen Weinkeller er sich bestens auskannte und auch die von der treuen Haushälterin, Fräulein *Fritzen*, sorgfältig versteckten Spätlesen mit sicherem Griff entdeckte, war er aufs engste befreundet. Manche schöne Stunde, bei der auch der um eine Generation jüngere Referent zuweilen teilnehmen durfte, haben die beiden großen, in ihrem Wesen so verschiedenen Chemiker in der Wohnung von *Karl Fries* in der Sybelstraße in Marburg gefeiert.

Ein schwerer Schatten fiel auf seine Tätigkeit, als am 12. März 1945, kurz vor Ende des 2. Weltkrieges, fast das ganze Institut mit seiner Dienstwohnung und seinem gesamten Besitz, darunter seinen wissenschaftlichen Aufzeichnungen und seiner herrlichen Privatbibliothek, durch Bomben und Feuer vernichtet wurden. Aber schon einige Wochen nach Beendigung des Krieges wurde die Arbeit in den Laboratorien, freilich zunächst unter denkbar primitiven Bedingungen, wieder aufgenommen. Die meisten Arbeitsräume waren zerstört, Teile des Institutes verlagert, es fehlte an Chemikalien, Glasgeräten und nahezu allen Apparaten, Gas und Strom standen nur wenige Stunden zur Verfügung. *Meerwein* selbst, in der Stadt nur notdürftig untergebracht, hatte sich in bescheidenster Weise in einem Kellerraum des Institutes eingerichtet. Mit einem tiefen Verantwortungsbewußtsein für seine jungen, allmählich aus Krieg und Gefangenschaft zurückkehrenden Studenten und Doktoranden, die von einem über viele Jahre aufgestauten Drang nach Arbeit besessen waren, meisterte er alle Schwierigkeiten. Improvisation und Einfachheit im Appara-

tiven, seit jeher Kennzeichen aller seiner Arbeiten, halfen über manches hinweg. Sein erfindungsreicher Schüler *Emanuel Pfeil* trug unermüdlich Stück für Stück an oft selbst gebastelten Geräten zusammen, um die beiden großen Experimentalvorlesungen in anorganischer und organischer Chemie, die überfüllt mit jungen Studenten im Pharmazeutisch-chemischen Institut gelesen werden mußten, allmählich wieder aufzubauen und die verloren gegangene Sammlung an Apparaten und Präparaten zu ersetzen. Wieder halfen auch seine Freunde und Schüler in der chemischen Industrie, soweit diese selbst in der Lage war: die Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, die Firma Schering, Berlin, die Zellstofffabrik Mannheim-Waldhof und andere.

Bald reiften auch die Pläne für den Wiederaufbau des Chemischen Institutes. Mit einem bewundernswerten Geschick wurden die Pläne erstellt, mit größter Sorgfalt jede Einzelheit durchdacht. Als dann im Frühjahr 1953 der innerlich stark veränderte, durch die Hinzunahme der früheren Dienstwohnung und eine Erweiterung im Westen vergrößerte Bau seiner Bestimmung übergeben werden konnte, erwies er sich als eines der besten und zweckmäßigst eingerichteten chemischen Institute der damaligen Zeit.

Schon kurz zuvor, im Herbst 1952, als *Hans Meerwein* von seinen amtlichen Pflichten als Direktor und Lehrer entbunden wurde, konnte er seinem Nachfolger ein voll arbeitsfähiges Institut übergeben. Er selbst beschränkte sich auf die Arbeit mit seinen Doktoranden und die Niederschrift zahlreicher, bis dahin unveröffentlichter Arbeiten, nahm aber an allen Kolloquien und Veranstaltungen des Institutes wie auch an der wissenschaftlichen Entwicklung der Assistenten und Dozenten regen Anteil. Einen großen Teil seiner fast unermesslichen Arbeitskraft widmete er, der sich schon früher bei der Herausgabe der 11. Auflage des Richter-Anschütz (1913) und des Houben-Weyl (1922/23) literarisch betätigt hatte, der Neuauflage des Handbuches der Methoden der Organischen Chemie von Houben-Weyl, das so verändert und erweitert wurde, daß es nur noch das Thema mit der vorangegangenen Auflage gemein hat. Zusammen mit *Otto Bayer*, *Eugen Müller* und *Karl Ziegler* hat er hier eine Aufgabe übernommen und in immer neuen Überlegungen zu einem vollen Erfolg geführt. Das Werk darf wohl zu den besten deutschen Leistungen der Nachkriegszeit gezählt werden. Die von ihm selbst geschriebenen Kapitel über Oxoniumsalze, Acetale, Orthoester und (gemeinsam mit *Norbert Kreuzkamp* und *Rudolf Stroh*) „Über Reaktivität und Umwandlung von Chlor-, Brom- und Jodverbindungen“ sind nach Aufbau und Inhalt Muster von Klarheit und Prägnanz.

Das Bild *Meerweins* wäre nicht vollständig, gedächte man nicht auch seiner überragenden Leistungen als akademischer Lehrer. Seine Vorlesungen, unterbaut mit glänzenden und einprägsamen Experimenten, seine Vorträge waren nach Inhalt und Form Meisterwerke von innerer Spannung; seine imponierende Persönlichkeit strahlte eine Überzeugungskraft aus, die sich fast magisch auf die Hörer übertrug. Generationen von Studenten hat er für die Chemie begeistert, vielen wurden diese Stunden zu einem unvergeßlichen Erlebnis.

Als Mensch ist *Hans Meerwein* immer bescheiden zurückgetreten. Er liebte das Einfache und Unaufwendige, scheute jede Form von Repräsentation. Aufgaben, die nicht unmittelbar mit seiner Tätigkeit als Forscher und Lehrer und der Chemie im Zusammenhang standen, lehnte er ab. Doch hat er sich in uneigennützigster Weise

um den Nachwuchs bemüht, junge Talente aufgespürt und gefördert, wo er nur konnte. Hatte er einmal zu einem seiner Mitarbeiter Vertrauen gefaßt, so hielt er ihm auch über schwierige Zeiten hinweg unverbrüchlich die Treue. Ebenso schwer freilich fiel es ihm auch, wenn er einmal sich enttäuscht glaubte, sein Urteil zu revidieren.

Wissenschaftlich war und blieb *Hans Meerwein* Autodidakt. Vergeblich suchen wir nach einer Schule, die ihn maßgebend beeinflußt hat. Seine Ideen, ihrer Zeit meist weit voraus und zunächst nur von Wenigen in ihrer grundlegenden Bedeutung erkannt, sind von ihm selbst geprägt. Immer hatte er den großen Zusammenhang im Auge, wobei ein ausgeprägter Sinn nach der praktischen Seite, der Verwendbarkeit in der Technik unverkennbar blieb. Als einer der ersten beschäftigte er sich mit dem Mechanismus organisch-chemischer Reaktionen und studierte, oft ausgehend von Anregungen aus der Industrie, katalytische Vorgänge, wobei er den kryptoionischen Verlauf vieler organischer Umsetzungen entdeckte, Ergebnisse, die heute jedem Chemiestudenten zur Selbstverständlichkeit geworden sind.

Erstaunlich ist auch, daß *Meerwein* keine eigentliche Schule gegründet hat, wie manche der großen Chemiker seiner Zeit. Seine starke Persönlichkeit, seine außergewöhnlichen Kenntnisse und seine scharfe Beobachtungsgabe machten es den Schülern in seiner unmittelbaren Umgebung nicht leicht, sich gegen den großen Mann durchzusetzen und in Ruhe und Abgeschiedenheit ihre eigenen Forschungen reifen zu lassen. Um so größer jedoch war der Einfluß, den seine Arbeiten auf den weiten Kreis der Chemiker in aller Welt ausgeübt haben. Die vielen und großen Ehrungen<sup>2)</sup> der letzten Jahre haben ihn — wenn auch spät — die gebührende Anerkennung für seine großen Leistungen spüren lassen.

Und doch blieb *Hans Meerwein* von jeder Eitelkeit verschont. Sein größtes Glück war es, wenn ihn seine Schüler, Freunde oder Kollegen besuchten und er über seine Chemie sprechen konnte. Es waren erregende, unvergeßliche Stunden, wenn er mit leuchtenden Augen und innerer Begeisterung über seine neuesten, bis in die letzten Lebensstage originellen und überraschenden Arbeiten berichtete.

Marburg, im Oktober 1966

*Karl Dimroth*

<sup>2)</sup> *Hans Meerwein* war Mitglied der Königsberger Gelehrten-Gesellschaft und der Kaiserlich-Leopoldinischen-Carolinischen Deutschen Akademie der Naturforscher Halle/Saale, sowie Träger des großen Verdienstkreuzes mit Stern des Verdienstordens der Bundesrepublik Deutschland.

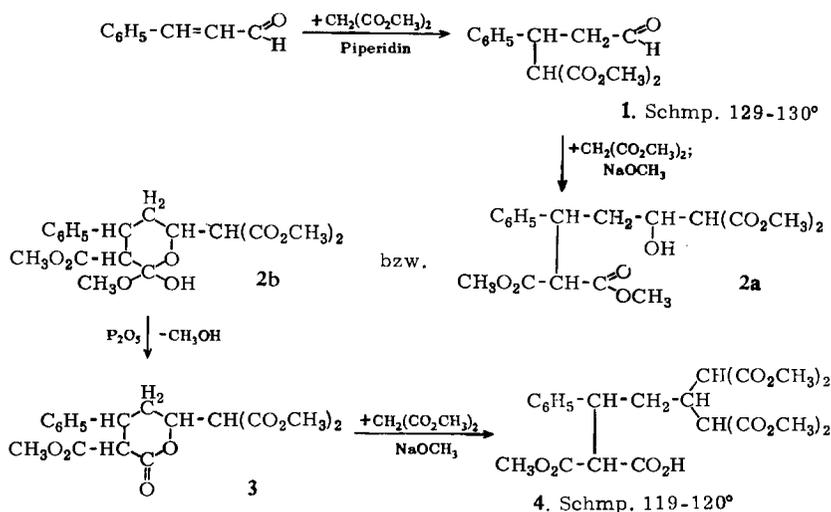
1950 verlieh ihm die Gesellschaft Deutscher Chemiker die Emil-Fischer-Gedenkmünze, 1959 wurde er zum Ehrenmitglied der Gesellschaft Deutscher Chemiker ernannt, 1959 erhielt er den Otto-Hahn-Preis für Chemie und Physik. Die Schweizerische Chemische Gesellschaft ehrte ihn 1960 durch die Verleihung der Paracelsus-Medaille. Die Naturwissenschaftlich-mathematische Fakultät der Universität Heidelberg ernannte ihn 1949 zum Dr. rer. nat. h. c., 1953 erhielt er durch die Medizinische Fakultät der Universität Marburg den Dr. med. h. c. und die Chemische Fakultät der Technischen Hochschule Darmstadt den Dr. Ing. E. h. Im gleichen Jahr verlieh ihm die Universität Bonn zu seinem Goldenen Doktorjubiläum den Ehrendoktor der Naturwissenschaften, 1958 wurde er von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität München zum Dr. rer. nat. h. c. promoviert.

Die höchste internationale Auszeichnung für Chemie ist ihm, der schon 1923 die organischen Kationen postuliert und experimentell nachgewiesen und damit die Grundlagen für das Verständnis des molekularen Ablaufes chemischer Reaktionen geschaffen hat, versagt geblieben.

## Autobiographische Aufzeichnungen von Hans Meerwein

Am ersten Januar 1905 übernahm ich die Unterrichtsassistentenstelle im Anfängersaal des chemischen Instituts in Bonn. Hier begann ich bald mit der Anfertigung meiner Habilitationsarbeit „Über Kondensationsreaktionen  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Aldehyde“<sup>1,2)</sup>. Das bemerkenswerteste Ergebnis dieser Arbeit war, daß bei Zusatz von einem Mol methanolischer Natriummethylat-Lösung zu einem Gemisch von einem Mol Zimtaldehyd und drei Mol Malonsäure-dimethylester unter lebhafter Wärmeentwicklung sich sofort drei Mol Malonsäure-dimethylester mit einem Mol Zimtaldehyd kondensierten unter gleichzeitiger Verseifung einer Carbomethoxy-Gruppe und praktischer quantitativer Bildung einer  $\alpha$ -Phenyl-propan- $\alpha,\gamma,\gamma'$ -tris-malon-pentamethylestersäure („Cinnamyliden-trismalonestersäure“) (4). Etwas später stellte ich mit *Carl Caspar* \*) fest, daß eine ganz analoge, ebenso glatt verlaufende Reaktion auch mit anderen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden wie Crotonaldehyd und  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthylacrolein eintritt \*\*). Überraschend war dabei die quantitative Verseifung einer Carbomethoxy-Gruppe, die nicht auf eine Sekundärreaktion zurückgeführt werden konnte, da der Cinnamyliden-malonsäure-dimethylester unter Einwirkung von Natriummethylat auch bei Zusatz von zwei Mol Wasser mit Malonsäure-dimethylester ohne Verseifung den Cinnamyliden-tris-malonsäureester ergab. Erst sehr viel später konnte ich mit *Ada Bredt* 1930 den Reaktionsverlauf dieser Kondensationen aufklären. Da die Arbeit nicht veröffentlicht wurde, gebe ich ihren Inhalt etwas ausführlicher wieder.

Unter etwas abgeänderten Bedingungen gelingt es, als erstes Reaktionsprodukt den durch Anlagerung von einem Mol Malonsäure-dimethylester an die Doppelbindung des Zimtaldehyds entstandenen  $\beta$ -Phenyl-n-butyrinaldehyd- $\gamma,\gamma'$ -dicarbonsäure-dimethylester (1) und als zweites Reaktionsprodukt einen Oxytetracarbonsäureester



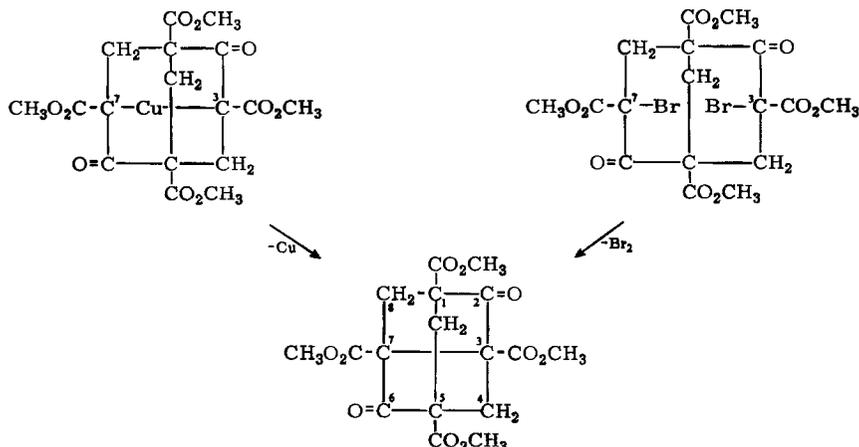
\*) Dissertat., Univ. Bonn 1912.

