

# CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der  
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT  
herausgegeben von der  
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

113. Jahrg. Nr. 3

S. XXIX–LVIII

## Bernd Eistert

1902 – 1978

*Bernd Eistert* hat als 22-jähriger Student einen Satz ausgesprochen, der kennzeichnend für seinen ganzen Lebensweg ist. Auf die Frage eines vor der Berufswahl stehenden Primaners, ob es stimme, daß das Chemiestudium besonders langwierig und teuer sei, antwortete er in klassischer Kürze: „Das Wichtigste für das Chemiestudium ist die Begabung und die Begeisterung“.

### Studienjahre an der Universität Breslau

*Bernd Eistert* wurde am 9. November 1902 in der schlesischen Kreisstadt Ohlau, 25 km von Breslau entfernt, geboren. Sein Vater, ein selbständiger Kaufmann, liebte die Musik; man hatte zu Hause ein Klavier und etwas damals Seltenes und Modernes, ein Grammophon. Für *Bernd Eistert* war Klavierspielen und Musikhören bis in die letzten Jahre ein Quell der Freude und Erholung.

Nach dem frühen Tode des Vaters lebte er mit Mutter und Schwester allein. Nach vier Jahren Volksschulbesuch erfolgte die Aufnahme in das humanistische Gymnasium und damit in der Kreisstadt auch der Eintritt in die „bessere“ Gesellschaft. In der Schüler-Ruderriege und der Wandergruppe fand er Freundschaft und erste Möglichkeiten, Verantwortung zu tragen. Bis zum Abitur, Ostern 1922, gab es nur wenig Chemieunterricht. Eigene Versuche mit einem Chemiebaukasten auf der Gartenterrasse des elterlichen Hauses brachten dem Kirschbaum in Nachbars Garten ein schnelles Ende durch Abwasserverschmutzung.

Mit dem Chemiestudium begann *Bernd Eistert* an der Universität Breslau im Sommersemester 1922. Institutsdirektor und Ordinarius war *Heinrich Biltz*, als Extraordinarius wirkten der Anorganiker *Julius Meyer* und der Physikochemiker *Walter Herz* und zum Lehrkörper gehörten noch die Privatdozenten *Ernst Koenigs* und *Fritz Arndt*\*).

\*) *Fritz Arndt*, 1885 – 1969, Chem. Ber. **108**, I – XLIV (1975).



B. Gidert

In der Eingangshalle des Chemischen Instituts stand eine Bronzestatue von *A. Ladenburg*, der bis 1911 Institutsdirektor gewesen war, und dahinter der Satz: „Suche die Wahrheit und frage nicht, was sie nützt!“. Bei den Studenten drin hieß es anders: „. . . . und frage nicht, was sie kostet!“. Auf die Kargheit der Lebensbedingungen in den Jahren 1914 bis 1924, der Zeit des Krieges und der Inflation, soll nur eben hingewiesen werden.

*Bernd Eistert* zeigte schon frühzeitig seine Neigung zum Lehren und zum Verkünden von Grundsätzen. Als ihn ein junger Student im „Arndt-Saal“ besuchte, saß der Doktorand vor einem Claisen-Kolben mit Vorlage an der Wasserstrahlpumpe; es brodelte, doch ging nichts über. Mit bedeutungsvoller Stimme kam als Erklärung, daß hier gerade eine neue Substanz entstünde, durch Decarboxylierung einer neuen Säure, von der noch Ester und Amid gemacht werden müßten. Für *Eistert* gehörte zur Verpflichtung bei einer wissenschaftlichen Arbeit, daß man einen neuen Stoff mit charakteristischen Derivaten beschreibt und eine neue Reaktion auf die Breite ihres Anwendungsbereichs untersucht. Nichts war ihm mehr zuwider als einen Kuchen anzubeißen, um einige Rosinen herauszupicken.

Er war als Doktorand von *F. Arndt* glücklich in dem Bewußtsein, Anleitung zum sorgfältigen Experimentieren zu erhalten und die neuartigen Ideen des Doktorvaters und ihre Beweggründe kennenzulernen. In einem Punkt stand er in voller Übereinstimmung mit seinem Lehrer *Arndt*, das war im Bemühen um das treffliche Wort und das aussagekräftige Bild. Ein guter Gedanke braucht das richtige Wort und das entsprechend gute Bild, das wiederum zu neuen richtigen Gedanken führen kann. Damals wurde gelehrt, daß im *o*-Nitrobenzaldehyd die *ortho*-ständige Nitrogruppe gleichsam auf der Lauer liegt, und daß in einer organischen Verbindung ein Halogen, Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel ein „Schlüsselatom“ ist, das auf die Bindungsverhältnisse im Molekül Einfluß habe.

Was heute ein „Team“ ist, war damals die „Firma“. Da sich die Studenten als „Auszubildende“ in der chemischen Experimentierkunst verstanden, war der Leiter einer Doktorandenfirma der „Meister“. Als *F. Arndt* ein Kölbchen mit kostbarer Substanz fallen ließ, tröstete ihn *Bernd Eistert* mit dem Zitat aus Schillers *Glocke*: „Der Meister kann die Form zerbrechen!“. Sein Dokorexamen bestand er Anfang November 1927 mit Sehr gut. In der mündlichen Prüfung, die in den fünf Fächern Anorganische Chemie, Organische Chemie, Physikalische Chemie, Physik und dem Wahlfach Geologie in einem Sitz in zweieinhalb Stunden ablief, soll er auf die Frage, wer *Berzelius* war, nur kurz geantwortet haben „Ein alter Schwede!“. Danach wurde er „*Liebig*“-Assistent bei *F. Arndt* und konnte nun, befreit von drückenden Examensgedanken, suchen, wo sich aus den gewonnenen Erkenntnissen Türen zu neuen Gebieten aufstoßen ließen.

Traditionsgemäß hatten im Institut die jungen Assistenten das nächste Institutsfest vorzubereiten. Das ging im Juli 1928 mit dem Motorschiff zum Ausflugsrestaurant Pirscham, wo bei Kaffeetafel, Festzeitung, großem Gruppenfoto, Kabarett und Tanz gefeiert wurde. Zur allgemeinen Überraschung brachte *Bernd Eistert* eine zierliche junge Dame mit, seine spätere Lebensgefährtin.

Auf Vermittlung von *F. Arndt* ging *Bernd Eistert* am 1. November 1928 zum Komplexchemiker *Paul Pfeiffer* nach Bonn, wo er *Robert Wizinger* als Farbstoffchemiker kennenlernte. Im Breslauer Institut wurde der Weggang als großer Verlust empfunden,

denn unter seiner Mitwirkung hatte sich das Klima, das vorher durch die Kriegsteilnehmer hierarchisch bestimmt gewesen war, zu dem einer offenen Gesellschaft gewandelt, freilich einer mit Wettbewerb, Kritik und Spott. Mitten in die alle Assistenten beanspruchenden Vorbereitungen zur Hauptversammlung der Deutschen Chemischen Gesellschaft Pfingsten 1929 in Breslau kam die Nachricht, daß *Bernd Eistert* zur BASF gegangen war und daß er im Juni 1929 heiraten wolle.

### Die Industriejahre bei der BASF in Ludwigshafen

Von der IG-Farbenindustrie kam die erschreckende Nachricht von der totalen Einstellungssperre, angesichts der Weltwirtschaftskrise. Im Zuge der IG-internen Sparmaßnahmen wurde die Oppauer Arbeitsgruppe aufgelöst, in der *Bernd Eistert* über Paraffinspaltung und Tenside ohne rechte Erfolge gearbeitet hatte. Ihm wurde angeboten, für zwei Jahre 60% seines Gehalts zu bekommen, wenn er an die Hochschule zurückginge, aber der hoffnungsvolle Familienvater widerstand dieser Verlockung. Es gelang ihm, ins Hauptlaboratorium Ludwigshafen zu *Hans Krzikalla*, einem Breslauer *Biltz*-Schüler, versetzt zu werden. Er selbst sagt: „Damit begann die schönste und ergiebigste Zeit meiner Industrietätigkeit, in der ich Zwischenprodukte, substantive und Metallkomplex-Farbstoffe herzustellen lernte. Eine Gelbkomponente für die Farbenphotographie kam leider nicht zur Fabrikation, obwohl wichtige Grundlagen dafür gefunden wurden“.

Einen großartigen Freundschaftsbeweis gab er den Breslauer Studienfreunden anfangs 1934 mit der Nachricht, daß die IG ihre Einstellungssperre lockerte, und es gelang ihm, sechs jungen Breslauer Chemikern den Eintritt in die BASF zu vermitteln. Am gemeinsamen Mittagstisch erhielten sie dann Hilfe beim Übergang in die Industrietätigkeit und Einführung in die Pfälzer Mundart. Das alles mit großem Ernst, der dann in joviale Heiterkeit überging, wenn bei einer Abendeinladung in die Wohnung der Gastgeber beim Aufziehen der ersten Flasche aus seiner Bonner Zeit zitierte: „Zuerst 'ne jong Mööselche zom Zäng potze“. Als dann in den Abendnachrichten im Rundfunk verkündet wurde: „ . . . und diese Wahl hat 98.5 vom Hundert gebracht“ meinte der Hausherr mit hintergründigem Lächeln: „Man möcht's halt möglichst genau wissen!“.

In eine Parteiorganisation hat er sich nie als Mitglied gemeldet.

Bemerkenswert war die enge Verbindung, die *Bernd Eistert* zu *F. Arndt* hielt. Das war nicht nur die Anhänglichkeit an den Doktorvater oder das Mitgefühl mit dem Emigranten, sondern auch der dringende Wunsch, die in Breslau erarbeiteten Einsichten in das Verhalten von Molekülen mit Doppelbindungen zu allgemeiner Anerkennung zu bringen. *F. Arndt* kam in jedem Jahr aus Istanbul zu Besuch, und angesichts der in den dreißiger Jahren erschienenen gemeinsamen Publikationen entstand der Satz: „Wer *A(rndt)* sagt, muß auch *B(ernd)* sagen!“.

Bemerkenswert ist wohl, daß die Korrespondenz durch den Krieg nicht unterbrochen wurde und auch nach 1945 rasch wieder in Gang kam.

Mit der erfolgreichen Aufklärung der Eigenschaften der  $\gamma$ -Pyrone, deren Erklärung durch Mesomerie und der Anwendung der Elektronenpaar-Schreibweise, war man endlich aus den Schwierigkeiten heraus, die seit 1900 mit den Partialvalenzen von *Thiele*<sup>1)</sup>, den Ungesättigtheiten bei *Weitz*<sup>2)</sup> und *Wizinger*<sup>3)</sup> sowie den Radikalarbeiten von *H. Wieland*<sup>4)</sup> bei der Wiedergabe in Formelbildern bestanden hatten. Die großen Meister

der Naturstoffchemie in Göttingen und München mochten die neue Betrachtungs- und Schreibweise nicht. Hier setzten die Bemühungen von *Bernd Eistert* ein, der mit aller Entschiedenheit aussprach, daß man damit einen wichtigen Beitrag zur Entwicklung der gesamten Chemie in Deutschland leisten werde.

*Bernd Eistert* fuhr zur Chemischen Gesellschaft nach Heidelberg und Karlsruhe und warb in den Diskussionen für richtige Formelbilder, insbesondere bei Stickstoffverbindungen. Ein gern zitierter Satz war: „Es gibt nichts Praktischeres als eine gute Theorie!“.