\*\*\*) Auch mit dem Acrolein verläuft die Reaktion ebenso glatt, ohne daß dabei eine Polymerisation des Acroleins eintritt. Die Aufzeichnungen über diese Arbeiten sind leider durch Kriegseinwirkungen verloren gegangen.



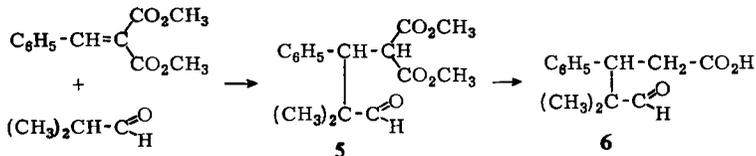
Bicyclo[3.3.1]nonenols, und alle Versuche, die zweimalige Wasserabspaltung zu erzwingen, verliefen ergebnislos. Der Grund hierfür wurde richtig erkannt. Er liegt in der verschiedenen räumlichen Lagerung der OH-Gruppen zu den Wasserstoffatomen der benachbarten CH<sub>2</sub>-Gruppen und bildet den ersten Fall des bei den späteren Konformationsbetrachtungen von Cyclohexan-Derivaten wichtigen Unterschieds im Verhalten zwischen den axial und äquatorial gelagerten benachbarten Atom-Gruppen<sup>11)</sup>.

Bemerkenswert ist ferner die Leichtigkeit, mit der verschiedene Bicyclononanderivate in tricyclische Verbindungen übergehen. So liefert das Kupfer-Salz des Bicyclononandion-tetracarbonsäureesters beim Erhitzen unter Abspaltung von Kupfer, das 3.7-Dibromid unter Abspaltung von Brom den Tricyclo[3<sup>3</sup>.7.3<sup>3</sup>.7.1<sup>1</sup>.5.0]-nonan-2.6-dion-1.3.5.7-tetracarbonsäureester<sup>11)</sup>:



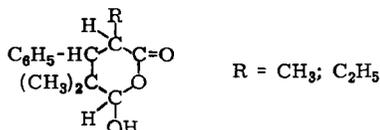
Versuche, die Kohlenstoff-Atome 3 und 7 durch Umsetzung des Dinatrium-Salzes mit Methylenjodid durch eine CH<sub>2</sub>-Gruppe zu verknüpfen und so zu dem völlig spannungsfreien Adamantan-tetracarbonsäureester zu gelangen, verliefen ergebnislos. Erst als das Methylenjodid durch Methylenbromid ersetzt wurde, gelangte *O. Böttger*\*) viele Jahre später zum Erfolg.

Anschließend an diese Untersuchungen habe ich eine Reihe weiterer Michael-Additionen ausgeführt und zwar die bisher unbekannte Anlagerung aliphatischer Aldehyde, sofern sie an dem der Aldehyd-Gruppe benachbarten Kohlenstoff-Atom mindestens ein Wasserstoff-Atom enthalten, an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonyl-Verbindungen<sup>4)</sup>. Durch Anlagerung von Isobutyraldehyd an Benzalmalonsäure-dimethylester und anschließende Verseifung und CO<sub>2</sub>-Abspaltung erhält man die  $\beta$ -Phenyl- $\gamma,\gamma$ -dimethyl-glutaraldehydsäure (6)<sup>5)</sup>:



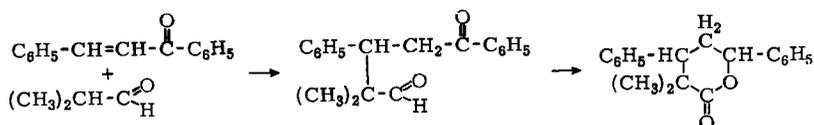
\*) *O. Böttger*, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 314 (1937); vgl. auch *V. Prelog* und *R. Seiwerth*, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 1644 (1941); ebenda **74**, 1769 (1941).

Durch Alkylierung des primären Anlagerungsproduktes **5** und anschließende Verseifung und Decarboxylierung erhält man die in  $\alpha$ -Stellung methylierte bzw. äthylierte Aldehydsäure. Durch den Eintritt der Alkyl-Gruppe in  $\alpha$ -Stellung werden die Eigenschaften der Aldehydsäure in charakteristischer Weise verändert. Sie zeigen im Gegensatz zu der nicht alkylierten Aldehydsäure nicht mehr den Charakter echter Säuren. Bei der Behandlung mit Soda-Lösung tritt nur ganz allmählich Lösung ein. Die Dissoziationskonstante ist um eine Zehnerpotenz kleiner. Auch das Verhalten gegenüber Phenylhydrazin und Hydroxylamin spricht dafür, daß in den alkylierten Verbindungen keine Aldehydsäuren, sondern die isomeren  $\delta$ -Oxy-lactone vorliegen:

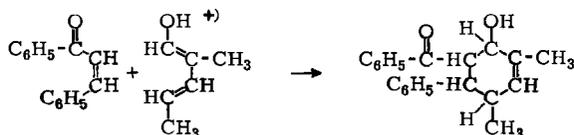


Die Erscheinung der Ring-Ketten-Tautomerie\*) bei  $\gamma$ - und  $\delta$ -Aldehyd- und Keton-säuren ist seit langem bekannt. Wenn es auch im vorliegenden Fall nicht gelungen ist, die beiden isomeren Formen bei ein und derselben Verbindung zu isolieren, so ist doch das Vorliegen einer verschiedenen Struktur bei einander so nahe verwandten Verbindungen bemerkenswert.

Durch Anlagerung aliphatischer Aldehyde an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde und Ketone entstehen 1.5-Dialdehyde bzw. 1.5-Ketonaldehyde, die unter dem Einfluß von Alkali durch eine intramolekulare Cannizzarische Reaktion in  $\delta$ -Lactone übergehen<sup>3,4</sup>), z. B.:



Schließlich fand ich, daß sich auch solche  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyde und Ketone, sofern sie an dem der Doppelbindung benachbarten C-Atom mindestens ein H-Atom enthalten, leicht an andere  $\alpha,\beta$ -ungesättigte CO-Verbindungen addieren. In diesen Fällen handelt es sich um eine recht allgemeine Reaktion, nämlich um eine Diensynthese mit Oxybutadienen, wie sie durch die 1.4-Enolisierung der ungesättigten Aldehyde und Ketone hervorgehen<sup>8</sup>), z. B.:



\*) Enolform des  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthyl-acroleins.

Weitere Synthesen mit Oxybutadienen sind in der Abhandlung<sup>8</sup>) beschrieben.

\*) Vgl. auch I. c. 6,7).

Die Darstellung von  $\delta$ -Lactonen durch Anlagerung von Desoxybenzoin bzw. Isobutyraldehyd an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde und Ketone brachte die Aufklärung über die Konstitution und den Bildungsmechanismus einer Reihe von Verbindungen, die beim Erhitzen von Desoxybenzoin bzw. Benzyliden-bis-desoxybenzoin mit äthyl-, propyl- und isobutylalkoholischer Kalilauge erhalten worden waren und die unter der Bezeichnung Diäthyl-carbobenzonsäure bzw. Amarsäure und Diäthyl-amarsäure beschrieben waren<sup>3)</sup>.

Die Reaktionen beginnen in allen Fällen mit einer Reduktion des Desoxybenzoins durch die Alkalialkoholate zum sogenannten Stilbenhydrat, wobei eine äquivalente Menge des Alkohols zum entsprechenden Aldehyd oxydiert wird. Die durch Kondensation der entstandenen Aldehyde mit sich selbst oder mit Benzaldehyd entstehenden  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyde kondensieren sich anschließend mit dem Desoxybenzoin in der oben beschriebenen Weise zu 1.5-Ketonaldehyden, die sich dann in  $\delta$ -Lactone umlagern.

Für mich persönlich war es von Bedeutung, daß ich auf diese Weise mit der reduzierenden Wirkung der Alkalialkoholate vertraut wurde, was später zu dem allgemeinen Reduktionsverfahren mit Aluminiumalkoholaten geführt hat. Mit der Auffindung dieser Methode hatte es folgende Bewandnis. Der Vater eines meiner Bonner Doktoranden, Herr *Joussen*, war Direktor der Riechstoffabrik Dr. Schmitz u. Co in Düsseldorf. Der Vater besuchte häufig seinen Sohn und äußerte gelegentlich einige Wünsche für seine Fabrik. Gegen Schluß meines Bonner Aufenthalts bat er mich um Ausarbeitung einer Methode zur Reduktion des Zimtaldehyds zu dem damals in der Riechstoffabrikation viel verwandten Zimtalkohol. Ich hatte durch meine Übersiedlung nach Königsberg damals anderes zu tun, so daß ich das Problem nicht in Angriff nahm. In Erinnerung an die reduzierende Wirkung der Alkalialkoholate, auf die ich im Zusammenhang mit meinen Untersuchungen über 1.5-Dialdehyde und 1.5-Ketonaldehyde aufmerksam geworden war, hatte ich mir vorgenommen, die Reduktion des Zimtaldehyds mit weniger stark alkalisch reagierenden Alkoholaten zu versuchen. Als daher nach meiner Übersiedlung nach Königsberg Herr Dr. *Rudolph Schmidt* unmittelbar nach seiner Promotion bei Herrn Prof. *Sonn* mit der Frage an mich herantrat, was er nun tun sollte, schlug ich ihm vor, die Darstellung von Zimtalkohol aus Zimtaldehyd zu bearbeiten. Herr *Joussen* finanzierte die Mitarbeit. Wir begannen sofort mit Aluminiumäthylat, für das wir eine bequeme Methode ausarbeiteten<sup>17)</sup>, wobei wir die Reduktion des Zimtaldehyds mit Aluminiumäthylat in alkoholischer Lösung untersuchten. Schon die ersten Versuche führten zum Erfolg und 14 Tage nach Beginn unserer Arbeiten war die Aufgabe im Prinzip gelöst<sup>13)</sup>. Ich habe dann die Methode mit einer Reihe von Mitarbeitern \*) weiter ausgearbeitet, auf die verschiedensten Verbindungsklassen insbesondere auf halogenhaltige Aldehyde und Ketone ausgedehnt und die Brauchbarkeit anderer Metallalkoholate untersucht<sup>14)</sup>. Unter ihnen erwiesen sich nur die Magnesiumhalogenalkoholate in ihrer reduzierenden Wirkung den Aluminiumalkoholaten ebenbürtig. Auch der Reaktionsmechanismus wurde untersucht und richtig erkannt. Danach besteht der eigentliche Reduktions-

\*) B. v. Bock, B. Kirschnick, W. Lenz und A. Migge, Dissertat., Univ. Königsberg 1926 und 1927.

vorgang letzten Endes in einem Übergang zweier Molekülverbindungen ineinander unter gleichzeitiger Verschiebung eines Hydrid-Ions von dem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom der Alkoxy-Gruppe des Metallalkoholats an das Kohlenstoffatom der Carbonyl-Gruppe des Aldehyds bzw. Ketons, entsprechend dem allgemeinen Schema:

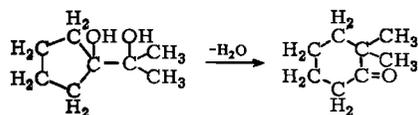


Das Verfahren ist unabhängig von uns<sup>15)</sup>, wenn auch zeitlich erheblich später von *W. Ponndorf*<sup>\*)</sup> und *M. A. Verley*<sup>\*\*)</sup> aufgefunden worden. Die Arbeiten der genannten Autoren bringen insofern eine Ergänzung und Erweiterung der von uns beschriebenen Methode, als sie auch die Verwendbarkeit der sekundären Alkohole erweisen, Versuche, die wir seinerzeit, da sie prinzipiell nichts Neues bieten, zurückgestellt hatten.

Eine große praktische Bedeutung für die Riechstoffindustrie hat das Verfahren nicht gefunden, wohl aber zur Herstellung halogenerter Alkohole, insbesondere des Tribromäthylalkohols, der unter dem Namen *Avertin* viele Jahre als Rektalnarkotikum in dem Elberfelder Werk der Farbenfabriken Bayer hergestellt wurde.

Im Anschluß an diese Arbeiten habe ich dann eine kleinere Untersuchung über die reduzierende Wirkung der Metallalkyle auf Aldehyde und Ketone durchgeführt<sup>16)</sup>. Das Ergebnis war das erwartete. Mit abnehmendem elektropositiven Charakter des Metallatoms nimmt die Additionsbereitschaft der Metallalkyle an die C=O-Gruppe ab, die reduzierende Wirkung zu und zwar bis zu einem Maximum bei den Aluminiumalkylen. Bei ihnen ist die Fähigkeit zur Addition nur noch ganz schwach ausgeprägt. Die Boralkyle wirken ausschließlich reduzierend, wenn auch erheblich schwächer als die Aluminiumalkyle.

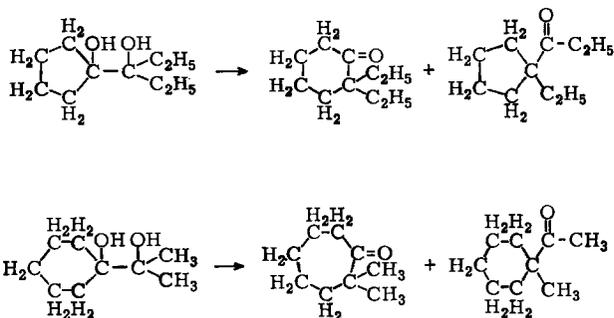
Schon frühzeitig interessierte ich mich für die auffallenden intramolekularen Umlagerungen in der Terpen-Reihe. Im Gegensatz zu der damals herrschenden Ansicht über die große Stabilität der fünf- und sechsgliedrigen Kohlenstoff-Ringe war ich davon überzeugt, daß ähnliche Übergänge zwischen fünf- und sechsgliedrigen Kohlenstoff-Ringen nicht nur in der Terpen-Reihe, sondern auch bei einfacher gebauten Verbindungen auftreten würden. Aus diesem Grunde begann ich von 1910 an mit der Untersuchung der Pinakolin-Umlagerung cyclischer Pinakole und des Verlaufs der Wasserabspaltung aus cyclischen Pinakolinalkoholen. Wie ich erwartet hatte, entstand bei der außerordentlich leicht eintretenden Wasserabspaltung aus dem Dimethyl-tetramethylenglykol als einziges Reaktionsprodukt unter Übergang des fünfgliedrigen Ringes in den sechsgliedrigen das 2.2-Dimethyl-cyclohexanon<sup>19)</sup>:



\*) *W. Ponndorf*, *Angew. Chem.* **39**, 138 (1926).

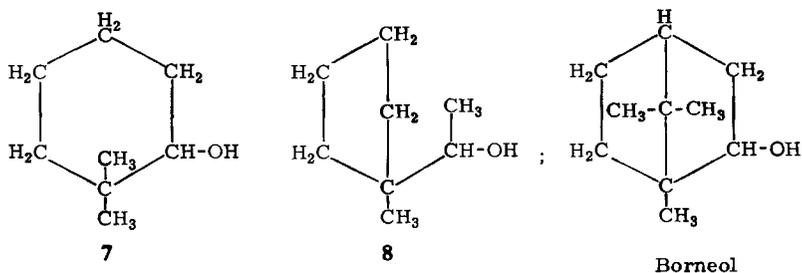
\*\*\*) *M. A. Verley*, *Bull. Soc. chim. France* **37**, 537 (1925); ebenda **41**, 788 (1927).

Die weiteren Untersuchungen über die Pinakolin-Umlagerung cyclischer Pinakone brachten keine besonderen Überraschungen. Bemerkenswert war lediglich, daß aus dem Diäthyl-tetramethylen glykol und aus dem Dimethyl-pentamethylen glykol neben dem unter Ringerweiterung entstehenden 2,2-Diäthyl-cyclohexanon bzw. 2,2-Dimethyl-cycloheptanon auch unter Wanderung einer Äthyl- bzw. Methyl-Gruppe das 1-Äthyl-1-propionyl-cyclopentan bzw. das 1-Methyl-1-acetyl-cyclohexan erhalten wurde<sup>20, 25)</sup>:



Auch in bezug auf den Mechanismus der Pinakolin-Umlagerung wurde insofern ein Beitrag geleistet, als nachgewiesen werden konnte, daß weder Epoxyde noch Cyclopropan-Derivate als Zwischenprodukte auftreten<sup>20)</sup>.

Wichtigere Ergebnisse lieferte die Untersuchung über die Wasserabspaltung aus cyclischen Pinakolinalkoholen. Da mir besonders viel an der Aufklärung des Umwandlungsmechanismus des Borneols in das Camphen gelegen war, wählte ich als monocyclische Pinakolinalkohole das 2,2-Dimethyl-cyclohexanol (7) und das 1-Methyl-1-[ $\alpha$ -hydroxy-äthyl]-cyclopentan (8):



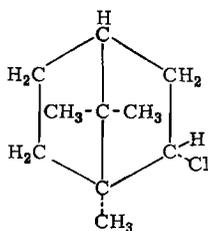
Sie repräsentieren gewissermaßen das bicyclische Borneol, aufgelöst in zwei monocyclische Systeme.

Das Ergebnis entsprach dem, was ich bereits in meiner ersten Abhandlung<sup>19)</sup> vorausgesagt hatte. Aus dem 2,2-Dimethyl-cyclohexanol (7) entstand bei der Wasserabspaltung, gleichgültig, ob sie mit Zinkchlorid, Kaliumbisulfat oder Oxalsäure

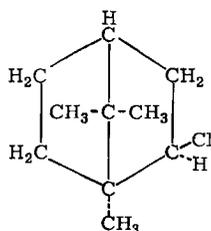


Fragen, die sich auf die damals noch bedeutsame Darstellung des Camphens aus Terpentinöl bezogen. In dem Vertrag stellte mir die Firma Schering die Mittel zur Bezahlung eines Mitarbeiters zur Verfügung. Im übrigen wurden mir keinerlei Einzelheiten über die Fabrikation und irgendwelche Schwierigkeiten mitgeteilt. Auch die Campherfabrik in Eberswalde bekam ich nicht zu sehen.

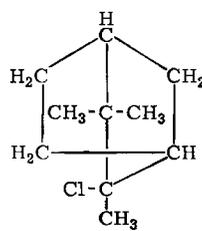
Gemeinsam mit meinem langjährigen Freund Dr. *Konrad van Emster*, der gerade aus dem Kriege zurückkam und keine Stellung hatte, begann ich mit der Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Entstehung des Camphens aus Bornylchlorid und deren Umkehrung. Zunächst konnte das Tricyclen, für das wir in der Einwirkung von HgO auf Campherhydrazon eine bequeme Darstellungsmethode fanden, als Zwischenprodukt bei der wechselseitigen Umlagerung des Camphenhydrochlorids in Isobornylchlorid ausgeschaltet werden<sup>23)</sup>. Sodann konnte ich zeigen, daß zwischen den drei isomeren Chloriden: Bornylchlorid, Isobornylchlorid und Camphenhydrochlorid im Schmelzfluß und in Lösung ein Gleichgewicht besteht<sup>24)</sup>:



Bornylchlorid



Isobornylchlorid



Camphenhydrochlorid

Ausschlaggebend für diese Feststellung war die Ausarbeitung einer Methode, die es gestattet, die drei Chloride nebeneinander zu bestimmen. Dies gelang auf Grund des verschiedenen Verhaltens der Chloride gegenüber einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat. Eine gewisse Unsicherheit bestand nur noch bei der Bestimmung des leicht dissoziierenden Camphenhydrochlorids, da der freie Chlorwasserstoff einen Gehalt an Camphenhydrochlorid vortäuscht. Diese Unsicherheit, die längere Zeit diese und damit verwandte Untersuchungen beeinträchtigte, konnte durch die Beobachtung behoben werden, daß ein Zusatz einer hinreichenden Menge Äther die Reaktionsfähigkeit des Camphenhydrochlorids so weit herabsetzt, daß es möglich ist, Chlorwasserstoff neben Camphenhydrochlorid mit Natriumäthylat zu titrieren<sup>24)</sup>. Diese Inaktivierung durch Äther ist charakteristisch für alle Verbindungen mit reaktionsfähigem Chloratom, z. B. für Triphenylchlormethan und die  $\alpha$ -Chloräther. Sie ermöglichte später die Darstellung und Charakterisierung des echten Pinhydrochlorids<sup>31)</sup>.

Mit Hilfe dieser sehr exakten analytischen Methode untersuchte ich die Umlagerungsgeschwindigkeiten der drei isomeren Chloride ineinander in verschiedenen Lösungsmitteln. Wie sich zeigte, verlaufen die Umlagerungen monomolekular und können nicht auf eine aufeinanderfolgende Abspaltung und Wiederanlagerung von

Chlorwasserstoff zurückgeführt werden. Die Umlagerungsgeschwindigkeit erwies sich in hohem Grade abhängig von der Natur des Lösungsmittels und zwar wächst dieselbe annähernd symbar mit deren Dielektrizitätskonstanten. Eine besondere Rolle spielen die Phenole, in denen sich die Umlagerungen mit außerordentlicher Geschwindigkeit vollziehen, andererseits der Äther, der in genügender Menge zugesetzt, jegliche Umlagerung vollständig verhindert.

Weiterhin konnte ich zeigen, daß die Geschwindigkeit der Alkoholyse des Camphenhydrochlorids in verschiedenen Lösungsmitteln vollkommen parallel geht mit deren Einfluß auf die Ionisierungstendenz des Triphenylchlormethans. Auf Grund dieser Tatsachen nahm ich an, daß die Umlagerungen des Bornylchlorids, Isobornylchlorids und Camphenhydrochlorids ineinander nur nach vorangehender Ionisation erfolgen, es sich bei diesen Umlagerungen nicht um eine Wanderung des Chloratoms, sondern um eine Umgruppierung des Kations handelt<sup>24</sup>). Diese Schlußfolgerung wurde durch die weiteren Untersuchungen vollkommen bestätigt. So zeigte es sich, daß die Umlagerungsgeschwindigkeit der verschiedenen Ester des Borneols, Isoborneols und Camphenhydrats ineinander parallel geht mit der Stärke der veresterten Säure. Sie ist sehr groß bei den Estern der aromatischen Sulfosäuren, sehr klein dagegen bei den Estern der schwachen organischen Säuren. Dieses Ergebnis führte zu der durchaus plausiblen Annahme, daß mit zunehmender Stärke der Säure die Fähigkeit der Ester zur Ionenbildung zunimmt<sup>30</sup>).

Die Umlagerungsgeschwindigkeit der isomeren Ester ineinander wird nicht nur durch Lösungsmittel, sondern in noch weit höherem Grade durch Katalysatoren beeinflusst. Als solche wirken bei der Umlagerung der Halogenide in erster Linie die elektrophilen Metall- und Nichtmetallhalogenide, die die Fähigkeit besitzen mit den Halogen-Ionen komplexe Halogenosäure-Anionen zu bilden, z. B.  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  etc. Dagegen sind  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{PCl}_3$ , die nicht zur Bildung von Halogenosäure-Anionen befähigt sind, katalytisch unwirksam<sup>30</sup>).

Auch die Umlagerungen organischer Säureester des Borneols, Isoborneols und Camphenhydrats lassen sich leicht und in hohem Grade katalytisch beschleunigen. Als Katalysatoren wirken besonders energisch das Zinkchlorid und das Borfluorid, die, wie sich leicht zeigen ließ, die schwachen organischen Säuren durch Komplexbildung in starke Säuren verwandeln.

Schließlich konnte auch die seit langem bekannte Umwandlung des Isoborneols in Camphen durch Erhitzen mit Zinkchlorid auf die primäre Bildung des Isobornylesters der starken Chlorhydroxyzinksäure  $[\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}_2]^\ominus\text{H}^\oplus$  zurückgeführt werden. Die Umlagerungsgeschwindigkeit aller dieser Ester komplexer Säuren ineinander unterliegen dem gleichen Lösungsmiteleinfluß wie die Umlagerungsgeschwindigkeit der Chloride<sup>38</sup>).

Die starke katalytische Wirksamkeit des Borfluorids bei diesen Umlagerungen veranlaßte mich zu einer eingehenden Untersuchung über die Komplex-Verbindungen des Borfluorids mit Wasser, den Alkoholen und den organischen Säuren<sup>43</sup>). Die Arbeiten bilden den Ausgangspunkt für die vielseitige auch technische Verwendung des Borfluorids und seiner Komplex-Verbindungen für synthetische Zwecke<sup>42</sup>).

Schon frühzeitig beobachtete ich, daß die Umlagerung des Camphenhydrochlorids in Isobornylchlorid durch gasförmigen Chlorwasserstoff stark beschleunigt wird. Auch andere starke Säuren wirken in gleicher Weise. Auf Grund dieser Beobachtung ließen sich bestimmte Aussagen machen über die günstigsten Reaktionsbedingungen zur Überführung des Bornylchlorids in Camphen und Bornylen. Bei der unter primärer Umlagerung verlaufenden Darstellung des Camphens aus Bornylchlorid muß die Chlorwasserstoff-Abspaltung unter möglichst sauren Reaktionsbedingungen vorgenommen werden, während die ohne Umlagerung verlaufende Darstellung des Bornylens möglichst stark alkalische Reaktionsbedingungen verlangt<sup>26)</sup>.

Zur Ermittlung der günstigsten Reaktionsbedingungen für die Herstellung des Camphens habe ich die Geschwindigkeit der Chlorwasserstoff-Abspaltung aus Isobornylchlorid untersucht. Die größte Geschwindigkeit wurde erzielt beim Schütteln des Isobornylchlorids mit einer wäßrigen Aufschlämmung von Magnesiumhydroxyd unter Zusatz eines Emulsionsbildners. Die gleichen Bedingungen sind naturgemäß die optimalen für die Darstellung des Camphens aus Bornylchlorid, nur muß die Reaktionstemperatur entsprechend der geringeren Reaktionsfähigkeit des Bornylchlorids höher gewählt werden. Wie sich herausstellte, entsprachen die ermittelten optimalen Reaktionsbedingungen weitgehend dem von der Firma Schering angewandten Verfahren zur Camphen-Darstellung: Erhitzen von Bornylchlorid mit einer Aufschlämmung von Dolomit unter Zusatz von Seife.

Da die Geschwindigkeit der HCl-Abspaltung aus Bornylchlorid unter Bildung von Camphen viel größer ist als diejenige unter Bildung von Bornylen, brauchte ich zwecks Darstellung des Bornylens nur festzustellen, unter welchen Reaktionsbedingungen die Chlorwasserstoff-Abspaltung aus Bornylchlorid am langsamsten erfolgt. Wie vorauszusehen war, ergaben sich die folgenden optimalen Reaktionsbedingungen: Verwendung einer möglichst hohen Alkoholkonzentration, Verwendung von Kaliumalkoholat statt Natriumalkoholat, Abwesenheit von Wasser und Verwendung eines möglichst schwach sauren, d. h. hochmolekularen Alkohols. Ich verwandte damals eine möglichst konzentrierte Lösung von Kaliumamylat. Besser wäre wahrscheinlich eine Kalium-tert.-butylat-Lösung, doch war seinerzeit der tert.-Butylalkohol noch zu schwer zugänglich. Die erforderliche Temperatur betrug 230° C<sup>26)</sup>.