Der 70. Geburtstag von *Heinrich Biltz* 1935 war Anlaß zu einer Veröffentlichung mit *H. Krzikalla* „Über Substantivität und Konstitution“. Dieser Veröffentlichung ist es wohl mitzuverdanken, daß *Bernd Eistert* als Vortragender auf der Südwestdeutschen Chemiesozientagung in Basel angenommen wurde. Allerdings bekam er auf dem von Freitag mittag bis Sonntag mittag laufenden Programm den letzten Platz. Am 8. 12. 1935 hielt er den sensationellen Vortrag über den Weg der Mesomerievorstellung, von 12.40 bis 12.55 Uhr; bei der Genauigkeit und Pünktlichkeit der Schweizer blieb keine Zeit zur Diskussion. Ein Glück für später war, daß der Sitzungsleiter, *Clemens Schöpf*, den Vortragenden und seine modernen Anschauungen kennengelernt hatte.

Von einem danach in Erlangen gehaltenen Vortrag war *Rudolf Pummerer* so begeistert, daß er sich das Thema für seine Buchreihe ausbat, und so erschien 1938 mit großem Erfolg das Buch „Tautomerie und Mesomerie“, das nur zwölf Jahre später von *H. Henecka* in seinem Buch „Die  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen“ als „das schon klassische Werk“ bezeichnet wurde. Denn mit ihm war schlagartig in Deutschland eine neue Plattform errichtet worden, auf der man bald mit größter Selbstverständlichkeit an die Formulierung von Reaktionsabläufen gehen konnte. Es trat das ein, was *Bernd Eistert* gewünscht und vorausgesagt hatte: Von der Theorie her kommen die Anregungen zu neuen Versuchen.

In der BASF holte sich die Trifarbenabteilung den vielseitigen Farbstoffchemiker aus dem Hauptlabor in den Betrieb. Mit der Bemerkung, es sei blanker Unsinn zu behaupten, in einem Ammoniumsalz sei der Stickstoff fünfwertig, hat er dort ungewollt die älteren Kollegen tief verletzt. Als mit Beginn des 2. Weltkrieges die Farbenforschung eingeschränkt werden mußte, erhielt *Bernd Eistert* die Versetzung in die Patentabteilung mit der Begründung: „Wer Bücher schreibt, kann auch Patentanmeldungen bearbeiten“. Das gelang ihm auch, und später konnte er mit berechtigtem Stolz sagen, daß die von ihm bearbeiteten Anmeldungen die wenigsten Entgegenhaltungen und Einsprüche bekommen hatten.

Sicherlich empfand er es als Verlust, nicht mehr im Labor arbeiten zu können. Der Wunsch nach experimentellen Arbeiten trieb ihn nach Heidelberg ins Chemische Institut zu *Friedrich Weygand*. In dessen Doktorandenlabor hing eine Papptafel mit Stellzeiger, wo der Doktorvater zu finden sei; auf ihr hatte der Hinweis „Besprechung mit *B. Eistert*“ einen breiten Sektor. Da kam von *Hans Meerwein* die Anregung, *Eistert* solle sich doch habilitieren. Im Dritten Reich war es häufig passiert, daß ein Habilitand nach dem an der Hochschule abgeschlossenen Habilitationsverfahren im NS-Dozentenlager scheiterte und die Hochschule verlassen mußte, ohne daß ihm seine wissenschaftliche Leistung bescheinigt werden konnte. Deshalb war 1935 der Titel Dr.-habil. als Ergebnis eines erfolgreich abgeschlossenen Habilitationsverfahrens einge-

führt worden, und diesen Titel erwarb *Bernd Eistert* 1942/43 mit einer Arbeit über „Farbe und Konstitution“. Das NS-Dozentenlager konnte er vermeiden, weil er keine Stellung im Staatsdienst anstrebte. Die Heidelberger Dozenten ermöglichten ihm die Anleitung von drei Doktoranden, und darauf verwendete er einen halben Tag in der Woche.

### Die Tätigkeit an der TH Darmstadt

Plötzlich trug der Baseler Vortrag späte Früchte: Der sehr kritische und anspruchsvolle *Clemens Schöpf*\*) holte *Eistert* 1943 an die TH Darmstadt und empfahl den Studenten, zu ihm zu gehen. Der Platz der neuen „Firma“ im Institut unter dem Dach im kalten 3. Geschoß führte bald zum Namen „Eis-Tertianer“. Schwer zu beschreiben, was die Fahrten nach Darmstadt, in den damaligen Jahren ohne Auto, an Zeit und Kraft gekostet haben. Es war wohl der Erfolg seines Buches und seiner Vorlesung, daß sich Mitarbeiter meldeten, obwohl sie wußten, daß der Chef nur einmal in der Woche kommen würde. Nicht vergessen wollen wir die Leistung von Frau *Eistert*, die in den Notjahren für alles zu sorgen hatte, was eine große Familie brauchte. Dazu *Bernd Eistert* selbst: „Unsere Ludwigshafener Wohnung war nach Bombardierung z. T. ausgebrannt. Die Familie war rechtzeitig in unsere schlesische Heimat gefahren. Ich holte sie im März 1944 von dort nach Speyer, wo wir ein Notquartier bezogen; 1949 mußten wir ein kümmerliches Quartier in Ludwigshafen beziehen, bis wir eine freie Werkswohnung erhielten. Der Vorlesungsbetrieb in Darmstadt wurde 1947 wieder aufgenommen. Ich mußte, um dorthin (und zurück) zu kommen, mehrmals umsteigen, in Ludwigshafen und in Mannheim durch die Trümmer stapfen und bei *Schöpf*s übernachten! Während all dieser Querelen gelang es mir doch noch, das fast 400 Seiten starke Buch „Chemismus und Konstitution“ fertigzustellen. Es erschien 1948, im Jahre der Währungsreform. Heute würde man wegen der Nähe zur englischen Sprache „Reaktivität und Struktur“ sagen, aber Chemismus ist ein treffliches Wort. Denn wenn Physik die Lehre von den Energieumwandlungen ist, dann Chemie die von den Stoffumwandlungen, und Chemismus bedeutet die Fähigkeit zur oder den Vorgang der Umwandlung.

Eine Einladung zum Nobelpreisträger *Hans von Euler* in Stockholm brachte 1949 die unerwartete Möglichkeit zum eigenen Arbeiten im Labor. *Bernd Eistert* gab seinen Jahresurlaub dafür her, daß er „Bildungsferien“ in der Atmosphäre eines ausländischen Forschungsinstituts machen konnte. Die Ernennung zum apl. Professor der TH Darmstadt bedeutete 1950 die Anerkennung, daß er mit seiner Hochschultätigkeit die in ihn gesetzten Erwartungen erfüllt hatte, brachte aber keine Änderung am rechtlichen oder wirtschaftlichen Status.

Der Präsident der Stockholmer Chemischen Gesellschaft würdigte 1951 die großen Leistungen mit der Verleihung der „Scheele-Medaille“, die zuvor einmal *Richard Kuhn* erhalten hatte. In Zusammenarbeit mit *H. v. Euler* entstand das Buch „Reduktone und Reduktonate“, das 1957 erschien. Darin dankte *Bernd Eistert* namentlich seinen Darmstädter Mitarbeitern.

Die Ehrung mit der Scheele-Medaille hatte sicherlich große persönliche Wirkung. Denn war die Habilitation der Beginn seiner Tätigkeit an der Hochschule, so wurde die

\*) *Clemens Schöpf*, 1899 – 1970, Chem. Ber. **112**, 1 – XIX (1979).

Scheele-Medaille die Zuerkennung eines hohen Ranges. Damit wuchs die Spannung auf der einen Seite zwischen der Hochschule als dem Ort der Freiheit in der Wahl der Thematik und der Möglichkeit, in freier Entscheidung Mitarbeiter zu finden, und auf der anderen Seite dem beruflichen Arbeitsplatz in der Industrie, wo die Aufgaben auf den Schreibtisch kamen und nach Vorschrift und Terminplan bearbeitet werden mußten.

Als dann 1957 von der Universität Saarbrücken der Ruf auf das Ordinariat für Organische Chemie kam, war es einmal die verdiente Anerkennung für die Leistungen in Forschung und Lehre in den vergangenen 30 Jahren, zum anderen die Befreiung aus dieser großen Spannung.

Dazu *Bernd Eistert*: „Der Abschied von Ludwigshafen fiel meiner Familie und mir recht schwer, aber die Aufgabe lockte. Mein aus Darmstadt vorausgeschickter Assistent *F. Geiss* begrüßte mich auf dem Saarbrücker Bahnhof mit den Worten: ‚Sie haben vorerst nur einen Lehrstuhl, keinen Stuhl!‘. Nun wir bekamen doch alsbald Mittel zur Ausstattung des Instituts, wobei mir die noch verbliebenen französischen Kollegen gut halfen. Im Zuge des Ausbaues der Saarbrücker Universität konnten wir zusammen mit den Kollegen aus der Anorganischen und Biochemie am 11. 4. 1967 den Neubau Chemie einweihen. Somit war es mir möglich, am 1. April 1971 meinem Nachfolger *Hanack* ein modernes Institut übergeben zu können“.

## Die Hochschuljahre in Saarbrücken

Der Aufbau eines neuen Instituts, die Vervollständigung des Kollegenkreises durch neue Berufungen sowie die Ablösung des französischen Studiensystems durch einen Studiengang, der in der Konkurrenz mit denen der anderen deutschen Hochschulen zu bestehen hatte, waren für *Bernd Eistert* eine echte Herausforderung. Dank der Initiativen und rührigen Aktivitäten der mitumgesiedelten Darmstädter Mitarbeiter vollzog sich alles sehr rasch. Die Mannschaft der ersten Stunde erhielt Verstärkung von verschiedenen Universitäten, die der Name *Eistert* anzog, so daß der Verfügungsbau alsbald überfüllt war. Mit dem Mitarbeiterkreis wuchs natürlich auch die Zahl der Publikationen, die sich in erster Linie mit den Problemkreisen Diazoalkane,  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen und Endiole befaßten.

Falls man sich als „Neuer“ bei den „alten Hasen“ des Arbeitskreises nicht genügend über gewisse Eigenarten des Chefs informiert hatte, konnte man einige Überraschungen erleben. *B. Eistert* haßte die Mißhandlung der deutschen Muttersprache, und so widerfuhr dem einen von uns (K. S.) schon am Tage der Vorstellung das erste Mißgeschick. Auf die Frage: „Wo waren Sie zuletzt tätig?“ folgte die Antwort: „Am Organisch-Chemischen Institut der Universität Freiburg“. Bei *Eistert* zeigten sich Anzeichen von Verärgerung: „Am Organisch-Chemischen Institut können Sie nicht gewesen sein, höchstens am Institut für Organische Chemie“. Zaghafter Einwurf: „Aber über dem Haupteingang steht dort in großen Lettern Organisch-Chemisches Institut!“. Darauf *B. Eistert* lautpolternd und jetzt deutlich verärgert: „Junger Freund, übernehmen Sie nicht kritiklos jeden Blödsinn, ein Organisch-Chemisches Institut ist wie eine ‚Reitende Artillerie-Kaserne‘, sowas gibts nicht“. Diese „Feinauslegung“ unserer Muttersprache erfuhren auch die meisten spätestens bei der Abgabe ihrer Diplomarbeit. Stand da etwa „Verbindung A wurde in Verbindung B überführt“, so wurde man mit

kräftigem Rotstift belehrt, daß nur „Verbrecher überführt werden, A aber in B übergeführt wird!“.