Im Verlaufe der Zusammenarbeit mit der Firma Schering habe ich eine Reihe von Untersuchungen durchgeführt über die Einwirkung aromatischer Sulfo Säuren und starker organischer Säuren (Oxalsäure, Trichloressigsäure) auf Pinen, die jedoch nicht zu einem technischen Erfolg geführt haben. Wertvolle Ergebnisse brachten jedoch die Arbeiten über die katalytische Umlagerung des Pinens in Camphen. Im Jahre 1931 suchte mich der damalige Direktor der Schering A. G., Dr. *Zeiss*, in Marburg auf und bat mich in folgender Angelegenheit um meine Unterstützung. Die Firma Schering arbeitete seit einiger Zeit an einem Verfahren zur Umlagerung von Pinen in Camphen unter Verwendung von Wolframsäure als Katalysator. Das Verfahren schien aussichtsreich zu sein, obwohl die Camphen-Ausbeute nur etwa 60% betrug. Überraschenderweise stellte sich heraus, daß eine neu hergestellte Wolframsäure eine weit geringere Wirksamkeit besaß als das bisherige in gleicher Weise gewonnene Präparat. Die Lösung der Frage war dringend, da die Firma Schering im Begriff war, in den

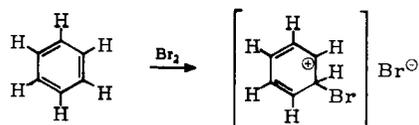
USA eine Fabrik zur Herstellung von Campher zu bauen und sie sich entscheiden mußte, ob sie diese für das alte oder für das neue Camphen-Darstellungsverfahren einrichten sollte.

Ich begann sofort mit der Arbeit und fand sehr rasch ein Verfahren, um in ganz kurzer Zeit die Aktivität des Katalysators festzustellen. Es bestand einfach in der Bestimmung der Temperatursteigerung, die beim Eintragen von 1 g des Katalysators in 5 g auf 100° erhitztes Pinen eintrat. Die Herstellung des Wolframsäurekatalysators war denkbar einfach: Einleiten von Wasserdampf in rauchende Salzsäure mit anschließendem Einfließenlassen einer Natriumwolframat-Lösung. Da die Mengenverhältnisse bei der Herstellung der guten und schlechten Katalysatoren die gleichen waren, war das einzige, was unbestimmt war, die Länge des Dampfleitens. Ich fand mit Hilfe meiner Prüfungsmethode sehr schnell heraus, daß bei langem Dampfeinleiten, bei dem ein Teil der Salzsäure entwich, gute Katalysatoren, bei kurzem Dampfeinleiten schlechte Katalysatoren erhalten wurden. Gute Katalysatoren enthielten stets eine bestimmte Menge (ca. 0.3%) Natriumwolframat. Entfernt man letzteres durch Erwärmen mit überschüssiger Salzsäure, so erhält man nur schwach wirksame Katalysatoren. Um leichter kontrollierbare Bedingungen zu schaffen, stellte ich die Wolframsäure durch Überleiten von überhitztem Wasserdampf über auf 290–300° erhitztes Ammoniumwolframat her und bestimmte die Menge des abgespaltenen Ammoniaks. Bei einem Ammoniak-Gehalt der erhaltenen Wolframsäure von 1.3% ergab sich ein hohes Maximum der Aktivität. Die so hergestellte Wolframsäure sandte ich zwecks Prüfung an die Firma Schering. Schon nach einigen Tagen rief mich Herr Dr. Zeiss an und teilte mir hocheifrig mit, die ihm übersandte Wolframsäure sei besser als alle bisherigen Präparate. Die Ausbeute an Camphen betrug schon 75%, der Chemiker, Herr Dr. Ulfers, sei schon unterwegs. Mit Hilfe des von mir entwickelten Aktivitätsprüfungsverfahrens wurden dann zahlreiche Iso- und Heteropolysäuren untersucht und die besten Herstellungsverfahren für die einzelnen Katalysatoren festgelegt. Die Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren zur Umwandlung von Pinen in Camphen wurden in zahlreichen in- und ausländischen Patenten niedergelegt<sup>35,36</sup>. Ein neuartiges Ergebnis liefert nur die Einwirkung einer aus äquivalenten Mengen Borsäure und Phosphorsäure hergestellten Borphosphorsäure auf Pinen. Hierbei entsteht unter Anlagerung von 1 Mol Wasser an das Pinen Borneol in einer Ausbeute von 42% d. Th. Die Tatsache, daß die in geeigneter Weise hergestellte Borphosphorsäure 1 Mol stark saures, leicht abspaltbares Wasser enthält, scheint mir bemerkenswert und einer weiteren Untersuchung wert. Ich selbst bin nicht mehr dazu gekommen. Infolge der verhältnismäßig geringen Ausbeute ist es nicht zu einer technischen Anwendung des Verfahrens gekommen<sup>33</sup>.

Es lag nahe, die Vorstellungen über die Ionisation organischer Verbindungen unter Bildung von Carbonium-Ionen auf die aliphatische C=C- und aromatische C=C-Doppelbindung zu übertragen, wobei der Ionisation gesättigter Verbindungen eine Polarisierung der Doppelbindung entspricht. Unter der Annahme, daß der Addition an die Doppelbindung eine Polarisierung derselben vorangeht und daß alle Substanzen, die überhaupt die Fähigkeit besitzen, sich an die Doppelbindung zu addieren, die Umlagerung stereoisomerer Äthylen-Derivate mehr oder weniger stark katalytisch

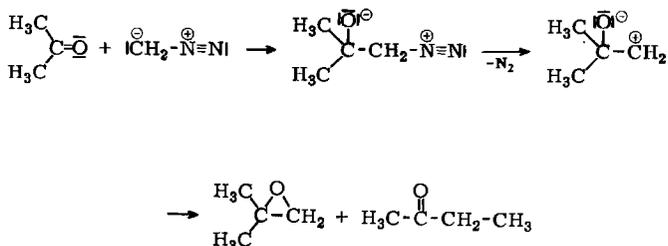
beschleunigen müssen, versuchte ich, die Umlagerung von Maleinsäureester in Fumarsäureester durch Behandlung mit Kaliumstaub zu bewirken. Das Ergebnis entsprach den Erwartungen. Beim 2–3stdg. Erwärmen von Maleinsäureester mit Kaliumstaub in ätherischer Lösung trat, ohne daß der Kaliumstaub merkbar angegriffen wurde, eine glatte Umlagerung in Fumarsäureester ein<sup>85)</sup>.

Die Anschauungen über die Polarisation der C=C-Doppelbindung übertrug ich auf den Mechanismus und das Orientierungsproblem aromatischer Substitutionsreaktionen. Die Bromierung des Benzols formulierte ich demgemäß folgendermaßen<sup>86)</sup>:



Ich nahm an, daß als Zwischenprodukt ein salzartiges Bromobromid auftritt. Die orientierende Wirkung der Substituenten führte ich zurück auf die Beeinflussung der Additionsfähigkeit der aromatischen Doppelbindung und auf die Änderung der Elektroaffinität der Kohlenstoffatome des Benzolkerns. Bei den Fachkollegen fand ich für diese Vorstellungen, die ich im Anschluß an Untersuchungen über den Einfluß von Substituenten auf die Oxydationsgeschwindigkeit von Äthylen-Verbindungen durch Benzoepersäure<sup>87)</sup> auf der Hauptversammlung in Nürnberg 1925 entwickelte, wenig Zustimmung. Nur Kollege *P. Pfeiffer* hat kurz darauf im Zusammenhang mit den Arbeiten über die farbigen Additionsprodukte von Brom an *as*-Diaryläthylene ähnliche Vorstellungen über den Substitutionsvorgang bei aromatischen Verbindungen entwickelt \*).

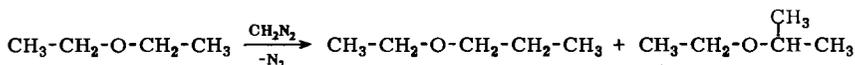
Überzeugender verliefen die Untersuchungen über die Aktivierung der Carbonyl-Gruppe durch Komplex-Bildung. Zum Nachweis der Aktivierung wählte ich die Umsetzung mit Diazomethan. Im Gegensatz zum Trichloraceton reagieren die einfachen Ketone nicht mit Diazomethan. Als geeignete Komplexbildner zur Aktivierung der CO-Gruppe verwandte ich Verbindungen, die sich an das Sauerstoffatom der CO-Gruppen addieren: Das Wasser, die Alkohole und Metallsalze. In der Tat reagiert das Aceton in Gegenwart von Wasser, Methanol oder Lithiumchlorid sehr lebhaft mit Diazomethan unter Bildung von *as*-Dimethyläthylenoxyd und Methyläthylketon<sup>48,49)</sup>:



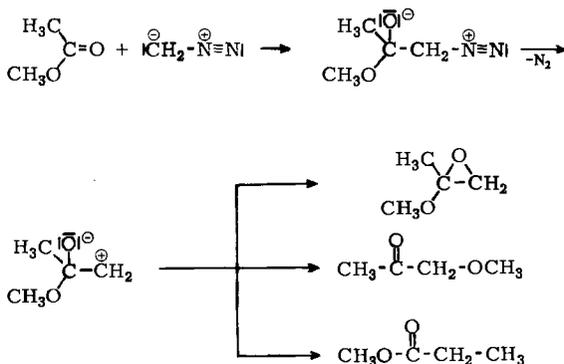
\*) *P. Pfeiffer* und *R. Wizinger*, Liebigs Ann. Chem. **461**, 132 (1928).

Die Zahl der verwendbaren Katalysatoren wird dadurch stark eingeschränkt, daß sie das Diazomethan zersetzen<sup>52)</sup>. Von den nach dieser Richtung hin unternommenen Versuchen sind nur zwei Beobachtungen bemerkenswert: 1. Die quantitative Bildung von Polymethylen bei der Zersetzung des Diazomethans durch Borsäureester und Boralkyle und 2. die quantitative Bildung von Äthylen bei der Einwirkung von Titan-tetrachlorid und Titan-tetrabromid. Alle anderen untersuchten Metallhalogenide reagieren mit Diazomethan in komplizierterer, nicht einheitlicher Weise.

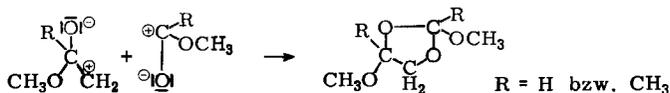
Um diese unerwünschten Zersetzungen des Diazomethans durch die Katalysatoren zu vermeiden, habe ich Untersuchungen über die Einwirkung des Lichtes auf Diazomethan-Lösungen angestellt. Wie sich herausstellte, methyliert das Diazomethan unter Mitwirkung des Lichtes auch CH-Gruppen mit nichtbeweglichem Wasserstoff-Atom. Aus Diäthyläther entstand Äthyl-n-propyläther und Äthylisopropyläther in ungefähr gleichen Mengen<sup>51)</sup>:



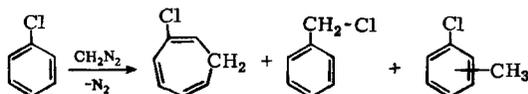
Anschließend habe ich eine große Anzahl von Substanzen: Ketone, Carbonsäureester und eine Reihe aromatischer Derivate mit Diazomethan im Licht behandelt<sup>53)</sup>. Die Ketone lieferten die gleichen Verbindungen wie bei der Methylierung in Gegenwart von Katalysatoren, d. h. Epoxyde und homologe Ketone. Ameisensäure-methylester und Essigsäure-methylester reagieren einerseits wie die Äther unter Bildung der entsprechenden Äthylester, andererseits wie die Ketone unter Bildung von Epoxyden und homologen Ketonen. Aus Essigsäure-methylester entstehen nebeneinander Methoxy-propylenoxyd, Methoxyaceton und Propionsäure-methylester:



Außer diesen einfachen Reaktionsprodukten entstehen 1.3-Dioxolane, die durch Anlagerung eines zweiten Mols des Carbonsäureesters an den 1.3-Dipol entstanden sind:

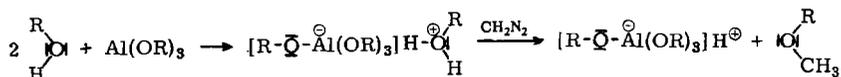


Von den untersuchten aromatischen Verbindungen hat im Hinblick auf den Reaktionsmechanismus die Umsetzung des Diazomethans mit Chlorbenzol das größte Interesse. Es entstehen nebeneinander 54% Chlorcycloheptatrien, 30% Benzylchlorid und 16% Chlortoluole:

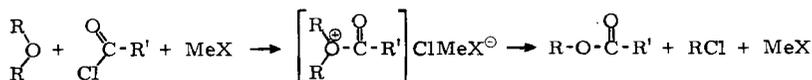


Das Ergebnis spricht für das intermediäre Auftreten eines Carbens.

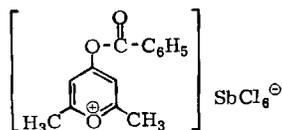
Die Methylierung von Alkoholen mit Diazomethan bei Abwesenheit und in Gegenwart von Katalysatoren<sup>50)</sup> hat keine überraschenden Ergebnisse geliefert. Von allgemeinerem Interesse ist nur die Methylierung von Alkoholen in Gegenwart von Aluminiumalkoholaten. *n*-Butylalkohol und Isopropylalkohol liefern die entsprechenden Methyläther mit Ausbeuten von 83 bzw. 77% d. Th. Das Ergebnis liefert den Beweis für die saure Natur der Alkoxosäuren, die wahrscheinlich ein zweites Alkoholmolekül aktivieren:



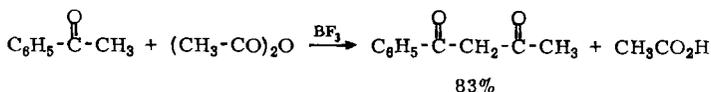
Die Aktivierung chemischer Verbindungen durch Komplex-Bildung bildete den Ausgangspunkt für eine Reihe weiterer Untersuchungen. So konnte ich nachweisen, daß die Spaltung der Äther durch Säurechloride und Säureanhydride in Gegenwart katalytischer Mengen von Metall- und Nichtmetallhalogeniden auf eine Aktivierung der Säurechloride bzw. Säureanhydride durch Komplex-Bildung mit den Metall- bzw. Nichtmetallhalogeniden beruht, die dadurch zu Acyl-Verbindungen sehr starker Säuren werden. Als solche addieren sie sich ebenso wie die Säurejodide an die Äther unter Bildung von Oxonium-Salzen, die entsprechend der Dissoziationsneigung der Oxonium-Salze eine Spaltung der Äther bewirken<sup>41)</sup>:



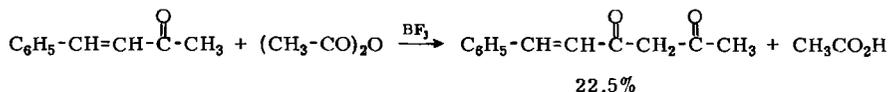
Durch Darstellung einer ternären Molekülverbindung aus dem 2,6-Dimethyl-pyron, Benzoylchlorid und Antimonpentachlorid vermochte ich die Richtigkeit der Vorstellungen zu beweisen.