Aus der Not der durchlebten Kriegsjahre hatte er für Verschwendung keinen Sinn und bestand immer auf äußerster Sparsamkeit. Das Hausreagens Diazomethan mußte über selbsthergestellten Nitrosomethylharnstoff bereitet werden. Als nun damals das nicht gerade billige *p*-Toluolsulfonsäure-*N*-methyl-*N*-nitrosamid als stabiles Edukt zur Erzeugung von Diazomethan in den Handel kam, wollten sich doch einige Kollegen die lästige Nitrosomethylharnstoffherstellung ersparen. Die Rechnung war jedoch ohne den Chef gemacht, der über soviel Unverstand ernstlich böse wurde. „Vergleichen Sie doch einmal das Molgewicht von Diazomethan mit dem dieses teuren Ausgangsstoffes. In meinem Institut wird nicht mit Kanonen auf Spatzen geschossen!“ Diese Sparsamkeit lernten auch Jungesellen kennen, die um finanzielle Unterstützung bei der Diplom- oder Doktorarbeit baten. „Die jungen Leute haben heute die größten Ansprüche. Zu meiner Studienzeit waren wir schon froh, ein ungeheiztes Zimmer zu besitzen. Wenn es kalt war, mußten wir eben auch im Zimmer den Wintermantel anziehen, zum allgemeinen Aufwärmen trafen wir uns im Breslauer Bahnhof!“. Besser hatten es da Verheiratete mit Kind(ern), denn jungen Familien galt seine uneingeschränkte Sorge.

Diese jungen Chemikerfamilien trugen dafür jedoch bei der Erwartung des ersten Nachwuchses eine „latente Hypothek“, solange das Geschlecht des neuen Erdenbürgers noch nicht feststand. Denn da existierte im Institut das von *Bernd Eistert* durch häufige scherzhafte Hinweise genährte Vorurteil: „In der Familie eines guten Chemikers muß der erste Chemikerjunge ein Mädchen sein“.

Beim allmorgendlichen Rundgang durch die Mitarbeiterlabors hieß es: „Was gibt's denn Neues?“ oder „was machen Sie da Schönes?“. Den größten Wert legte er bei neuen Verbindungen auf möglichst mehrfache Derivatisierung. Wer sich davor drücken und filigrane Interpretationen aus dem „finger-print“-Bereich der IR-Spektren ableiten wollte, der bekam zu hören: „Bleiben Sie mir vom Halse mit dieser Bleigießerei, machen Sie Derivate wie sich's gehört!“.

Mathematische Berechnungen chemischer Probleme steckten damals noch ganz in den Kinderschuhen und besaßen in ihren Anfängen aufgrund vieler unbekannter Faktoren und Unwägbarkeiten noch keinen großen Voraussagewert. Die Skepsis von *B. Eistert* gegenüber diesem Einbruch der Mathematik in die Chemie mag eine von ihm häufig erzählte Episode aus seinem Kontakt mit *E. Hückel* wiedergeben. H.: „Es ist mir gelungen, durch mathematische Berechnung den Ort der elektrophilen Zweitsubstitution bei der Bromierung von Benzol vorauszusagen“. E.: „Das wissen wir ohne Rechnung schon lange, aber was kommt denn nach Ihrer Rechnung heraus?“ H.: „*m*-Dibrombenzol!“ E.: „Nein, das nun gerade nicht, sondern *p*-Dibrombenzol!“ H.: „Ist das tatsächlich ernst?“ E.: „Aber ja, ganz sicher, das ist eine tausendfach erprobte Synthese!“ H.: „Moment, da muß ich die ganze Rechnung nochmals durchgehen“. Nach einiger Zeit: „Ja richtig, ich hab's. Hier bei diesem Parameter brauchen wir nur das Vorzeichen umzukehren, ja, dann kommt tatsächlich die *p*-Stellung heraus! So einfach läßt sich dann eine Voraussage treffen“. E.: „Na, ich weiß nicht, hinterher sind wir alle klüger. Wir verlassen uns lieber auf das Experiment!“.

Er baute jedoch nicht nur auf das Experiment, sondern zitierte bei passender Gelegenheit: „Es gibt nichts Praktischeres als eine gute Theorie!“.

*Bernd Eistert* legte großen Wert darauf, daß ein auftauchendes Problem zunächst einmal nach den Erkenntnissen der Mesomerie- und Tautomerielehre vorab geistig ab-



getastet wurde. Die Voraussetzungen hierfür gab er seinen Schülern in lebendigen Vorlesungen, in denen er die Zusammenhänge zwischen scheinbar völlig voneinander verschiedenen Reaktionen meisterhaft zu beleuchten wußte. Als jedoch im Zuge des Neubaus eine Bausitzung die andere jagte, kam es schon einmal vor, daß er seine Vorlesung vergaß. Wenn er dann vom Vorlesungsassistenten in letzter Minute alarmiert worden war, pflegte er sich durch Umdisposition auf eines seiner Lieblingsthemen zu behelfen und begann mit dem ehrlichen Hinweis: „Meine Damen und Herren, unvorbereitet wie ich mich habe, möchte ich Ihnen heute etwas über (z. B.) Tautomerie und Mesomerie berichten“.

Sein Verhältnis zu seinen Studenten und Mitarbeitern war eigentlich nie das eines Lehrers, dessen Sendungsbewußtsein den jeweiligen Ausbildungsgrad seiner Umgebung deutlich zurechtrückte, sondern mehr das eines väterlichen Freundes. Zu seiner lebenswürdigen Kauzigkeit zählte auch die Eigenart, ernsthaft darauf zu bestehen, daß bei Einnahme einer Tasse Kaffee oder Tee im Kreise seiner Mitarbeiter „das Wasser nicht totgekocht werden durfte, weil ein Verlust der normalerweise im Wasser gelösten Luft und Kohlensäure einen deutlichen Geschmacksverlust ergebe!“.

Eine ganz große Sorge galt immer dem Kontakt seiner Mitarbeiter mit Alkohol, der zu Trinkzwecken im Labor streng verpönt war. Hier war es ihm sogar ein echtes Bedürfnis, den Anfängen zu wehren. Am besten gibt dies die Eröffnung einer kleinen, arbeitskreisinternen Weihnachtsfeier an irgend einem 23. Dezember in den sechziger Jahren wieder. Zur Eröffnung der Feierlichkeit hat jeder der ca. 15 Anwesenden ein 20-ml-Bechergläschen erhalten, dazu kreiste dann eine Flasche Cognac zur individuellen Glasfüllung. Einem Blick des Chefs in die Runde folgte die Frage: „Hat jeder?“. Antwort: „Ja“. Reaktion: „Herr Dr. H., dann sperren Sie die Flasche wieder ein für's nächste Mal, wir wollen ja schließlich hier kein Gelage feiern!“.

## Schlußwort

Von *Bernd Eistert* als Familienvater soll angesichts einer Familie mit 5 Kindern, dazu deren 5 Ehegefährten und 13 Enkelkindern nur gesagt werden: So wie er in seiner Jugend seine Lebensentscheidungen selbst getroffen hatte, die Wahl der Freunde, des Berufs und seiner Frau, gewährte er seinen Kindern freie Entfaltung.

In seiner Wertskala hatte Freiheit einen hohen Rang. Allerdings meinte er, daß die Freiheit des einzelnen dort begrenzt wird, wo die Freiheit des anderen beginnt. Der Satz: „Frei ist der, der das tun kann, was ihm seine Einsicht rät“, genügte ihm nicht, weil das zu Willkür und Egoismus führen kann. Ihm ging es um die Freiheit zu mitschuldiger Verantwortung. Ihm ging es um die Freiheit zu mitschuldiger Verantwortung.

Als Chemiker war ihm von der Physik her das Kausalitätsprinzip geläufig. So war für ihn die Tatsache, daß es unsere Welt gibt, Grund zu der Folgerung, daß es einen Schöpfer geben kann. Dazu kannte er von der Biologie die Vorstellung von der Finalität, dem Ausgerichtetsein der lebenden Welt auf ein Ziel hin. Das ist für das Einzelwesen die Erhaltung des Lebens und seine Weitergabe, und für die Gesamtheit der belebten Natur die Entwicklung zu höherer Leistung und Komplexität. Er kannte den Satz des Kulturphilosophen *Romano Guardini*: „Vielleicht hat der Schöpfer seiner Schöpfung ein Entwicklungsprogramm mitgegeben, daß eines Tages der Mensch auf den Gedanken kommen würde: Existiert Gott?“.

Für *Bernd Eistert* gehörte zur Wirklichkeit einmal das experimentell Wiederholbare, zum anderen das geschichtlich Gewordene, und schließlich das vom Menschen Erdachte, weil es das Ergebnis der Leistung seines Gehirns darstellt, mit dem der Mensch an der Spitze der lebendigen Welt steht. Denn er handelt nicht nur aus einem Erbprogramm und einem Lernprogramm, sondern kann vorausdenken und sich etwas Neues einfallen lassen.

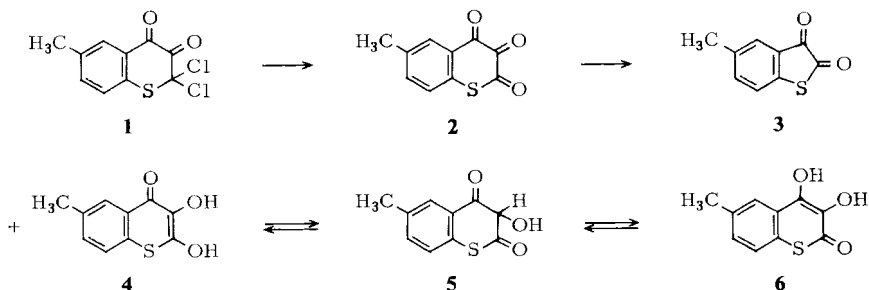
*Bernd Eistert* hat mit seiner Begabung und Begeisterung für die Chemie große Erfolge errungen. Dazu kam seine Beharrlichkeit und sein Fleiß. Mitbeteiligt ist seine Frau, die ihn vor vielen Sorgen und Spannungen bewahrte, und die ihm die Atmosphäre der Geborgenheit schuf, in der er seinem großen Anliegen dienen konnte: jungen Menschen Anleitung zum wissenschaftlichen Arbeiten zu geben. Als Angehöriger des Jahrgangs 1902 hatte er im 1. Weltkrieg noch nicht, und im 2. nicht mehr Soldat werden müssen. Krieg und Grausamkeit mitzerleben waren ihm bedrückend. Er hat nie gezögert, öffentlich für Menschlichkeit und die Rechte seiner Mitmenschen einzutreten. Er war offen zum Gespräch, verständnisvoll, aktiv im Raten und Helfen.

Ihm gebührt unsere Anerkennung und unser Dank.

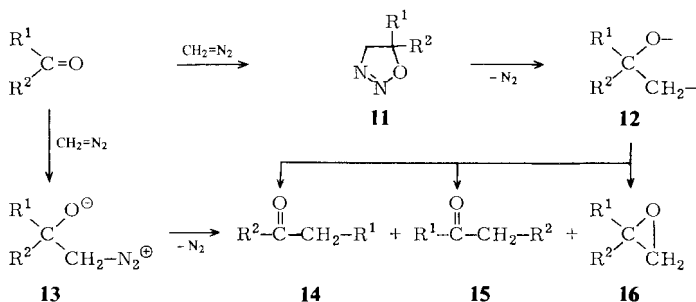
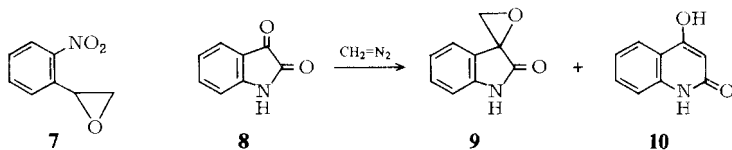
### Das wissenschaftliche Werk

Will man das wissenschaftliche Werk *Bernd Eisterts* würdigen, so tut man gut daran, vorab den Nachruf auf *Fritz Arndt*<sup>5)</sup>, seinen akademischen Lehrer zu studieren. Beider Namen sind untrennbar in der weltbekannten *Arndt-Eistert*-Synthese, einer Reaktionsfolge zur Homologisierung von Carbonsäuren, miteinander verbunden. Symbolhaft stehen sie auch für eine lebenslange persönliche Freundschaft und eine erfolgreiche wissenschaftliche Zusammenarbeit. Aus dem Lehrer/Schüler-Verhältnis der Breslauer Jahre, aus dem *Bernd Eistert* ungewöhnlich viele und fruchtbare Impulse erhielt, hat er sich zu Beginn der dreißiger Jahre gelöst, freilich ohne die gewachsenen Bindungen aufzugeben. Etwa 20 Publikationen legen Zeugnis gemeinsamer Arbeiten und Überlegungen ab.

In seiner Doktorarbeit [8] hat sich *Bernd Eistert* mit der Hydrolyse von 2,2-Dichlor-6-methylthiochromonol (**1**) befaßt; sie führt, ohne daß man das Triketon **2** isolieren konnte, zum ringverengten Diketon **3** sowie einem System isomerer Acireduktone (**4** bzw. **6**), die durch das  $\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ -diketon **5** miteinander verbunden sind. Spätere Untersuchungen über Endiole, Tautomeriefragen an  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen sowie die Redoxdisproportionierung vicinaler Triketone, die auch die Umwandlung von **2** erklären, haben ihre Wurzeln sicherlich in diesen Experimenten.



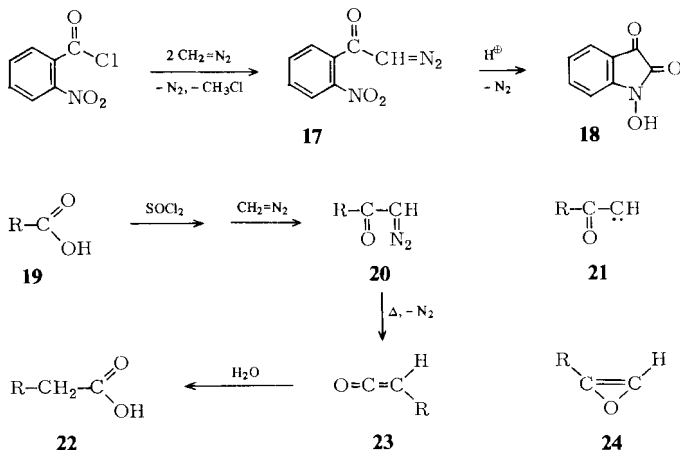
Man geht auch nicht fehl in der Annahme, daß die späteren *Eistertschen* Experimentalarbeiten über die Reaktivität von Carbonylverbindungen mit Diazoalkanen sehr stark durch die frühe Berührung mit dem seinerzeit noch weitgehend unerforschten Diazomethan im Arbeitskreis von *Fritz Arndt* stimuliert wurden; er tritt als dessen Koautor in allen wesentlichen Publikationen auf diesem Gebiet auf. So wurden die Vorstellungen *Schlotterbecks*<sup>6)</sup> über die Umwandlung von Aldehyden in Methylketone mit Diazomethan dahingehend korrigiert, daß auch Oxirane gebildet werden können. Modellhaft steht hierfür die Bildung von „Nitraldin“ (**7**) aus *o*-Nitrobenzaldehyd und Diazomethan [5,6,9,30]. Auch aus der Reaktion von Isatin (**8**) mit Diazomethan resultiert ein Oxiran (**9**), wenn auch die Homologisierung zum Carbostyryl **10** bei weitem überwiegt [9,30].



Gleichzeitig wurde ein allgemeines Reaktionsschema für Diazomethanreaktionen von Aldehyden und Ketonen aufgestellt, das auch für Aldehyde die CO-Gruppen eindeutig als Reaktionszentrum ausweist. Während in einem ersten Formulierungsvorschlag [6] noch ein „Dihydro-furodiazol“ (**11**)<sup>7)</sup> als Primärprodukt vorgesehen ist, das dann Stickstoff zu einem „labilen System“ (**12**) verliert, von dem die drei grundsätzlichen Reaktionswege ausgehen (Bildung von **14**, **15** und **16**), wird das heterocyclische Intermediat **11** später von *Bernd Eistert* nicht mehr ernsthaft in Erwägung gezogen [11, 30]. In seinen Überlegungen spielt das Diazoniumbetain **13** die Zwischenstufenrolle, von dem die Produktbildung ausgeht.

Neben Aldehyden und Ketonen standen Carbonsäurechloride als Reaktionspartner für Diazomethan im Brennpunkt des *Arndtschen* Arbeitskreises. Aus Arbeiten von *M. Nierenstein*<sup>8)</sup> und *H. Staudinger*<sup>9)</sup> galt als gesichert, daß Carbonsäurechloride mit Diazomethan unter  $\text{N}_2$ -Abspaltung zu  $\alpha$ -Chlorketonen reagieren. Insofern bot die Umsetzung von *o*-Nitrobenzoylchlorid mit zwei Mol des gleichen Reagenzes völlig neue Perspektiven, da sie unter Erhaltung des Diazostickstoffs ablief [4, 7, 13, 30]. Die Konstitution des Produktes wird zunächst vorsichtig und „nicht endgültig“ [4] als die einer aliphatischen Diazoverbindung (**17**) angegeben. In seinem autobiographischen Fragment<sup>5)</sup> schreibt *F. Arndt* hierzu: „*Eistert* übernahm es, das Produkt aus Nitrobenzoylchlorid dadurch als Diazoketon zu erweisen, daß es die sog. *Wolffsche* Umlage-

rung gab, die mit katalytischen Mengen von Silberoxyd in die homologe Carbonsäure oder ein Derivat derselben übergeht“. Mit der säurekatalysierten Zersetzung von **17** zum *N*-Hydroxyisatin [**4**] wurde gleichzeitig der synthetische Wert der  $\alpha$ -Diazoketone erkannt.



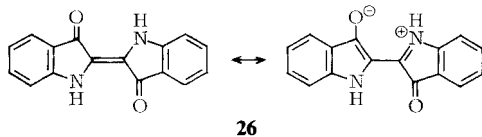
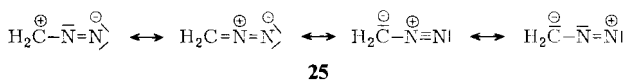
Die Kombination der mittlerweile als allgemeingültig erkannten Diazomethan-Acylierung mit Carbonsäurechloriden<sup>10)</sup> sowie der *Wolff*-Umlagerung<sup>11)</sup> der dabei gebildeten  $\alpha$ -Diazoketone (**20**  $\rightarrow$  **23**  $\rightarrow$  **22**) unter thermischen Bedingungen ging schließlich unter dem Namen „*Arndt-Eistert*-Synthese“ in die Literatur ein [12, 19, 31, 154, 157]. Sie stellt eine allgemeine Methode zur Homologisierung von Carbonsäuren dar (**19**  $\rightarrow$  **22**) und unterliegt kaum konstitutionellen Einschränkungen. Daß bei der Thermolyse der  $\alpha$ -Diazoketone Carbene (**21**) als Intermediate entstehen, wird richtig erkannt und formuliert; von den isomeren Oxirenen (**24**) wird allerdings – im Gegensatz zu unserer heutigen Vorstellung – noch vermutet, daß sie durchaus beständig seien [12].

*Bernd Eistert* ist während seiner Ludwigshafener Industrietätigkeit durch Beteiligung an zahlreichen Patenten überwiegend auf dem Farbstoffsektor hervorgetreten [150–168], hat aber darüber hinaus noch genügend Zeit und Muße gefunden, seine bahnbrechenden Monographien über „Tautomerie und Mesomerie“ (1938) sowie „Chemismus und Konstitution“ (1948) zu verfassen. Er hat hiermit modernen theoretischen Vorstellungen den Weg mitbereitet, die es gestatten, Moleküleigenschaften und Reaktionsabläufe zu verstehen und auch vorherzusagen. Begonnen hat diese Entwicklung mit der *Arndtschen* Vorstellung vom Zwischenzustand<sup>5)</sup>, für den beide gemeinsam den Begriff der Mesomerie in das deutsche Schrifttum einführt [21]. Die Mesomerielehre besagt, daß zur Beschreibung einer Verbindung mit Mehrfachbindungen nicht nur ein einziges Formelbild ausreicht; vielmehr liegt die wirkliche Elektronenverteilung zwischen den durch Grenzformeln gekennzeichneten Extremen. Als Voraussetzung für die Aufstellung von Grenzformeln gilt, daß die räumliche Reihenfolge aller aneinander gebundenen Atome gleich bleiben muß und sämtliche an den „Elektronenverschiebungen“ beteiligten Atome in einer Ebene liegen können [27, 29].

Aus der Perspektive des Jahres 1939 sieht *Bernd Eistert* die historische Entwicklung der neuen Lehre so [29]:

„Die Mesomerievorstellung in ihrer heutigen Form wurde etwa seit dem Jahre 1923 aus chemisch-experimentellen Tatsachen gefolgert und entwickelt. Ihren ersten Ausdruck fand sie wohl in Arbeiten von *F. Arndt* und Mitarb., von *W. Madelung* sowie von *C. K. Ingold* und seiner Schule. Neuerdings hat die theoretische Physik – es sind vor allem *L. Pauling* und *E. Hückel* zu nennen – zumeist ohne Kenntnis der chemischen Arbeiten Vorstellungen quantenmechanischer Art entwickelt, deren grundsätzliche Übereinstimmung mit der chemischen Mesomerielehre alsbald von beiden Seiten bestätigt wurde und die zu einer weitgehenden Verständigung zwischen diesen beiden Disziplinen geführt haben“<sup>[12]</sup>.

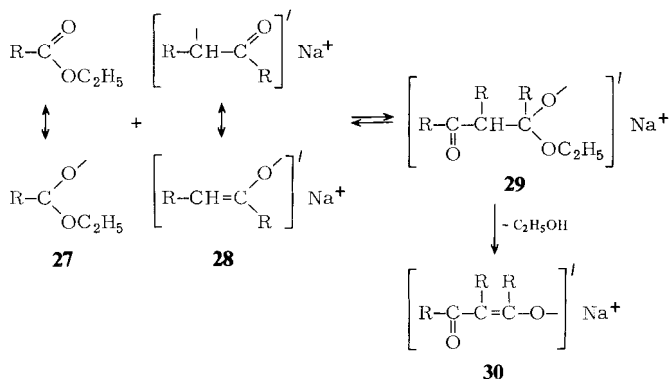
Zahlreiche Doppelbindungen enthaltende Stoffklassen werden als Modelle für die Erklärung und Demonstration der Leistungsfähigkeit der Mesomerielehre herangezogen; Diazomethan (**25**) gehört natürlich auch hierzu [25, 30]. Pyrone [15], Chinodimethane [22], Carbonsäureamide [25], die Anionen von Carbonsäuren [29],  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen [29] und Nitroalkanen [27], Kationen wie etwa vinyloge Amidiniumionen werden ebenso untersucht wie der Indigo (**26**), dessen Mesomeriefrage eine eigene Publikation gewidmet ist [28].



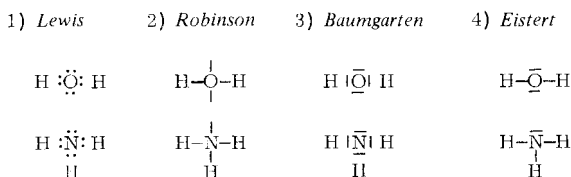
Die Bildung von Dehydracetsäure aus Acetessigester [20] sowie die gleichzeitige Beschäftigung mit der Mesomerielehre veranlaßten *Arndt* und *Eistert* zur Revision der bisher üblichen Auffassung über den Ablauf der *Claisen*-Kondensation [21, 24]<sup>[13]</sup>. Ester- und Methylenkomponente bzw. deren Anion (**27** und **28**) werden als „Mesomerieysteme“ erkannt, die im Sinne von Elektrophil und Nucleophil miteinander zur Zwischenverbindung **29** abreagieren. Die Autoren beschreiben dies sehr eindrucksvoll wie folgt: „Der erste Schritt der *Claisen*-Kondensation besteht nun darin, daß sich das unverbundene Elektronenpaar in der Formel des Methylenkomponenten-Anions „hineinsetzt“ in die Oktettlücke des Carbonyl-C-Atoms der Ester-Komponente in ihrer elektromeren Form, wobei das anionische Produkt entsteht“. Die Reversibilität dieses Reaktionsschrittes wird erkannt, ebenso daß die abschließende Alkoholabspaltung, die zum Enolat **30** führt, irreversibel ist und als treibende Kraft der Gesamtreaktion zu gelten hat. Für die Aldolkondensation sowie die *Knoevenagel*- und die *Perkin*-Synthese werden entsprechende einleitende Reaktionsschritte formuliert. Heute sind solche Vorstellungen Allgemeingut in den organisch-chemischen Lehrbüchern.