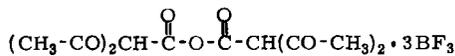
Bei dieser Gelegenheit lernte ich die starke Aktivierung des Essigsäureanhydrids durch Borfluorid kennen. Das führte zu Untersuchungen über die Verwendbarkeit des Essigsäureanhydrids in Gegenwart von Borfluorid für kernsynthetische Reaktionen<sup>42,44</sup>. Benzol, Toluol und Anisol lieferten Acetophenon, *p*-Methyl-acetophenon und *p*-Methoxy-acetophenon mit Ausbeuten von 14, 71 und 95% d. Th. Aus Cyclohexen erhielt ich das Tetrahydro-acetophenon in einer Ausbeute von 27% d. Th. Aliphatische, alicyclische und aromatisch-aliphatische Ketone lieferten 1.3-Diketone mit guten Ausbeuten, z. B.:



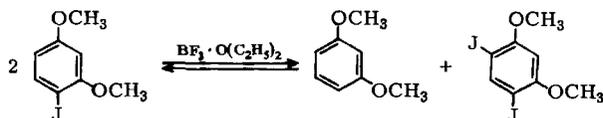
Sogar das Benzalaceton ließ sich in das Benzalacetylaceton überführen:



Die Ausbeuten bei diesen Reaktionen wurden dadurch ungünstig beeinflusst, daß das Essigsäureanhydrid selbst mit dem Borfluorid reagiert unter Bildung des Diacetessigsäureanhydrids, das in Form seiner Molekülverbindung mit 3 Mol  $\text{BF}_3$  isoliert wurde:



Zu den Arbeiten über die Molekülaktivierung durch Komplex-Bildung gehört auch eine Untersuchung über Halogen-Verschiebungen bei aromatischen Halogen-Verbindungen unter dem Einfluß von Katalysatoren<sup>46</sup>). So geht der 4-Jod-resorcin-dimethyläther beim Übergießen mit Borfluoridätherat außerordentlich rasch und nahezu vollständig in ein Gemisch von Resorcin-dimethyläther und 4.6-Dijod-resorcin-dimethyläther über:

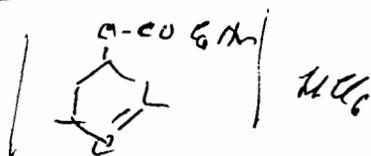


Die Reaktion ist umkehrbar. Beim Erhitzen eines Gemisches von 4.6-Dijod-resorcin-dimethyläther und Resorcin-dimethyläther mit Trichloressigsäure auf 120° erhält man den Monojodresorcin-dimethyläther in einer Ausbeute von 88% d. Th. Das Jod-Atom wandert hierbei als Kation und tauscht seinen Platz mit dem „positiven“ Wasserstoff-Atom.

Durch diese Feststellung ergab sich eine Erklärung für eine auffallende Beobachtung von G. Wittig und U. Pockels\*) über eine Austauschreaktion zwischen Phenyllithium

\*) G. Wittig und U. Pockels, Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 89 (1939).

Eine Darstellung eines ternären Molekül-  
verbinding aus <sup>46</sup> Dimethylpyran Benzol selbst  
in HCl-

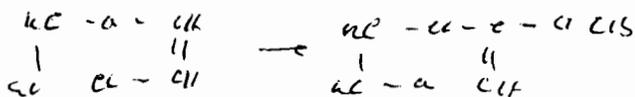


zusetzte in die Richtung ohne Vor-  
stellungen zu beweisen.

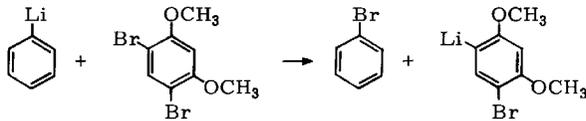
Bei einem Sulphat konnte man die starke  
aktivierung der Enzymanalyse durch d. BF<sub>3</sub>  
benutzen. Das führte zu Untersuchungen  
über die Verwendbarkeit des Enzyman-  
alyse in Gegenwart von BF<sub>3</sub> für koro-  
sympetische Reaktionen

Beispiel: Toluol in Benzol liefert Aceto-  
phenon p-Methylacetophenon & p-Norhag-  
acetophenon mit Ausbeuten von 13,7, 70,9  
in 95% d. Th.

Am 1/2 Ankan erhält man das Tetrahydro-  
acetophenon in einem Ausbeute von 27% d. Th

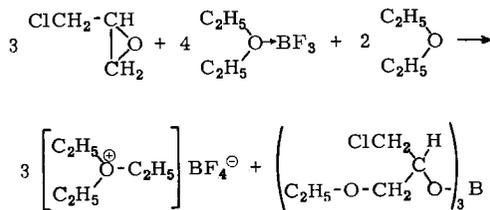


und 4,6-Dibrom-resorcin-dimethyläther, wobei das Lithium-Atom mit einem Brom-Atom den Platz wechselt:

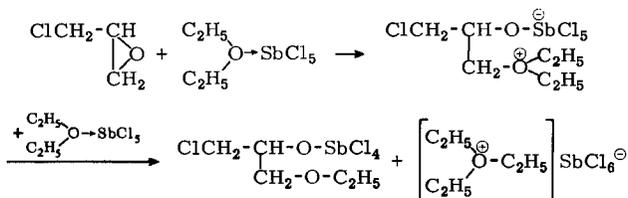


Da das Brom-Atom als Kation auftritt, kommt es nicht zu einer Vereinigung der beiden den Platz wechselnden Atome.

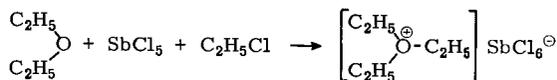
Das wichtigste Ergebnis meiner Untersuchungen über die Molekülaktivierung durch Komplex-Bildung war die Entdeckung der Trialkyloxonium-Salze. Da ich nachgewiesen hatte, daß die Borfluorid-Verbindungen der Alkohole starke Säuren sind<sup>43)</sup>, sollten die Borfluorid-Verbindungen der Äther den Charakter und die Reaktionsfähigkeit von Säureanhydriden besitzen. Um diese Annahme zu prüfen, versuchte ich, die Borfluorid-diäthylätherate an Äthylenoxyde, speziell an Epichlorhydrin, zu addieren. Die Reaktion verlief jedoch anders als ich erwartet hatte und führte zur Entdeckung des Triäthylloxonium-fluorborats<sup>55)</sup>. Die sehr glatt verlaufende Reaktion vollzieht sich nach folgender summarischen Gleichung:



Bei der ganz analog verlaufenden Darstellung des Triäthylloxonium-hexachloroantimonats durch Einwirkung von Antimonpentachlorid-diäthylätherat auf eine ätherische Lösung von Epichlorhydrin haben sich die einzelnen Zwischenstufen leicht isolieren lassen<sup>56)</sup>:

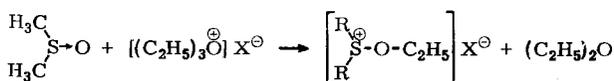
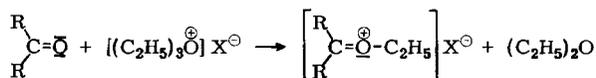
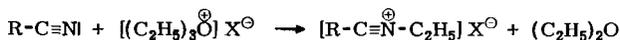


Fast gleichzeitig wurde eine zweite, aber präparativ weniger wichtige Darstellungsmethode für die Trialkyloxonium-Salze gefunden, die Anlagerung von Halogenalkylen an Metall- und Nichtmetallhalogenid-ätherate, z. B.:

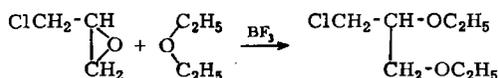


Die Trialkyloxonium-Salze verhalten sich in vieler Beziehung wie freie Alkyl-Kationen, ähnlich wie das Hydroxonium-Ion die Eigenschaften des freien Wasserstoff-Ions zeigt. Sie sind daher, und darauf beruht ihre präparative Bedeutung, Alkylierungsmittel von einer Wirksamkeit, die von keinem der bisher bekannten Alkylierungsmittel erreicht wird<sup>56,57,58</sup>). Sie alkylieren zunächst sämtliche einfachen Anionen, sofern dieselben zur Bildung homöopolarer Verbindungen befähigt sind. Aus diesem Grunde sind nur Trialkyloxonium-Salze mit Anionen solcher Säuren beständig, die keine Ester bilden. Die Nichtbeachtung dieser Tatsache war der Grund dafür, daß alle früheren Versuche zur Darstellung der Trialkyloxonium-Salze mißlungen sind.

Ebenso wie die nichtkomplexen Anionen alkylieren die Trialkyloxonium-Salze sämtliche organischen Basen, ganz gleichgültig, ob es sich um Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefel-haltige Basen handelt. Auf diese Weise gelang mir die Darstellung einiger bisher unbekannter Verbindungsklassen, so diejenige der Nitrilium-Salze durch Alkylierung der Nitrile<sup>61</sup>), der Carboxonium-Salze durch Alkylierung der Carbonyl-Verbindungen<sup>55,56,66</sup>), der Dimethyl-alkoxy-sulfonium-Salze durch Alkylierung des Dimethylsulfoxyds u. a.<sup>56</sup>):

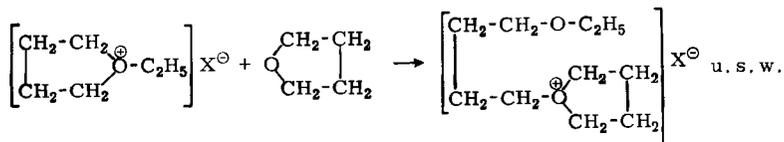
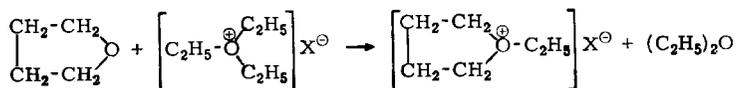


Durch Anlagerung von Alkyl-Kationen werden die Atom-Gruppen ebenso wie durch Protonen aktiviert. Oxoniumsalze wirken daher bei manchen Reaktionen als Katalysatoren. So gelingt mit ihrer Hilfe die Anlagerung von Diäthyläther an Epichlorhydrin unter Bildung des  $\gamma$ -Chlor-propylen glykol-diäthyläthers:



Gleichzeitig wird ein Teil des Epichlorhydrins polymerisiert<sup>58</sup>).

Eine gleichartige Polymerisation erfährt das Tetrahydrofuran unter der katalytischen Wirkung der Trialkyloxonium-Salze entsprechend folgendem Schema:



Je nach der Stabilität des Anions entstehen hierbei mehr oder weniger hochmolekulare Produkte. Die Beobachtung hat dann, von 1937 an in Zusammenarbeit mit den Farbenfabriken Bayer, zu einer eingehenden Untersuchung über die Polymerisation des Tetrahydrofurans geführt<sup>68,71</sup>).

Die katalytische Wirkung der Alkyl-Kationen hat sich als wertvolles Hilfsmittel bei der Aufklärung säurekatalysierter Reaktionen erwiesen, da die Alkyl-Kationen in gleichem Sinne wirken wie die Protonen, aber stabilere Additionsprodukte liefern. So konnte ich auf präparativem Wege den Mechanismus der Semicarbazon-Bildung, der Hydrolyse der Acetale und Orthosäureester und die Aufspaltungsreaktion der Lactone durch Amine und Alkohole aufklären<sup>63</sup>).

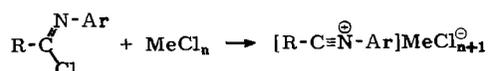
Von den neuartigen Alkylierungsprodukten organischer Basen mittels Trialkyloxonium-Salzen habe ich diejenigen der Nitrile, die sog. Nitrilium-Salze, und diejenigen der CO-Verbindungen, die sog. Carboxonium-Salze, eingehend untersucht.

Die Methode zur Darstellung der Nitrilium-Salze ist nicht auf die Alkylierung der Nitrile mit Trialkyloxonium-Salzen beschränkt. Ebenso wie sich die Halogenalkyle an die Metall- und Nichtmetallhalogenid-ätherate unter Bildung von Trialkyloxonium-Salzen der Halogenosäuren addieren, erhält man durch Anlagerung der Halogenalkyle an die Molekülverbindungen der Nitrile mit elektrophilen Metall- und Nichtmetallhalogeniden *N*-Alkyl-acylnitrilium-Salze der Halogenosäuren, z. B.<sup>61</sup>):

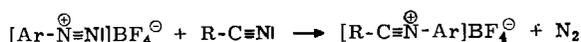


Schließlich wurden für die *N*-Aryl-acylnitrilium-Salze zwei weitere Bildungsweisen gefunden und zwar<sup>61</sup>):

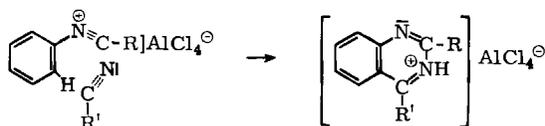
- 1) Die Einwirkung elektrophiler Metallchloride auf *N*-Aryl-acylimidchloride:



- 2) die Umsetzung der Nitrile mit Aryldiazonium-fluoroboraten:



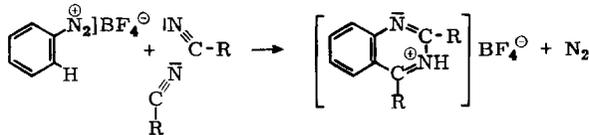
Beide Methoden haben zu einem eleganten Verfahren zur Herstellung von Chinazolinen geführt<sup>62</sup>). Die nach Methode 1) dargestellten *N*-Aryl-acylnitrilium-Salze addieren leicht ein zweites Nitrilmolekül unter Bildung neuer Nitrilium-Salze, die, falls nicht beide *o*-ständigen H-Atome der Aryl-Gruppe durch Substituenten besetzt sind, leicht durch eine intramolekulare Houben-Hoesch-Synthese in Chinazolium-Salze übergehen:



Zur Darstellung der Chinazoline ist die Isolierung der zwischendurch auftretenden Nitrilium-Salze nicht erforderlich. Man erwärmt vielmehr *N*-Aryl-acylimidchloride mit mindestens einer freien *ortho*-Stellung in der Aryl-Gruppe mit Säurenitrilen oder anderen Verbindungen, die eine Cyan-Gruppe enthalten, z. B. Halogenocyane, Alkyl-

rhodanide, Cyanamide usw., unter Zusatz äquivalenter Mengen  $\text{AlCl}_3$  oder  $\text{SnCl}_4$  auf  $90-160^\circ$ . Die Ausbeuten an Chinazolinen sind meist sehr gut und liegen z. T. über 90% d. Th.