Es ist sicher kein reiner Zufall, daß *B. Eistert* im Anschluß an die zuvor abgehandelten mechanistischen Überlegungen eine neue, übersichtliche Formelschreibweise proklamiert (bei der Darlegung des Reaktionsablaufes der *Claisen*-Kondensation bevorzu-

gen die Autoren noch die *Robinsonsche* Schreibweise) [23]. Diese stellt letztlich eine Kombination der Vorstellungen von *Robinson* und *Baumgarten* dar, wobei letzterer sich nur durch die Symbolik der „Elektronenpaarschreibweise“ von *Lewis* unterscheidet. *Eisterts* Vorschlag besitzt den Vorzug, daß er grundsätzlich zwischen bindenden und „einsamen“ Elektronenpaaren differenziert.



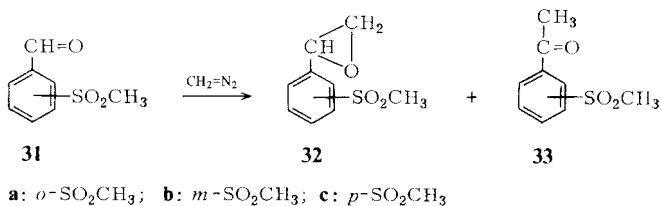
#### Formelschreibweisen



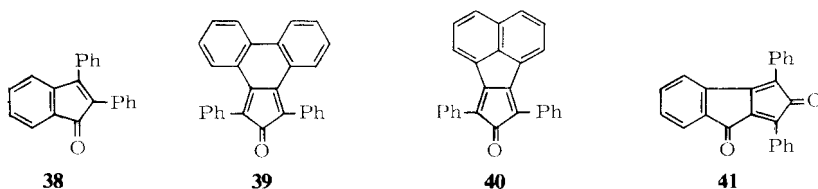
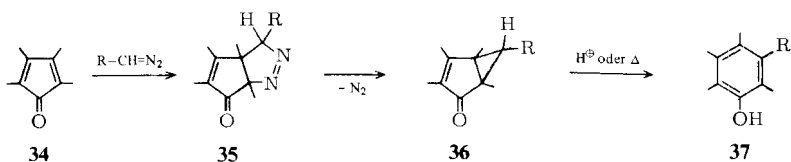
Den Jahren enger Kooperation mit *F. Arndt* folgen zahlreiche Experimentalarbeiten *B. Eisterts* aus den Laboratorien in Heidelberg, Darmstadt und Saarbrücken aus den Problemkreisen „Umsetzungen von Carbonylverbindungen mit Diazoalkanen“, „Tautomerie und Reaktivität von  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen“ sowie „Endiole, Acireduktone und vicinale Polycarbonylverbindungen“. Auch in dieser Zeit wird der Gedankenaustausch mit *Arndt* gepflegt, wenn auch kaum noch gemeinsame Publikationen zustande kommen.

Anknüpfend an die alten Breslauer Arbeiten [5, 6, 9] über die Umsetzung von *o*-Nitrobenzaldehyd mit Diazomethan werden die Einflüsse von Akzeptorsubstituenten ( $\text{SOCH}_3$ ,  $\text{SO}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{CF}_3$ ) in der *o*-, *m*- und *p*-Stellung aromatischer Aldehyde auf deren Reaktivität gegenüber Diazoalkanen studiert [92, 111, 123, 141] und überwiegend auf induktive Effekte zurückgeführt. Allerdings konnten so übersichtliche Produktverhältnisse wie im Falle der drei isomeren Nitrobenzaldehyde [5 sowie Lit.<sup>14)</sup>] lediglich bei den Methansulfonylbenzaldehyden **31a–c** noch einmal verifiziert werden [92].

*o*-Methansulfonylbenzaldehyd (**31a**) liefert mit Diazomethan als Epoxid **32a**, *m*-Methansulfonylbenzaldehyd (**31b**) das Acetophenonderivat **33b** und *p*-Methansulfonylbenzaldehyd (**31c**) schließlich ein Isomerengemisch aus **32c** und **33c**.



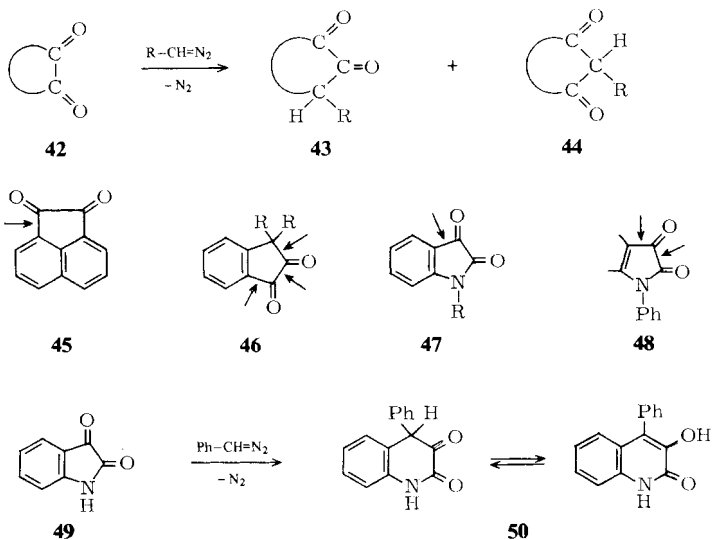
Das Verhalten  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Ketone gegenüber Diazoverbindungen wurde an aryl- und heteroarylsubstituierten aber auch an ringkondensierten Cyclopentadienonen sehr eingehend studiert [97, 103, 104, 105, 110, 121, 129, 136, 139]. Die Edukte wurden durch basische Kondensation von  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen vorzugsweise mit Dibenzylketon synthetisiert. Eine Schlüsselrolle spielt das Tetracyclon [97]; aber auch das Indenon **38**, das Phencyclon **39**, das Acecyclon **40** und das Indanocyclon **41** werden untersucht. Neben der Bildung von Epoxiden beobachtet man i. a. regiospezifische [3 + 2]-Cycloaddition der Diazoalkane an die C/C-Doppelbindung der Cyclopentadienone **34** zu  $\Delta^1$ -Pyrazolinen (**35**), die durch thermische Stickstoffabspaltung in die Bicyclo[3.1.0]hexenone **36** übergeführt werden können.



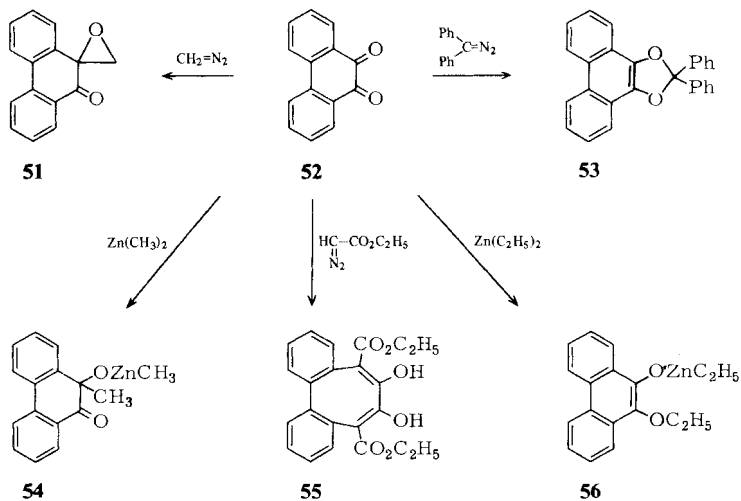
Letztere isomerisieren entweder unter dem Einfluß recht hoher Temperaturen oder aber bei Säurekatalyse zu Phenolen. Hiermit war ein präparativ wertvoller Weg für die Überführung von Cyclopentadienonen in Polyarylphenole gefunden.

Der Fragestellung, ob und inwieweit cyclische  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen (**42**) sich mit Diazoalkanen unter Erhaltung der  $\alpha$ -Dioxogruppierung zu **43** homologisieren lassen oder ob die formale Einschlebung des Diazokohlenstoffs zwischen den beiden CO-Gruppen unter Bildung von  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen (**44**) erfolgt, ging *Bernd Eistert* an einer Reihe fünfgliedriger Systeme nach [78, 80, 83, 84, 85, 117, 118, 132, 144, 145]. Während etwa Acenaphthenchinon (**45**) [79, 84] und *N*-substituierte Isatine (**47**) [83, 85, 118] ausschließlich Homologisierung gemäß **43** eingehen, werden von 3,3-disubstituierten Indan-1,2-dionen (**46**) [117, 132] und Pyrrolin-2,3-dionen (**48**) [144, 145] die beiden denkbaren Reaktionswege (Bildung von **43** und **44**) wahrgenommen<sup>15)</sup>.

Als Kuriosität am Rande sei die Synthese des Naturstoffs Viridicatin (**50**) aus Isatin (**49**) und Diazophenylmethan erwähnt [83]; er war zuvor aus *Penicillium viridicatum* isoliert worden<sup>16)</sup>.



Vicinale Triketone wurden ebenfalls in diese Untersuchungen einbezogen [67, 116, 128, 135]. Homologisierung wird bereitwillig allerdings nur von Indan-1,2,3-trion eingegangen, wobei 2-Hydroxy-1,4-naphthochinone entstehen [67].



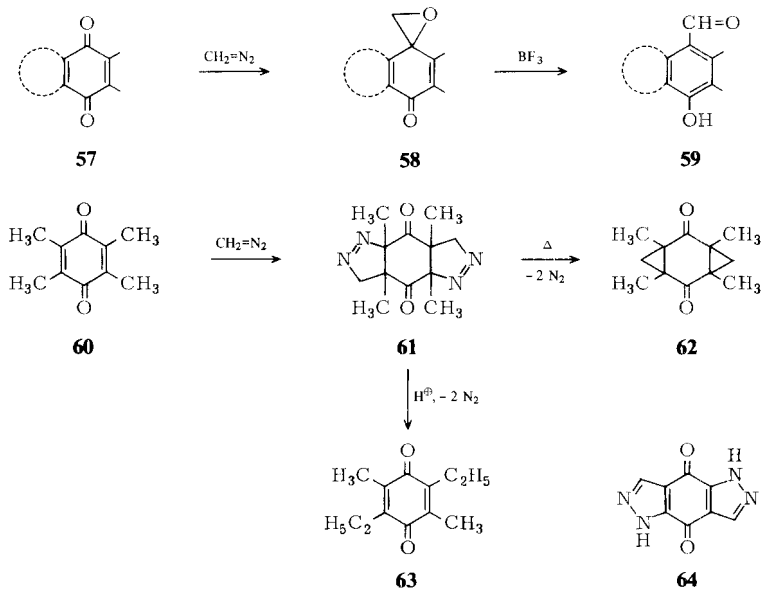
Sechsgliedrige  $\alpha$ -Diketone mit *o*-chinoidem Charakter gehen mit Diazoalkanen bevorzugt Carbonylreaktionen ein, wie die Bildung von Mono- und Bisoxiranen oder von Methylenethern [62, 77, 106, 107, 108]. So reagiert Phenanthrenchinon (**52**) mit Diazomethan zum Oxiran **51** und mit



Diazodiphenylmethan zum Methylenether **53** [62, 106]. Ein Übergang in das Dibenzocyclooctatetraensystem (**55**) wurde in der Umsetzung von **52** mit Diazoessigester in Gegenwart von Aluminiumchlorid aufgefunden [106].