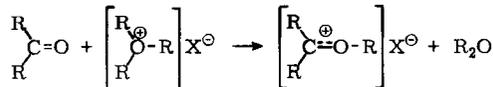
Auch die zweite oben geschilderte Methode zur Herstellung von *N*-Aryl-acylnitrilium-fluorboraten läßt sich zu einer besonders einfachen Synthese von Chinazolinen verwerten, die darin besteht, daß man Aryldiazonium-Salze von Halogensäuren mit mindestens einer freien *ortho*-Stellung zur Diazo-Gruppe mit überschüssigen Säurenitrilen oder anderen Verbindungen, die die Cyan-Gruppe enthalten, erhitzt und aus den entstehenden Chinazolinium-Salzen die Chinazoline durch Erwärmen mit Weinsäure oder Natronlauge in Freiheit setzt:



Auch nach dieser Methode wurden zahlreiche Chinazoline dargestellt<sup>(62,72)</sup>.

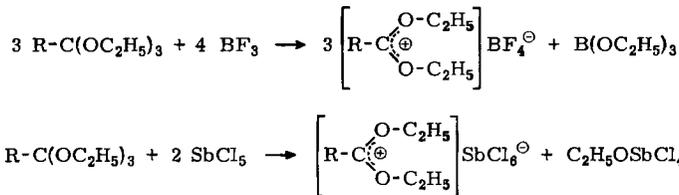
Etwas enttäuscht war ich, daß es nicht möglich gewesen ist, mit Hilfe dieser beiden eleganten Methoden therapeutisch verwertbare Chinazolin-Derivate herzustellen. Ich selbst habe mich allerdings nach dieser Richtung hin nicht bemüht.

Sehr eingehend habe ich mich mit den Alkylierungsprodukten der verschiedenen Carbonyl-Verbindungen beschäftigt<sup>(63)</sup>. Die so entstehenden Salze:

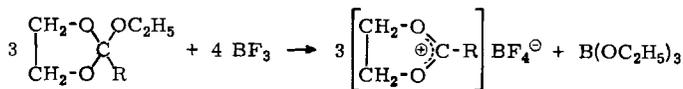


zeigen auf Grund der bei ihren Kationen bestehenden Mesomerie gleichzeitig die charakteristischen Reaktionen der Carbonium- und Oxonium-Ionen. Ich habe sie daher als Carboxonium-Salze bezeichnet.

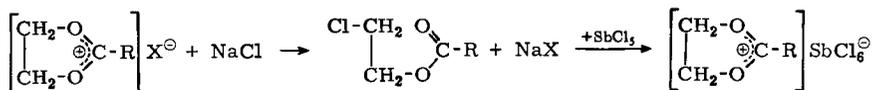
Für die Herstellung der von den Carbonsäureestern abgeleiteten Carboxonium-Salze fand ich eine weitere, sehr glatt verlaufende Reaktion in der Einwirkung von  $\text{BF}_3$  oder  $\text{SbCl}_5$  auf Orthosäureester<sup>(60)</sup>:



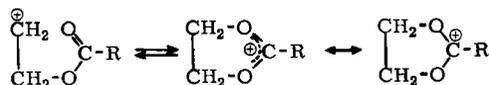
Diese Methode ist mit gleichem Erfolg auch auf cyclische Orthosäureester anzuwenden und gestattet damit, ausgehend von 2-Alkoxy-1.3-dioxolanen die Herstellung cyclischer, vom 1.3-Dioxolan abgeleiteter Carboxonium-Salze, die ich als 1.3-Dioxolenium-Salze bezeichnet habe, z. B.<sup>(60,66)</sup>:



Die zahlreichen, unter Aufspaltung des Dioxolan-Ringes verlaufenden Reaktionen sind zum größten Teil umkehrbar. So gehen die bei der Umsetzung mit Alkalihalogeniden entstehenden Carbonsäureester der  $\beta$ -Fluor- und  $\beta$ -Chlor-alkohole bei der Behandlung mit  $\text{BF}_3$  bzw.  $\text{SbCl}_5$  durch intramolekulare Alkylierung in 1.3-Dioxolenium-Salze über, z. B.:



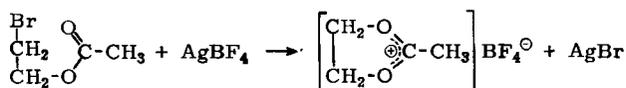
Die zahlreichen Aufspaltungs- und Ringschlußreaktionen sprechen für das Bestehen einer Gleichgewichtsisomerie zwischen den acyclischen und cyclischen Carbonium-Ionen, die über die Oxonium-Ionen ineinander übergehen können<sup>66)</sup>:



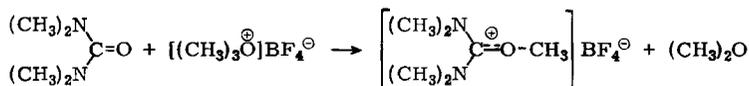
Die Trialkyloxonium-Salze von Halogenosäuren verhalten sich bei den Alkylierungen wie die nichtexistenzfähigen heteropolaren Ester der Halogenosäuren. Völlig gleichartige Alkylierungen lassen sich daher mit einem Gemisch von Halogenalkylen mit Silberfluoroborat durchführen, für das wir in der Einwirkung von Borfluorid-ätherat auf Silberoxyd eine bequeme Darstellungsmethode fanden<sup>65)</sup>, z. B.:



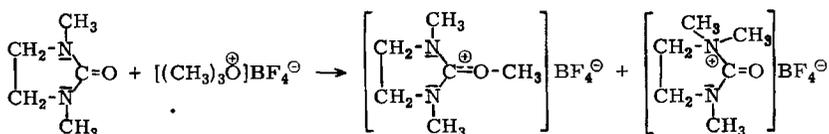
So entsteht durch Alkylierung des Diäthyläthers mit Äthylbromid und Silberfluoroborat das Triäthylloxonium-fluoroborat in einer Ausbeute von 89.5%. Carbonyl-Verbindungen liefern analog Carboxonium-fluoroborate. Auch eine intramolekulare, zu 1.3-Dioxolenium-fluoroboraten führende Alkylierung gelingt mit Hilfe von Silberfluoroborat<sup>65)</sup>:



Bei der Alkylierung ambidenter Verbindungen, z. B. von Säureamiden, Harnstoffen und Lactamen, erfolgt die Alkylierung fast ausschließlich am Sauerstoff, z. B.<sup>69)</sup>:

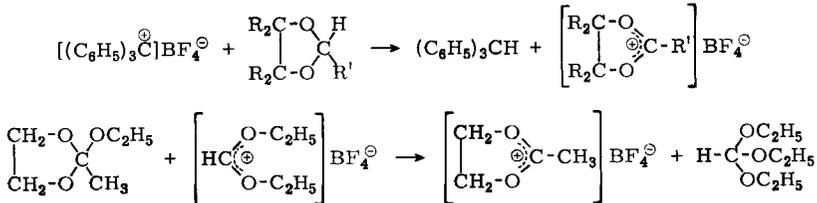


Nur bei dem entsprechenden cyclischen Harnstoff, dem Dimethylpyrazolidinon entsteht das *O*- und *N*-Methylierungsprodukt zu etwa gleichen Teilen:



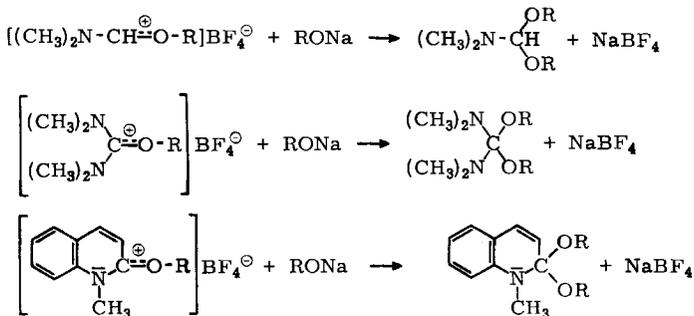
Auch beim Michlerketon, einem Phenylogen des Tetramethylharnstoffs, entstehen *O*- und *N*-Alkylierungsprodukte nebeneinander und zwar im Verhältnis 1 : 2.

Die unterschiedliche Bildungstendenz und Stabilität der Carbonium- und Carboxonium-Ionen gibt Veranlassung zu einer Reihe von Reaktionen, die unter zwischenmolekularer Anionen-Übertragung verlaufen, indem aus einer Neutralmolekel und einem Carbonium- oder Carboxonium-Ion eine neue Neutralmolekel und ein neues Carbonium- oder Carboxonium-Ion entsteht. Hierbei können Hydrid-, Cyanid- und Alkoxyd-Ionen übertragen werden, z. B.<sup>67)</sup>:

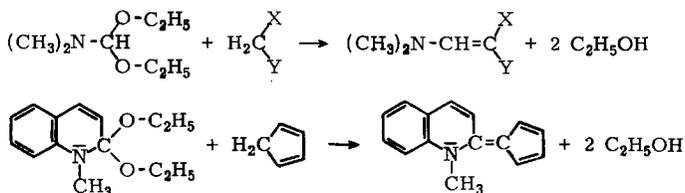


Als Hydridionen-Acceptor kann an Stelle des Triphenylcarbonium-Ions auch das Äthyl-Kation dienen. An Stelle des nichtexistenzfähigen Äthylfluoroborats verwendet man das Triäthylloxonium-fluorborat oder eine Mischung von Äthylbromid und Silberfluorborat.

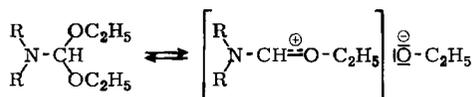
Die durch Alkylierung der C=O-Verbindungen entstehenden Carboxonium-Salze besitzen insofern eine besondere präparative Bedeutung, als aus ihnen durch Umsetzung mit Alkalialkoholaten die bisher nicht zugänglichen acyclischen und cyclischen Orthosäureesteramide und Orthosäureesterdiamide leicht erhalten werden können<sup>69)</sup>:



Die bisher unbekanntenen Verbindungsklassen, die ich auf Grund ihrer den Acetalen ähnlichen Eigenschaften als Säureamidacetale, Harnstoffacetale und Lactamacetale bezeichnet habe, zeigen eine ungewöhnliche Reaktionsfähigkeit. So reagieren sie ohne Mitwirkung eines Katalysators oder Kondensationsmittels mit allen nucleophilen Agentien, insbesondere kondensieren sie sich mit allen Verbindungen mit reaktiver CH<sub>3</sub>- oder CH<sub>2</sub>-Gruppe unter Bildung von Aminomethylen- bzw. Diaminomethylen-Verbindungen, z. B.:



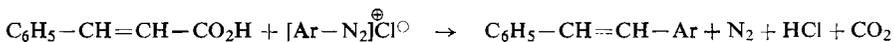
Eine, wenn auch geringe Leitfähigkeit einzelner Vertreter der oben genannten Verbindungsklassen in Nitrobenzol oder Benzonitril sprechen für eine geringe Ionisationsfähigkeit in folgendem Sinne:



Darstellung und Umsetzung dieser ungemein reaktionsfähigen Verbindungen sind später auch von anderer Seite bearbeitet worden.

Seit 1935 habe ich eine Reihe kleinerer Untersuchungen über aromatische Diazoverbindungen ausgeführt, die zu einigen bemerkenswerten Ergebnissen geführt haben. Die erste Reaktion von allgemeinerem Interesse war eine Methode zur Arylierung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonyl-Verbindungen mit Hilfe von Aryldiazoniumchloriden in schwach mineral-saurer oder essigsaurer Lösung<sup>73,78</sup>). Zur besseren Durchmischung wird die Diazoniumchlorid-Lösung mit dem gleichen Volumen Aceton versetzt. Ein Zusatz von Kupfer(I)-Salz begünstigt den Ablauf der Reaktion außerordentlich.

Als ungesättigte Verbindungen wurden Zimtaldehyd, Zimtsäure, Zimtsäureester, Zimtsäurenitril, Fumar- und Maleinsäureester untersucht. In einigen Fällen, so beim Zimtsäureester, Malein- und Fumarsäureester, erhält man neben bzw. an Stelle der Arylierungs-Produkte die Anlagerungsprodukte von Halogenarylen an die Doppelbindung. Zimtsäure liefert unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlendioxyd Stilben:



Da bei den untersuchten Verbindungen die Aryl-Gruppe stets in die  $\alpha$ -Stellung zur aktivierenden Gruppe, das Chloratom stets in die  $\beta$ -Stellung eintritt, nahm ich einen ionischen Reaktionsverlauf an. Nachdem jedoch von anderer Seite festgestellt wurde, daß rein aliphatische Verbindungen mit reaktionsfähiger Doppelbindung, z. B. Acrylnitril, Crotonsäureester und Methylvinylketon, ausschließlich in der  $\beta$ -Stellung aryliert werden, ist ein radikalischer Reaktionsmechanismus wahrscheinlicher<sup>\*)</sup>. Die Arylierung in  $\alpha$ -Stellung bei den von mir untersuchten aromatischen Verbindungen erklärt sich dadurch, daß durch die  $\beta$ -ständige Phenyl-Gruppe das primär entstehende Radikal



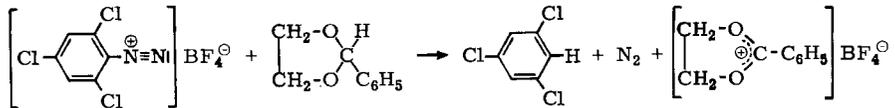
durch Mesomerie stabilisiert wird, während bei den ungesättigten, rein aliphatischen Verbindungen eine Mesomeriestabilisierung des Radikals durch die benachbarte Carbonyl- oder Cyan-Gruppe erfolgt. Hier ist das in  $\beta$ -Stellung arylierte Radikal das stabilere. Der radikalische Reaktionsverlauf erklärt auch die reichliche Bildung von Chloraceton durch das bei der Bildung des Radikals entstehende Chlor-Atom.

Im Verlauf dieser Untersuchungen machte ich die Beobachtung, daß die Diazonium-Salze in acetat-gepufferter Lösung leicht durch wasserlösliche Äther wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethyläther und 1.3-Dioxolan zu den Arylwasserstoff-

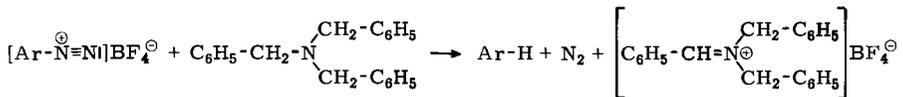
\*) C. F. Koelsch und V. Boekelheide, J. Amer. chem. Soc. 66, 412 (1944).

Verbindungen reduziert werden<sup>76)</sup>. Die Äther werden hierbei zu den entsprechenden Hydroxy-Verbindungen wie  $\alpha$ -Hydroxy-tetrahydrofuran oder  $\alpha$ -Hydroxy-dioxan oxidiert.

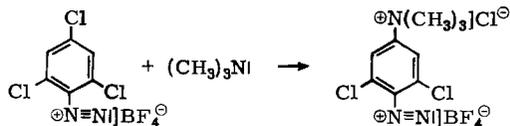
Stark negativ substituierte Diazonium-fluorborate werden auch ohne Natrium-acetat-Zusatz reduziert. Auf diese Weise gelang es leicht, die bei der Hydridionen-Übertragung aus den 1.3-Dioxolanen primär entstehenden 1.3-Dioxolenium-Salze zu isolieren:



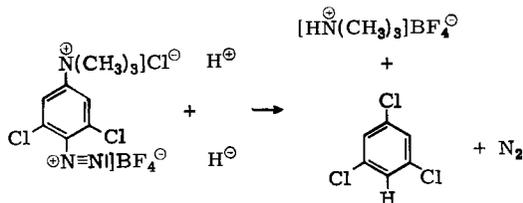
Bei Durchführung dieser Versuche war es von entscheidender Bedeutung, daß, wie ich fand, die Diazonium-fluorborate sich im allgemeinen leicht in Acetonitril lösen. Bei Verwendung dieses Lösungsmittels gelang auch die Reduktion der Diazonium-Salze durch tertiäre Amine. Die Reaktion verläuft gleichfalls unter Hydridionen-Übertragung:



In Fortsetzung dieser Untersuchungen fand ich, daß die aus 4-Chlor-benzoldiazonium-fluorboraten und Trimethylamin in Acetonitril entstehenden 4-Trimethylammoniumchlorid-benzoldiazonium-fluorborate

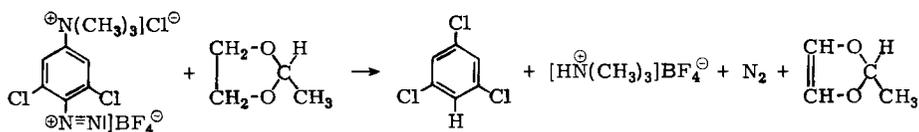


eine ausgesprochene Neigung besitzen, von geeigneten Donatoren zwei Wasserstoff-Atome in Form eines Hydrid-Ions und eines Protons aufzunehmen<sup>77)</sup>:

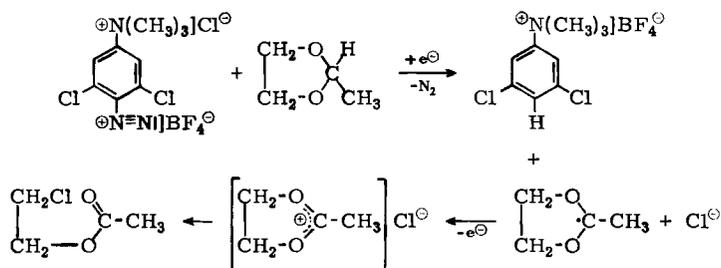


Das bei Zugabe des Trimethylamins zu den 4-Chlor-benzoldiazonium-fluorboraten freiwerdende Chlorid-Ion nimmt dann im Verlauf der ionischen Hydrierung wieder den ursprünglichen Platz am Benzol-Ring ein. Als Donator für den ionisierten Wasserstoff verwendeten wir 1.4-Dihydro-benzol, 1.4-Dihydro-naphthalin, verschiedene 1.3-Dioxolane und das 1.4-Dioxan.

Durch Zusatz einer kleinen Menge Kupferbronze wird die ionische Reaktion:



in eine radikalische Reaktion verwandelt:



Das primär vom Diazonium-Ion aufgenommene Elektron wird beim Übergang des 2-Methyl-1.3-dioxolan-Radikals in das 2-Methyl-1.3-dioxolenium-Ion wieder abgegeben. Übertragen wird in diesem Fall kein Hydrid-Ion, sondern ein Wasserstoff-Atom. Damit entfällt die bei der ionischen Hydrierung sich anschließende Übertragung eines Protons. Die radikalische Reduktion verläuft aber schneller als die ionische Hydrierung, so daß letztere kaum zum Zuge kommt.

Donatoren für den anionischen Wasserstoff sind auch die klassischen Reduktionsmittel für Diazonium-Salze, die Alkohole. Auch hier wird durch Zusatz einer Spur Kupfer der ionische Reaktionsverlauf in einen radikalischen verwandelt, was angesichts der unterschiedlichen Auffassungen über den Mechanismus der Reduktion der Diazonium-Salze durch Alkohol von besonderem Interesse ist.

Schon vor längerer Zeit fanden wir, daß bei Zusatz von Kupfer(II)-chlorid zu einer Auflösung von *p*-Chlor-benzoldiazoniumchlorid in flüssigem Schwefeldioxyd *p*-Chlorbenzolsulfonsäurechlorid in einer Ausbeute von etwa 80% entsteht<sup>74)</sup>. Diese nach dem Schema



verlaufende Reaktion hat sich zu einer allgemeinen Methode zur Herstellung aromatischer Sulfonsäurechloride ausarbeiten lassen<sup>79)</sup>. An Stelle des flüssigen Schwefeldioxyds verwendet man eine 30-proz. Lösung in Eisessig und eine möglichst konzentrierte, salzsaure Diazoniumchlorid-Lösung. Als Katalysator dient Kupfer(I)-chlorid. Während die Ausbeuten an Sulfonsäurechloriden bei Verwendung negativ substituierter Diazoniumchloride recht gut sind, lassen sie bei Verwendung positiv substituierter Diazoniumchloride zu wünschen übrig. Dies läßt erkennen, daß ebenso wie für die Kupplungs-Reaktionen auch für die Bildung von Sulfonsäurechloriden die Grenzform mit dem Elektronensextett am zweiten Stickstoff-Atom entscheidend ist:



Ist diese Grenzform besonders stark vorgebildet, wie z. B. im 2.4.6-Trichlor-benzoldiazoniumchlorid, so bedarf es für den Eintritt der Reaktion nicht mehr der Mitwirkung des Kupfer(I)-chlorids.

Das Verfahren zur Darstellung aromatischer Sulfonsäurechloride hat trotz seines glatten Verlaufes kaum technische Anwendung gefunden. Ich persönlich habe von dem Verfahren zur Herstellung von Saccharin aus Anthranilsäureester unmittelbar nach dem Kriege Gebrauch gemacht. Vor dem sonst üblichen Verfahren der Saccharin-Gewinnung hat die neue Darstellungsmethode den Vorteil, daß man ein reineres Produkt, frei von Oxydationsbitterstoffen, erhält. Zunächst fabrizierten wir vor allem im Privatlaboratorium und tauschten in den umliegenden Ortschaften bei den Bauern 1 g Saccharin gegen 2 Eier oder ein Stück Speck. Sehr bald wurde das Verfahren allgemein bekannt, und so wandten sich die Chemischen Werke Albert in Biebrich an mich und baten um die Lizenz zur Anwendung des Verfahrens. Ich erhielt 10% der Produktion. Etwas später wurde das Verfahren auch bei den Farbenfabriken Bayer unter den gleichen Bedingungen durchgeführt. Auf diese Weise erhielten wir kiloweise Saccharin.

## Verzeichnis der Veröffentlichungen und Patente

### A. Untersuchungen über Michael-Additionen

- 1) *H. Meerwein*, Liebigs Ann. Chem. **358**, 71 (1908), Kondensationsreaktionen  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Aldehyde: Benzolring-Bildungen.
- 2) *H. Meerwein*, Liebigs Ann. Chem. **360**, 323 (1908), Kondensationsreaktionen  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Aldehyde.
- 3) *H. Meerwein*, J. prakt. Chem. [2] **97**, 225 (1918), Über 1.5-Dialdehyde und 1.5-Ketonaldehyde und deren Umlagerung in  $\delta$ -Lactone.
- 4) *H. Meerwein*, Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 1829 (1920), Über Anlagerungen aliphatischer Aldehyde an ungesättigte Verbindungen, eine neue Synthese von  $\delta$ -Lactonen.
- 5) *H. Meerwein*, J. prakt. Chem. [2] **116**, 230 (1927), Ring-Ketten-Tautomerie bei  $\delta$ -Aldehydsäuren und  $\delta$ -Ketonaldehyden.
- 6) *H. Meerwein* und *H. Sönken*, Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 2375 (1931), Untersuchungen über die Ring-Ketten-Tautomerie bei partiell acylierten, mehrwertigen Alkoholen, I.
- 7) *H. Meerwein* und *H. Sönken*, J. prakt. Chem. [2] **137**, 295 (1933), Untersuchungen über die Ring-Ketten-Tautomerie bei partiell acylierten mehrwertigen Alkoholen, II.
- 8) *H. Meerwein*, Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 227 (1944), über die Dien-Synthesen mit Oxybutadienen.

### B. Untersuchungen über das Bicyclo[3.3.1]nonan

- 9) *H. Meerwein* und *W. Schürmann*, Liebigs Ann. Chem. **398**, 196 (1913), Über eine Synthese von Abkömmlingen des Bicyclo[3.3.1]nonans.
- 10) *H. Meerwein*, Liebigs Ann. Chem. **398**, 242 (1913), Eine neue Methode zur Ketonspaltung von  $\beta$ -Ketonsäureestern.
- 11) *H. Meerwein*, J. prakt. Chem. [2] **104**, 161 (1922), Über das Bicyclo[3.3.1]nonan und seine Abkömmlinge.

#### Patente

- 12) Verfahren zur Darstellung bicyclischer  $\beta$ -Diketon-tetracarbonsäureester, Dtsch. Reichs-Pat. 277 467 (1913).

### C. Reduktionen mit Aluminiumalkoholaten

- 13) *H. Meerwein* und *R. Schmidt*, Liebigs Ann. Chem. **444**, 221 (1925), Ein neues Verfahren zur Reduktion von Aldehyden und Ketonen.
- 14) *H. Meerwein* und *E. Geschke*, J. prakt. Chem. [2] **147**, 203 (1936), Über die thermische Zersetzung der Metallalkoholate und Orthosäureester.
- 15) *H. Meerwein*, J. prakt. Chem. [2] **147**, 211 (1936), Über die reduzierende Wirkung der Metallalkoholate, II.
- 16) *H. Meerwein*, *G. Hinz*, *H. Majert* und *H. Sönken*, J. prakt. Chem. [2] **147**, 226 (1936), Über die reduzierende Wirkung der Metallalkyle, insbesondere der Boralkyle und Aluminiumalkyle.

#### Patente

- 17) Verfahren zur Darstellung von halogenhaltigen Alkoholen aus halogenhaltigen Aldehyden, Dtsch. Reichs-Pat. 437 160 (1924); Dtsch. Reichs-Pat. 489 281 (1926).
- 18) Verfahren zur Darstellung von ungesättigten halogenhaltigen Alkoholen aus ungesättigten halogenhaltigen Aldehyden, Dtsch. Reichs-Pat. 491 404 (1925).

### D. Pinakolin-Umlagerung, Retropinakolin-Umlagerung und Umlagerungen in der Campher-Reihe

- 19) *H. Meerwein* und *W. Unkel*, Liebigs Ann. Chem. **376**, 152 (1910), Über die Pinakolin-Umlagerung cyclischer Verbindungen.
- 20) *H. Meerwein*, Liebigs Ann. Chem. **396**, 200 (1913), Über unsymmetrische cyclische und acyclische Pinakone und deren Umlagerungsprodukte.
- 21) *H. Meerwein*, Liebigs Ann. Chem. **405**, 129 (1914), Über den Reaktionsmechanismus der Umwandlung von Borneol in Camphen.
- 22) *H. Meerwein*, Liebigs Ann. Chem. **417**, 255 (1918), Über Ringveränderungen bei der Wasserabspaltung aus alicyclischen Alkoholen.

- 23) *H. Meerwein* und *K. van Emster*, Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 1815 (1920), Über den Reaktionsmechanismus der Isoborneol-Camphen-Umlagerung.
- 24) *H. Meerwein* und *K. van Emster*, Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 2500 (1922), Über die Gleichgewichts-isomerie zwischen Bornylchlorid, Isobornylchlorid und Camphenchlorhydrat.
- 25) *H. Meerwein* und *J. Schäfer*, J. prakt. Chem. [2] **104**, 289 (1922), Über die wechselseitige Umwandlung von Verbindungen mit sechs- und siebengliedrigem Kohlenstoff-Ring.
- 26) *H. Meerwein* und *J. Joussem*, Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 2529 (1922), Zur Darstellung des Bornylens.
- 27) *H. Meerwein* und *L. Gérard*, Liebigs Ann. Chem. **435**, 174 (1924), Über die Anlagerung von Alkoholen an Camphen.
- 28) *H. Meerwein* und *R. Wortmann*, Liebigs Ann. Chem. **435**, 190 (1924), Über das Campherdichlorid.
- 29) *H. Meerwein* und *F. Montfort*, Liebigs Ann. Chem. **435**, 207 (1924), Racemisierungserscheinungen in der Campher-Reihe.
- 30) *H. Meerwein*, Liebigs Ann. Chem. **453**, 16 (1927), Untersuchungen über intramolekulare Atom-Verschiebungen in der Campher-Reihe.
- 31) *H. Meerwein* und *J. Vorster*, J. prakt. Chem. [2] **147**, 83 (1936), Über das Pinenchlorhydrat.
- 32) *H. Meerwein*, Liebigs Ann. Chem. **542**, 123 (1939), Über die Pinakolin-Umlagerung des 1.2-Dimethyl-cyclohexandiols-1.2 und 1.2-Dimethyl-cyclopentandiols-1.2.