Eine gewisse Parallele zur Reaktion von **52** mit Diazoalkanen fand *B. Eistert* bei der Umsetzung des gleichen *o*-Chinons mit Dimethyl- und Diethylzink, die Primärprodukte der Konstitution **54** bzw. **56** liefert [108]. Die Verbindungen **51** und **54** sowie **53** und **56** besitzen vergleichbare Strukturelemente im reaktiven Molekülteil.

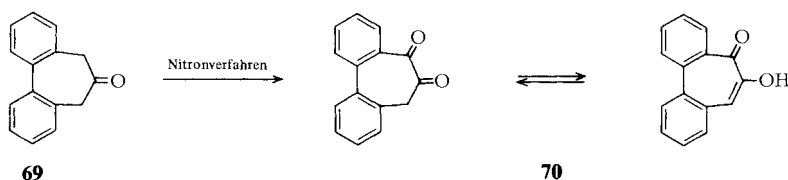
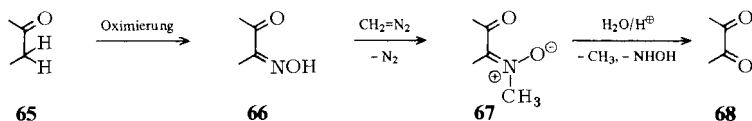
Einen breiten Raum in den *Eistertschen* Untersuchungen über Diazoalkanreaktionen mit Carbonylverbindungen nehmen *p*-Chinone (**57**) ein. In Abhängigkeit von deren Substitutionsmuster wird die CO-Gruppe oder die C/C-Doppelbindung angegriffen, so daß Oxirane (**58**) bzw. Pyrazoline (z. B. **61**) entstehen [64, 65, 78, 119, 126, 131, 133, 134, 137, 140]. Die Oxirane beanspruchen zusätzliches Interesse, da sie sich unter Bortrifluorid-Katalyse zu aromatischen Aldehyden mit *p*-ständiger OH-Gruppe (**59**) isomerisieren lassen [78].



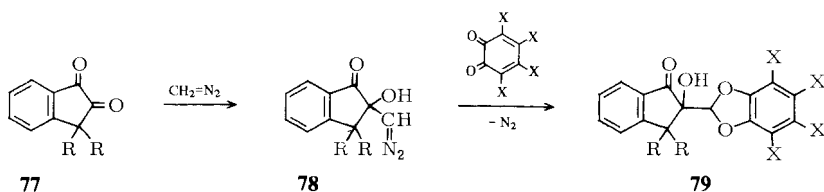
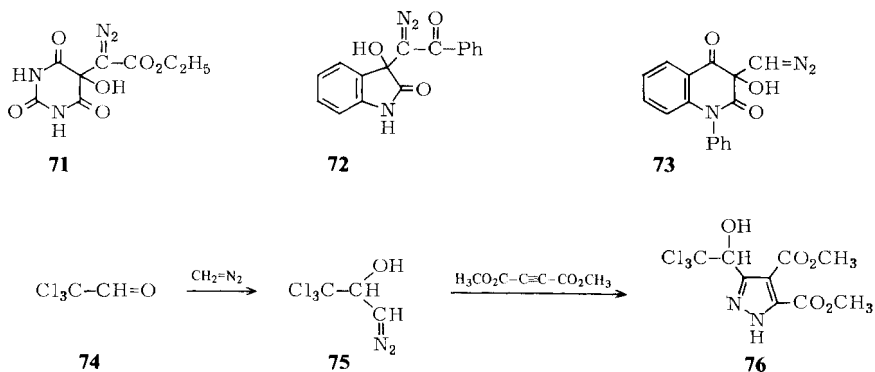
Eine interessante Folgereaktion geht auch von Pyrazolinen aus, etwa dem aus Durochinon (**60**) und Diazomethan zugänglichen Bisaddukt **61**. Dessen thermische Zersetzung verläuft zwar „normal“ zum Biscyclopropan **62**, seine säurekatalysierte Stickstoffspaltung führt aber zur Bildung von 2,5-Diethyl-3,6-dimethyl-*p*-benzoquinon (**63**). Letztlich läßt sich also der Diazoalkankohlenstoff in Alkylreste von *p*-Chinonen im Sinne einer Kettenverlängerung einbauen [119].

Schließlich wurden in diesem Zusammenhang auch einige Widersprüche hinsichtlich der Konstitution des Diazomethan-Adduktes an *p*-Benzoquinon aufgeklärt. *Bernd Eistert* konnte die Vorstellungen von *Pechmanns*<sup>17)</sup> dahingehend revidieren, daß diesem nicht die Bispyrazolinformel gemäß **61** (H statt  $\text{CH}_3$ ) zukommt, sondern daß es sich um das durch Dehydrierung hieraus gebildete Bispyrazol **64** handelt.

„Nitronverfahren“ nannte *Bernd Eistert* die Reaktionsfolge **65** → **66** → **67** → **68**, die es gestattet,  $\alpha$ -Methylenketone in  $\alpha$ -Diketone umzuwandeln [93, 94, 96, 130]. Entscheidend ist die Methylierung der Oxime zu Nitronen (**66** → **67**) mit Hilfe von Diazomethan; letztere lassen sich – im Gegensatz zu den Oximen – schon unter recht milden Bedingungen hydrolysieren<sup>18)</sup>.



Die Synthese von Indandionen, Cyclopentendionen, *N*-Methylisatin und Thionaphthenchinon auf diesem Wege zeugen von der Leistungsfähigkeit der Methode [93]. Im Falle der Umwandlung des Ketons **69** in Dibenzotropolon (**70**) übertrifft sie die klassische Selendioxid-Oxidation<sup>19)</sup> bei weitem [94, 96].



R = H, CH<sub>3</sub>, Br, OCH<sub>3</sub>; X = Halogen

Ungewollt stieß *Eistert* 1962 auf die aldolartige Addition von Diazomethylverbindungen an aktivierte CO-Gruppen, als optimale Reaktionsbedingungen für die Umsetzung eines Cyclopentendions mit Diazoessigester herausgefunden werden sollten [80]. Eine entsprechende Beobachtung von *Biltz* und *Kramer*<sup>20)</sup>, die dem Produkt aus Alloxan und Diazoessigester die Konstitution **71** zuschrieben, war bis zu diesem Zeitpunkt unbeachtet geblieben. In der Folgezeit wurde diese Reaktion von *Bernd Eistert* verallgemeinert, wobei vor allem die unter Ringerweiterung verlaufenden thermischen und säurekatalysierten Zersetzungsreaktionen zahlreiche carbo- und heterocyclische Ringsysteme zugänglich machten [80, 85, 112, 114, 122, 123, 127, 132].

Aus der Vielzahl der synthetisierten Diazoaldole sei die Verbindung **72** beispielhaft hervorgehoben, die durch basenkatalysierte Addition von Diazoacetophenon an die reaktivere 3-ständige CO-Gruppe von Isatin entsteht [112], sowie das Diazoaldol **73**, mit dem erstmals auch die Fähigkeit des Diazomethans zur 1,2-Addition an Carbonylverbindungen bewiesen wird [122]. Chloral (**74**) bildet ebenfalls ein Aldoladdukt mit Diazomethan (**75**), das zwar nicht isoliert, aber immerhin mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester als Pyrazol (**76**) abgefangen werden konnte [123]. Mit ähnlicher Technik ließen sich auch Addukte vom Typ **78** nachweisen, die bei der Umsetzung von Diazomethan mit Indan-1,2-dionen (**77**) entstanden. Sie reagierten mit Tetrahalogen-*o*-chinonen unter Bildung der Benzodioxole **79** [127].

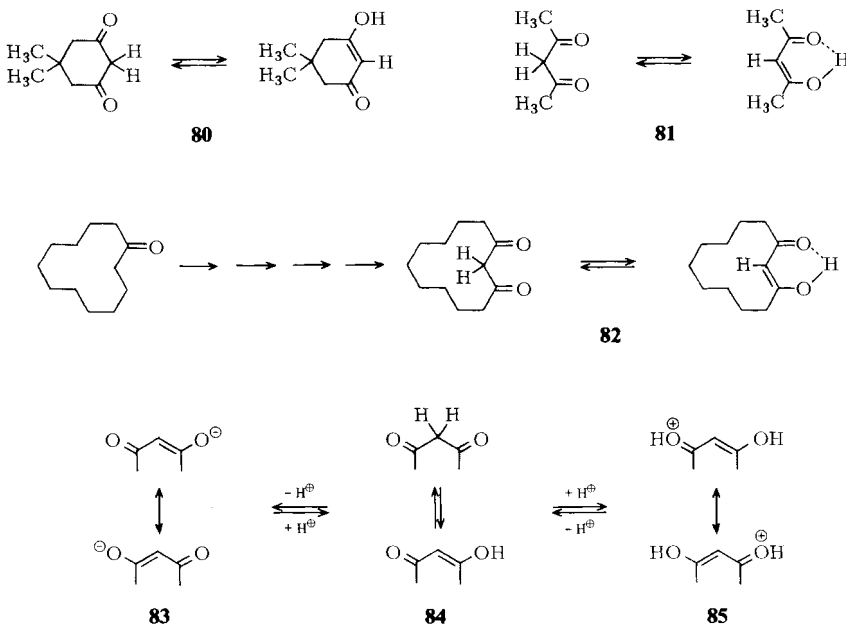
Nach einigen Studien über acidifizierende Substituenten [32], Protonenbeweglichkeit [33] und speziellen Tautomeriefragen etwa von Carbonamiden [25] und Acireduktionen [16] begann *Bernd Eistert* im Heidelberger Labor sich intensiv mit den Eigenschaften von  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen zu beschäftigen. Arbeiten, die sich mehr mit Tautomeriefragen sowie dem amphoteren Charakter der  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen befassen [42, 43, 45, 46, 47, 49, 50, 69, 72, 95, 102], stehen solche mit mehr präparativem Hintergrund gegenüber, in denen vor allem Kondensationsreaktionen abgehandelt sind [70, 74, 75, 76, 82, 90, 98, 113, 138, 142].

Einer Studie über die Konstitution und die Struktur der bei der Umsetzung von Benzoylacetone mit Diazomethan entstehenden isomeren Enolether [46] folgen fundamentale Erkenntnisse über Keto-Enol-Gleichgewichte „*trans*-fixierter“  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen. Durch Bromtitration und UV-optische Messungen wird nachgewiesen, daß cyclische  $\beta$ -Diketone wie z. B. Dimedon (**80**) in OH-Gruppen enthaltenden Lösungsmitteln vollständig enolisiert sind, in von OH-Gruppen freien Solventien dagegen mehr oder weniger weitgehend in der Diketonform vorliegen [47]. „*trans*-Fixierte“  $\beta$ -Diketone verhalten sich demnach bezüglich des Lösungsmiteleinflusses auf das Keto-Enol-Gleichgewicht gerade umgekehrt wie ihre „*cis*-fixierten“ Analoga, etwa Acetylacetone (**81**) [47].

Man erkennt unschwer, daß cyclische, also „*trans*-fixierte“  $\beta$ -Diketone dann in der Lage sein sollten, Enole mit *cis*-Anordnung – bezogen auf die C/C-Doppelbindung – der beiden sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen zu bilden, wenn die Ringgröße dies erlaubt. *Bernd Eistert* hat nie verschwiegen, daß er sich die Synthese solcher Systeme als Abschluß seiner  $\beta$ -Diketonarbeiten vorstellte. Sein Wunsch wurde Realität: eine mehrstufige Synthese, die von entsprechenden Cycloalkanonen ausgeht, machte schließlich die Reihe vom Cyclooctan- bis zum Cyclododecan-1,3-dion lückenlos zugänglich [95, 103]. Von Cyclodecan- und Cycloundecan-1,3-dion ließen sich zwar Me-

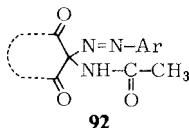
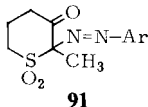
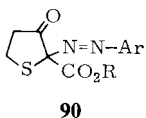
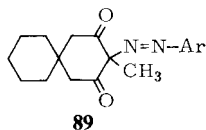
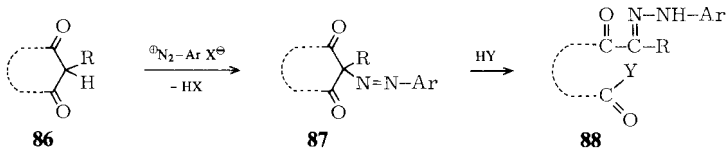
tallkomplexe entsprechender *cis*-Enole herstellen, aber erst beim Cyclododecan-1,3-dion war es möglich, das freie Enol nachzuweisen (System **82**) (72% in Hexan, 92% beim ebenfalls „*cis*-fixierten“ Acetylaceton) [103].

Geradezu als Lehrbeispiel für die Definition der Begriffe Tautomerie und Mesomerie darf man die Systeme Keton-Enol/Enolation (**84**  $\rightleftharpoons$  **83**) einerseits und Keton-Enol/Enoloxoniumion (**84**  $\rightleftharpoons$  **85**) andererseits ansehen; deren Gleichgewichtslage ist pH-abhängig und wurde UV-optisch untersucht [49, 50]. *Bernd Eistert* hat denn auch nicht gezögert, mit dieser Problematik in Vorlesungen die Begriffe Tautomerie und Mesomerie zu verdeutlichen.

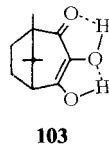
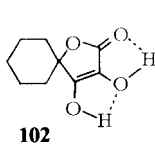
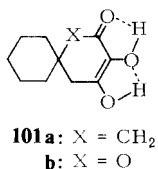
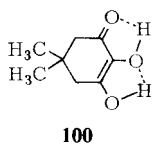
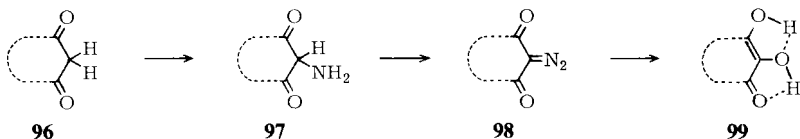
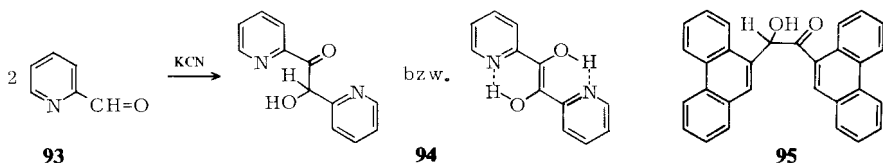


Die Chemie der  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen ist weitgehend geprägt durch elektrophile Substitutionsreaktionen am  $\alpha$ -Kohlenstoff; hierzu zählt auch die Kupplung mit Aryldiazoniumsalzen, die Arylhydrazone liefert.  $\alpha$ -Monosubstituierte  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen (**86**) gehen die gleiche Primärreaktion mit Diazoniumsalzen ein, d. h. sie kuppeln zu Azoverbindungen (**87**). Diese sind normalerweise nicht beständig und gehen unter Einbau protischer Nucleophile Ringöffnung zu Arylhydrazonen (**88**) ein. Als *Japp-Klingemann*-Spaltung ist diese Reaktion literaturbekannt<sup>21)</sup>.

Im Arbeitskreis *Bernd Eisterts* wurden zahlreiche primäre Azokupplungsprodukte, auch von  $\beta$ -Oxosulfonen, isoliert, so etwa die Verbindungen **89**–**92**, und der nachträglichen Spaltung unterworfen [86, 87, 88, 89]. Hierbei hat sich gezeigt, daß das an der Spaltung beteiligte protische Nucleophil grundsätzlich die reaktivste CO-Gruppe angreift, so daß sich im Falle ungleicher Acylsubstituenten Voraussagen über die Richtung der Spaltung machen lassen. Überraschend war die Beobachtung, daß der Kupplungsschritt generell reversibel ist. Diese als „Azoenkupplung“ bezeichnete Reaktion wurde an Verbindung **89** studiert [88].



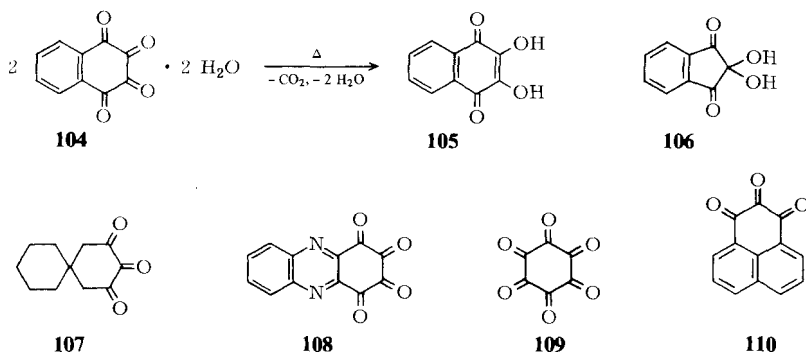
Mit der Problematik der Endiolstabilisierung durch eine benachbarte CO-Gruppe kam *B. Eistert* erstmals während seiner Dissertation in Berührung [2, 8]. Schöpferische eigene Initiativen scheinen aber vor allem dem Forschungsaufenthalt bei *H. von Euler* in Stockholm zu entspringen, wo er sich an Arbeiten über das Trioseredukton beteiligte [44], die er später sehr erfolgreich weiterführte [55, 61, 66]. Eine Schlüsselstellung bei der Behandlung der Frage, inwieweit die zu  $\alpha$ -Hydroxyketonen tautomeren Endiole durch intramolekulare Wasserstoffbrücken stabilisiert werden, kam dem durch Benzoinreaktion von Pyridin-2-aldehyd hergestellten  $\alpha$ -Pyridoin (**94**) zu [48, 51, 52, 53, 54, 58]. Topochemische Umsetzungen von  $\alpha$ -Pyridoin mit Arylisocyanaten und Acylchloriden zu Bisestern belegen für dieses eindeutig die Endiolstruktur im kristallisierten Zustand [53, 58]; seine *Weidenhagen*-Spaltung<sup>22)</sup> mit Diazoniumsalzen wird eingehend studiert [54]. Auch für das durch „Misch-Acyloin-Reaktion“ von Phenylglyoxal und **93** erhaltene Produkt wird Endiolstruktur abgeleitet [60]. Dem aus Phenanthren-9-aldehyd zugänglichen Phenanthroin kommt hingegen die Hydroxyketonformel **95** zu [68].



Für die durch doppelte Fünfringchelate stabilisierten Acireduktone vom Typ **99** wurde eine Synthese entwickelt, die von entsprechenden  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen (**96**) ausgeht. Nitrierung, Nitrosierung oder Azokupplung, gefolgt von katalytischer Hydrierung, liefert die  $\alpha$ -Aminoderivate **97**, die anschließend zu den  $\alpha$ -Diazo- $\beta$ -dicarbonylverbindungen **98** diazotiert werden. Deren saure, kupferkatalysierte Zersetzung führt zu den Acireduktionen **99**, die meist über Metallkomplexe isoliert wurden. Solche Reaktionsfolgen haben sich für das Dimedonderivat **100**, die Spirocyclen **101a** und **b**, den Spirotetronsäureabkömmling **102** sowie den Bicyclus **103** bewährt [63, 71, 82, 98].

Als Redoxdisproportionierung cyclischer, vicinaler Polycarbonylverbindungen (zumindest von Tricarbonylverbindungen) bezeichnet *Bernd Eistert* deren beim Erhitzen in Wasser stattfindende Reaktion zu Acireduktionen gleicher Ringgröße, ringverengten  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen und Kohlendioxid [71]. Gemeinsam mit *F. Arndt* wurde diese Reaktion erstmals bei der Hydrolyse von **1** beobachtet, die Anlaß zur Bildung des  $\alpha$ -Diketons **3** sowie des  $\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ -diketons **5** bzw. seiner tautomeren Acireduktone **4** und **6** gab [8].

Als Modellbeispiel einer Redoxdisproportionierung sei die Thermolyse von 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-1,2,3,4-tetraon-dihydrat (**104**) angeführt: Sie ergibt 2,3-Dihydroxy-naphthochinon-(1,4) (**105**), Ninhydrin (**106**) und Kohlendioxid [71].



Entsprechende Redoxreaktionen wurden für das Spirotriketone **107** [71], das Phenazinderivat **108** [81], Trichinoyl (**109** als Octahydrat) [71] und das Dihydrophenalen-trion **110** [109] aufgefunden.

In der Rückschau auf *Bernd Eisterts* Leben und Werk erkennt man unschwer den prägenden Einfluß seines Lehrers *Arndt* auf den jungen Wissenschaftler in den späten zwanziger Jahren. Mit diesem ist er untrennbar auch nach außen in der *Arndt-Eistert*-Synthese verbunden. In den dreißiger Jahren, während der Ludwigshafener Industrietätigkeit, hat sich das Lehrer-Schüler-Verhältnis entschieden zu dem ebenbürtigen Partner entwickelt. *Eisterts* Verdienst ist es zweifellos, die Mesomerielehre in dieser Zeit entscheidend geprägt und mit durchschlagendem Erfolg populär gemacht zu haben. Unvergessen werden seine experimentellen Arbeiten über die Reaktivität von Carbonylverbindungen mit Diazoalkanen bleiben sowie seine grundlegenden Erkenntnisse

über Chemie und Tautomerie von  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen und Endiolen. Theorie und Experiment hat er meisterhaft verknüpft. *Bernd Eisterts* Arbeiten haben tiefe Spuren in der organischen Chemie unserer Zeit hinterlassen.