#### Patente

- 33) Verfahren zur Darstellung von Borneol, Dtsch. Reichs-Pat. 582 043 (1931).
- 34) Verfahren zur Umwandlung von Terpenen, Dtsch. Reichs-Pat. 584 965 (1931).
- 35) Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren zur Terpen-Umwandlung, Dtsch. Reichs-Pat. 570 957 (1931).
- 36) Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für die Umwandlung von Terpenen, Dtsch. Reichs-Pat. 598 389 (1931).

#### E. Untersuchungen über Eigenschaftsänderungen chemischer Verbindungen durch Komplex-Bildung

- 37) *H. Meerwein*, Schr. Königsberger Gelehrten-Ges. **3**, 129 (1926), Über Ansolvosäuren und ihre Bedeutung als Katalysatoren.
- 38) *H. Meerwein*, Liebigs Ann. Chem. **455**, 227 (1927), Über die Vergrößerung der Ionisationsfähigkeit schwacher Elektrolyte durch Komplex-Bildung und ihre Bedeutung für katalytische Prozesse.
- 39) *H. Meerwein*, Ges. z. Beförderung der Naturwiss. Marburg **64**, 119 (1929), Eigenschaftsänderungen chemischer Verbindungen durch Komplex-Bildung.
- 40) *H. Meerwein* und *Th. Bersin*, Liebigs Ann. Chem. **476**, 113 (1929), Über Alkoxosäuren und ihre Salze.
- 41) *H. Meerwein* und *H. Maier-Hüser*, J. prakt. Chem. [2] **134**, 51 (1932), Über den Mechanismus der Äther-Spaltung durch Säurechloride und Säureanhydride in Gegenwart von Katalysatoren.
- 42) *H. Meerwein*, Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 411 (1933), Über Borfluorid-Verbindungen und die Verwendung des Borfluorids für Synthesen.
- 43) *H. Meerwein* und *W. Pannwitz*, J. prakt. Chem. [2] **141**, 123 (1934), Die Molekül-Verbindungen des Borfluorids mit Wasser, den Alkoholen und den organischen Säuren.
- 44) *H. Meerwein* und *D. Vossen*, J. prakt. Chem. [2] **141**, 149 (1934), Synthesen von Ketonen und  $\beta$ -Diketonen mit Hilfe von Borfluorid.
- 45) *H. Meerwein*, Angew. Chem. **50**, 718 (1937), Komplex-Bildung und Polarisation in ihrer Bedeutung für die homogene Katalyse (Vortragsreferat).
- 46) *H. Meerwein*, *P. Hofmann* und *F. Schill*, J. prakt. Chem. [2] **154**, 266 (1940), Halogen-Verschiebungen und -Abspaltungen bei aromatischen Halogen-Verbindungen unter dem Einfluß von Katalysatoren.

#### Patente

- 47) Verfahren zur Darstellung komplexer Metallalkoholate, Dtsch. Reichs-Pat. 482 870 (1925).

### F. Untersuchungen über das Diazomethan, Methylierungen mit Diazomethan in Gegenwart von Katalysatoren und im Licht

- 48) *H. Meerwein* und *W. Burneleit*, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 1840 (1928), Einwirkung von Diazomethan auf Ketone in Gegenwart von Katalysatoren, I.
- 49) *H. Meerwein*, *Th. Bersin* und *W. Burneleit*, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 999 (1929), Über Diazomethan-Methylierungen in Gegenwart von Katalysatoren, II.
- 50) *H. Meerwein* und *G. Hinz*, Liebigs Ann. Chem. **484**, 1 (1930), Über die Methylierung von Alkoholen mittels Diazomethan.
- 51) *H. Meerwein*, *H. Rathjen* und *H. Werner*, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 1610 (1942), Die Methylierung von RH-Verbindungen mittels Diazomethan unter Mitwirkung des Lichtes, I.
- 52) *H. Meerwein*, Angew. Chem. **60**, 78 (1947), Die katalytische Zersetzung des Diazomethans und das Polymethylen (Vortragsreferat).
- 53) *H. Meerwein*, *H. Disselknötter*, *F. Rappen*, *H. von Rintelen* und *H. van de Vloed*, Liebigs Ann. Chem. **604**, 151 (1957), Über die Einwirkung von Diazomethan auf organische Verbindungen im Licht, II.

#### Patente

- 54) Verfahren zur Umsetzung organischer Verbindungen mit Diazomethan, Dtsch. Reichs-Pat. 579 309 (1933).

### G. Tertiäre Oxonium-Salze und deren Verwendungen

- 55) *H. Meerwein*, *G. Hinz*, *P. Hofmann*, *E. Kronig* und *E. Pfeil*, J. prakt. Chem. [2] **147**, 257 (1937), Über tertiäre Oxonium-Salze, I.
- 56) *H. Meerwein*, *E. Battenberg*, *H. Gold*, *E. Pfeil* und *G. Willfang*, J. prakt. Chem. [2] **154**, 83 (1939), Über tertiäre Oxonium-Salze, II.
- 57) *H. Meerwein*, Angew. Chem. **52**, 369 (1939), Über tertiäre Oxonium-Salze (Vortragsreferat).
- 58) *H. Meerwein*, *U. Eisenmenger* und *H. Matthiae*, Liebigs Ann. Chem. **566**, 150 (1950), Über tertiäre Oxonium-Salze, III. Die Anlagerung von Äthern an Epichlorhydrin.
- 59) *H. Meerwein*, Angew. Chem. **63**, 480 (1951), Über Oxonium-Verbindungen der Säureester und Lactone.
- 60) *H. Meerwein*, Angew. Chem. **67**, 374 (1955), Organische Ionenreaktionen.
- 61) *H. Meerwein*, *P. Laasch*, *R. Mersch* und *J. Spille*, Chem. Ber. **89**, 209 (1956), Über Nitrilium-Salze, I.
- 62) *H. Meerwein*, *P. Laasch*, *R. Mersch* und *J. Nentwig*, Chem. Ber. **89**, 224 (1956), Über Nitrilium-Salze, II, eine neue Chinazolin-Synthese.
- 63) *H. Meerwein*, *P. Borner*, *O. Fuchs*, *H. J. Sasse*, *H. Schrodt* und *J. Spille*, Chem. Ber. **89**, 2060 (1956), Reaktionen mit Alkyl-Kationen.
- 64) *H. Meerwein*, Angew. Chem. **68**, 356 (1956), Reaktionen mit Alkyl-Kationen.
- 65) *H. Meerwein* und *K. Wunderlich*, Angew. Chem. **69**, 481 (1957), Alkylierungen mit Halogenalkylen und Silberfluoroborat.
- 66) *H. Meerwein*, *K. Bodenbenner*, *P. Borner*, *F. Kunert* und *K. Wunderlich*, Liebigs Ann. Chem. **632**, 38 (1960), Über tertiäre Carboxonium-Salze.
- 67) *H. Meerwein*, *V. Hedrich*, *H. Morschel* und *K. Wunderlich*, Liebigs Ann. Chem. **635**, 1 (1960), Zwischenmolekulare Anionen-Übertragungen bei organischen Reaktionen.
- 68) *H. Meerwein*, *D. Delfs* und *H. Morschel*, Angew. Chem. **72**, 927 (1960), Die Polymerisation des Tetrahydrofurans.
- 69) *H. Meerwein*, *W. Florian*, *N. Schön* und *G. Stopp*, Liebigs Ann. Chem. **641**, 1 (1961), Über Säureamidacetale, Harnstoffacetale und Lactamacetale.
- 70) *H. Meerwein*, *K. F. Zenner* und *R. Gipp*, Liebigs Ann. Chem. **688**, 67 (1965), Über Chlor-dimethyl-sulfonium-Salze.

#### Patente

- 71) Verfahren zur Herstellung von Polymerisationsprodukten des Tetrahydrofurans, Dtsch. Reichs-Pat. 741 478 (1939); Dtsch. Reichs-Pat. 766 208 (1939); Dtsch. Bundes-Pat. 766 208 (1953); Dtsch. Bundes-Pat. 880 489 (1953), Dtsch. Bundes-Pat. 898 518 (1953).
- 72) Verfahren zur Herstellung von Chinazolinen, Dtsch. Bundes-Pat. 1074 047 (1953), Dtsch. Bundes-Pat. 1109 180 (1953).

## H. Untersuchungen über aromatische Diazo-Verbindungen

- 73) *H. Meerwein, E. Büchner und K. van Emster*, J. prakt. Chem. [2] **152**, 237 (1939), Über die Einwirkung aromatischer Diazo-Verbindungen auf  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonyl-Verbindungen.
- 74) *H. Meerwein, G. Dittmar, R. Göllner, K. Hafner, F. Mensch und O. Steinfort*, Chem. Ber. **90**, 841 (1957), Verfahren zur Herstellung aromatischer Sulfonsäurechloride, eine neue Modifikation der Sandmeyerschen Reaktion.
- 75) *H. Meerwein, G. Dittmar, G. Kaufmann und R. Raue*, Chem. Ber. **90**, 853 (1957), Über die Isomerie zwischen Diazosulfonen und Diazoniumsulfonaten.
- 76) *H. Meerwein, H. Allendorfer, P. Beekmann, F. Kunert, H. Morschel, F. Paweleck und K. Wunderlich*, Angew. Chem. **70**, 211 (1958), Über die Reduktion aromatischer Diazo-Verbindungen mit Äthern, 1.3-Dioxolanen und tertiären Aminen.
- 77) *H. Meerwein, K. Wunderlich und K. Zenner*, Angew. Chem. **74**, 807 (1962), Ionische Hydrierungen und Dehydrierungen.

### Patente

- 78) Verfahren zur Einführung von Aryl-Gruppen in  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonyl-Verbindungen und deren Derivate, Dtsch. Reichs-Pat. 714 573 (1935).
- 79) Verfahren zur Darstellung aromatischer Sulfonsäurehalogenide, Dtsch. Bundes-Pat. 859 461 (1952).
- 80) Verfahren zur Darstellung von Arylthiosulfonsäure-S-arylestern (Diaryldisulfoxyden), Dtsch. Bundes-Pat. 920 791 (1953).

## I. Kleinere Arbeitsgebiete

- 81) *G. Schroeter und H. Meerwein*, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 2073 (1902), Über nitrierte  $\beta$ -Phenylglutarsäuren und deren Reduktionsprodukte.
- 82) *G. Schroeter und H. Meerwein*, Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 2670 (1903), Über eine eigenartige Isomerieerscheinung.
- 83) *H. Meerwein und G. Schroeter*, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 1586 (1907), Über die Nitrierungsprodukte der  $\beta$ -Phenylglutarsäure.
- 84) *H. Meerwein*, Liebigs Ann. Chem. **419**, 121 (1919), Über die wechselnde Affinitätsbeanspruchung aliphatischer Radikale.
- 85) *H. Meerwein und J. Weber*, Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 1266 (1925), Über die Umlagerung von Maleinsäureester in Fumarsäureester.
- 86) *H. Meerwein*, Angew. Chem. **38**, 815 (1925), Über das Orientierungsproblem bei Substitutionsreaktionen aromatischer Verbindungen (Vortragsreferat).
- 87) *H. Meerwein*, J. prakt. Chem. [2] **113**, 9 (1926), Über die Oxydationsgeschwindigkeit ungesättigter Verbindungen durch Benzopersäure.
- 88) *H. Meerwein und K. Bodendorf*, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 1952 (1929), Notiz über die Dichlor-phosphorsäure.
- 89) *H. Meerwein und A. Migge*, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 1046 (1929), Über die Hydrierung der Anthroensäure und die Frage nach der Existenz von zwei isomeren 9.10-Dihydroanthracen-9-carbonsäuren.
- 90) *H. Meerwein und H. Sönken*, J. prakt. Chem. [2] **147**, 251 (1937), Über die Diäthylborsäure.
- 91) *H. Meerwein*, Angew. Chem. **59**, 60 (1947), Die Fries'sche Verschiebung als Beispiel kationischer Austausch-Reaktionen (Vortragsreferat).
- 92) *H. Meerwein, V. Hedrich und K. Wunderlich*, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **291**, 541 (1958), Untersuchungen mit wasserfreiem Silberfluoroborat und Kupfer-I-fluoroborat.

### Patente

- 93) Verfahren zur Umwandlung hochsiedender Pyridinbasen-Gemische aus Steinkohlenteer in niedrigsiedende, Dtsch. Reichs-Pat. 529 628 (1930).
- 94) Verfahren zur Darstellung von cyclischen Glykolen und ihren Derivaten bzw. von Ketonen, Dtsch. Reichs-Pat. 574 838 (1931).

**K. Zusammenfassende Schriften für Houben-Weyl**

- 95) *H. Meerwein*, Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 3. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1925; Bd. II, S. 466: Katalyse.
- 96) *H. Meerwein*, ebenda, Bd. II, S. 593: Polymerisation und Depolymerisation.
- 97) *H. Meerwein*, ebenda, Bd. III, S. 132 (1930); Alkoxy- und Oxydo-(Alkenoxyd)Gruppe.
- 98) *N. Kreuzkamp*, *H. Meerwein* und *R. Stroh*, ebenda, 4. Aufl., Bd. V/4, S. 679 (1960): Reaktivität und Umwandlung von Chlor-, Brom- und Jod-Verbindungen.
- 99) *H. Meerwein*, ebenda, Bd. VI/3, S. 1 (1965): Methoden zur Herstellung und Umwandlung von Äthern.
- 100) *H. Meerwein*, ebenda, Bd. VI/3, S. 203 (1965): Herstellung und Umwandlung von Acetalen.
- 101) *H. Meerwein*, ebenda, Bd. VI/3, S. 299 (1965): Herstellung und Umwandlung von Orthocarbonsäureestern.

**L. Nachrufe**

- 102) *H. Meerwein*, Karl von Auwers, Ber. dtsh. chem. Ges. **72A**, 111 (1939).
- 103) *H. Meerwein*, Richard Anschütz zum Gedächtnis, Ber. dtsh. chem. Ges. **74A**, 29 (1941).  
[245/66]
-