*M. Regitz, H. Heydt, K. Schank und W. Franke*

Kaiserslautern, Saarbrücken und Darmstadt,  
im September 1979

### Schriftenverzeichnis

- 1925 [1] *F. Arndt* und *B. E.*, Über 2,6-Diphenyl-cumalin, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**, 2318 (1925).
- 1927 [2] *B. E.*, Untersuchungen in der Thiochromonreihe, Dissertation, Univ. Breslau 1927.  
[3] *F. Arndt* und *B. E.*, Umlagerung phenylierter Azodicarbonamide in Benzotriazine, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**, 2598 (1927).  
[4] *F. Arndt, B. E.* und *W. Partale*, Diazo-methan und *o*-Nitroverbindungen, II: *N*-Oxyisatin aus *o*-Nitrobenzoylchlorid, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**, 1364 (1927).
- 1928 [5] *F. Arndt, B. E.* und *W. Partale*, Synthesen mit Diazomethan, III: Über *o*-Nitrophenyl-äthylenoxyd und die aus ihm zugänglichen Stoffe, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **61**, 1107 (1928).  
[6] *F. Arndt* und *B. E.*, Synthesen mit Diazo-methan, IV: Über die Reaktion zwischen Aldehyden und Diazo-methan, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **61**, 1118 (1928).  
[7] *F. Arndt, B. E.* und *J. Amende*, Nachträge zu den „Synthesen mit Diazomethan“, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **61**, 1949 (1928).
- 1929 [8] *F. Arndt* und *B. E.*, Über Thiochromon-diole, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **62**, 36 (1929).  
[9] *F. Arndt, B. E.* und *W. Ender*, Synthesen mit Diazo-methan, VI: Über die Reaktion von Ketonen und Aldehyden mit Diazomethan, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **62**, 44 (1929).
- 1930 [10] *P. Pfeiffer* und *B. E.*, Ersatz von Brom durch Chlor in organischen Halogeniden, J. Prakt. Chem. N. F. **124**, 168 (1930).
- 1935 [11] *F. Arndt* und *B. E.*, Zur Elektronen-Theorie organisch-chemischer Reaktionen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **68**, 193 (1935).  
[12] *F. Arndt* und *B. E.*, Ein Verfahren zur Überführung von Carbonsäuren in ihre höheren Homologen bzw. deren Derivate, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **68**, 200 (1935).  
[13] *B. E.*, Die Bildung und Zersetzung der Diazo-Ketone und der sogenannten Diazoanhydride vom Standpunkt der Elektronen-Theorie, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **68**, 208 (1935).  
[14] *H. Krzikalla* und *B. E.*, Untersuchungen über Zusammenhänge zwischen der Konstitution und der Substantivität baumwoll-affiner „Naphthole“, J. Prakt. Chem. N. F. **143**, 50 (1935).  
[15] *F. Arndt* und *B. E.*, Über den „Resonanz“- und „Zwischenstufen“-Begriff bei organischen Substanzen mit mehrfachen Bindungen und die Elektronenformeln, Z. Phys. Chem. (Leipzig), Teil B **31**, 125 (1935).  
[16] *F. Arndt* und *B. E.*, Zur Tautomerie des Systems Thioumarin-diol-Thiochromondiol und der Ascorbinsäure, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **68**, 1572 (1935).
- 1936 [17] *B. E.*, Neuere Anschauungen über Körper mit mehrfachen Bindungen, Angew. Chem. **49**, 33 (1936).  
[18] *B. E.*, Zur Synthese der 3-Oxy-naphthyl-(2)-essigsäure und der Acylcarbinole, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **69**, 1074 (1936).  
[19] *F. Arndt* und *B. E.*, Bemerkungen zu unserem Verfahren zur Überführung von Carbonsäuren in ihre Homologen und zu Arbeiten von Preobraschenski und Mitarbeitern, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **69**, 1805 (1936).

- [20] *F. Arndt, B. E., H. Scholz* und *E. Aron*, Zur Synthese der Dehydracetsäure aus Acetessigester, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **69**, 2373 (1936).
- [21] *F. Arndt* und *B. E.*, Über den Chemismus der Claisen-Kondensation, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **69**, 2381 (1936).
- [22] *B. E.*, Zur Frage der sogenannten „Valenz-Tautomerie“ bei ungesättigten Systemen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **69**, 2393 (1936).
- 1938** [23] *B. E.*, Zur Schreibweise chemischer Formeln und Reaktionsabläufe, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **71**, 237 (1938).
- [24] *F. Arndt* und *B. E.*, Zum Chemismus der Synthese des Acetessigesters, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **71**, 1547 (1938).
- [25] *F. Arndt* und *B. E.*, Über die Tautomerie und Mesomerie der Carbonamid-Gruppe und deren Beziehungen zur Lichtabsorption sowie über *o*- und *p*-Oxy-azo-Verbindungen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **71**, 2040 (1938).
- [26] *B. E.*, Tautomerie und Mesomerie, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1938.
- 1939** [27] *F. Arndt* und *B. E.*, Über die konstitutionellen Voraussetzungen der Mesomerie. Stereo-merie und Mesomerie (Mit einer Bemerkung von *K. A. Jensen*), Ber. Dtsch. Chem. Ges. **72**, 202 (1939).
- [28] *B. E.*, Zur Mesomerie des Indigos, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **72**, 860 (1939).
- [29] *B. E.*, Über den Mesomeriebegriff in der organischen Chemie, Angew. Chem. **52**, 353 (1939).
- 1941** [30] *B. E.*, Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, 10: Synthesen mit Diazomethan, 1. Teil, Angew. Chem. **54**, 99 (1941).
- [31] *B. E.*, Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, 10: Synthesen mit Diazomethan, 2. Teil, Angew. Chem. **54**, 124 (1941).
- [32] *B. E.*, Über den Einfluß acidifizierender Substituenten auf Chromophorsysteme, Z. Elektrochem. **47**, 35 (1941).
- [33] *F. Arndt* und *B. E.*, Über Protonenbeweglichkeit und ihre Beeinflussung durch Substituenten, insbesondere durch Carbonyl- und Sulfonylgruppen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **74**, 423 (1941).
- 1942** [34] *B. E.*, Konstitution und Farbe, Habilitationsschrift, Univ. Heidelberg 1942.
- [35] *B. E.*, Über die Konstitution und Formulierung der dimeren Verbindungen der Elemente der 3. Gruppe des periodischen Systems, Z. Phys. Chem. (Leipzig), Teil B **52**, 202 (1942).
- 1944** [36] *B. E.*, Über Zusammenhänge zwischen der „Substantivität“ und der Konstitution baumwoll-affiner Verbindungen II, Liebigs Ann. Chem. **556**, 91 (1944).
- 1947** [37] *B. E.*, Über chinoide Derivate des 2,3-[2',3'-Naphtho]-furans, Chem. Ber. **80**, 47 (1947).
- 1949** [38] *B. E.*, Über eine Modifikation der Synthese von  $\alpha$ -Diazoketonen, Angew. Chem. **61**, 185 (1949).
- [39] *B. E.*, Chemismus und Konstitution, Band I, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1949.
- 1950** [40] *B. E.*, Beiträge zum Redukton-Problem, Ark. Kemi **2**, 129 (1950).
- [41] *B. E.*, Säuren, Basen und Neutralisierung, Chem.-Ztg. **74**, 241 (1950).
- 1951** [42] *B. E., F. Weygand* und *E. Csendes*, Die „Modifikationen“ des Dibenzoylmethans und seiner Enoläther (Ein Beitrag zur Frage „Isomerie“ oder „Polymorphie“), Chem. Ber. **84**, 745 (1951).
- [43] *B. E., F. Arndt, L. Loewe* und *E. Ayça*, Zur Kenntnis der Enolformen von  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen und der Katalyse von Diazomethan-Methylierungen, Chem. Ber. **84**, 156 (1951).
- 1952** [44] *B. E.* und *H. Hasselquist*, Über die Umsetzungsprodukte des Triose-Reduktions mit Anilin, Ark. Kemi **4**, 233 (1952).
- [45] *B. E., F. Weygand* und *E. Csendes*, Zur „Polymorphie“ der Chalkone (Nachtrag zur Arbeit: Die „Modifikationen“ des Dibenzoylmethans und seiner Enoläther), Chem. Ber. **85**, 165 (1952).
- 1953** [46] *B. E.* und *E. Merkel*, Die Enolmethyläther des Benzoylacetons, Chem. Ber. **86**, 895 (1953).



- 1954 [47] *B. E.* und *W. Reiss*, Über Keto-Enol-Gleichgewichte „*trans*-fixierter“  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen, *Chem. Ber.* **87**, 92 (1954).  
[48] *B. E.*, Aus der Chemie der Endiole und verwandter Verbindungen, *Angew. Chem.* **66**, 160 (1954).  
[49] *B. E.* und *W. Reiss*, Die Enol-Enolat-Gleichgewichte und die Enol-Methyläther einiger „*trans*-fixierter“  $\beta$ -Diketone, *Chem. Ber.* **87**, 108 (1954).  
[50] *B. E.*, *E. Merkel* und *W. Reiss*, Halochromie und Basizität enolisierbarer  $\beta$ -Diketone, *Chem. Ber.* **87**, 1513 (1954).
- 1955 [51] *B. E.*, Sur la tautomérie des combinaisons  $\alpha$ -hydroxy-carbonylée's avec les énediols, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1955**, 288.  
[52] *B. E.*, Neue Versuche mit Enolen und Endiolen, *Angew. Chem.* **67**, 309 (1955).  
[53] *B. E.* und *H. Munder*, Über die Endiol-Struktur des  $\alpha$ -Pyridoins, *Chem. Ber.* **88**, 215 (1955).  
[54] *B. E.* und *H. Munder*, Die Umsetzungen von Diazoniumsalzen mit  $\alpha$ -Pyridoin, *Chem. Ber.* **88**, 227 (1955).  
[55] *B. E.*, *F. Arnemann* und *F. Haupter*, Versuche mit Triose-Redukton, *Chem. Ber.* **88**, 939 (1955).
- 1957 [56] *H. v. Euler* und *B. E.*, *Chemie und Biochemie der Reduktone und Reduktonate*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1957.
- 1958 [57] *B. E.* und *G. Bock*, Herstellung reiner kristallisierter Rhodizonsäure, *Angew. Chem.* **70**, 595 (1958).  
[58] *B. E.* und *W. Schade*, Weitere Versuche mit  $\alpha$ -Pyridoin und  $\alpha$ -Pyridil, *Chem. Ber.* **91**, 1404 (1958).  
[59] *B. E.* und *W. Schade*, Über das Diazoketon „*Azi*- $\alpha$ -pyridil“, *Chem. Ber.* **91**, 1411 (1958).  
[60] *B. E.* und *H. Munder*, Synthese des 1-Benzoyl-2- $\alpha$ -pyridyl-äthendiols, eines neuen stabilen Endiols, *Chem. Ber.* **91**, 1415 (1958).  
[61] *B. E.* und *F. Haupter*, Zur Isomerie zwischen Hydroxy-brenztraubenaldehyd und Trioseredukton, *Chem. Ber.* **91**, 2703 (1958).  
[62] *B. E.*, *G. Fink* und *R. Wollheim*, Reaktionen von  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen und Chinonen mit Diazoalkanen, I: Die Konstitution der aus Phenanthrenchinon bzw. Benzil und Diazomethan entstehenden Produkte und ihre Umlagerung zu Aldehyden, *Chem. Ber.* **91**, 2710 (1958).
- 1959 [63] *B. E.*, *H. Elias*, *E. Kosch* und *R. Wollheim*, Synthese und einige Umsetzungen des 2-Hydroxy-dimedons, *Chem. Ber.* **92**, 130 (1959).  
[64] *B. E.* und *G. Bock*, Einige Umsetzungen des Tetrahydroxy-*p*-benzochinons, *Chem. Ber.* **92**, 1239 (1959).  
[65] *B. E.* und *G. Bock*, Reaktionen von  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen und Chinonen mit Diazoalkanen, II: Die Umsetzung einiger substituierter *p*-Benzochinone mit Diazomethan zu *p*-Epoxy-methyl-cyclohexadienonen, *Chem. Ber.* **92**, 1247 (1959).  
[66] *B. E.* und *F. Haupter*, Synthese von Methoxy- und Äthoxy-malondialdehyd (Trioseredukton-2-methyl- bzw. -2-äthyläther), *Chem. Ber.* **92**, 1921 (1959).  
[67] *B. E.* und *R. Müller*, Reaktionen von  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen und Chinonen mit Diazoalkanen, III: Hydroxy-naphthochinone aus Triketo-indan und Diazoalkanen (1. Mitteil. über Umsetzungen von vic. Tricarbonylverbindungen mit aliphatischen Diazoverbindungen), *Chem. Ber.* **92**, 2071 (1959).  
[68] *B. E.*, *H. Schneider* und *R. Wollheim*, Über das vermeintliche und das wahre 9,9'-Phenanthroin, *Chem. Ber.* **92**, 2061 (1959).  
[69] *B. E.* und *F. Geiss*, Spektroskopische Studien an „*trans*-fixierten“  $\beta$ -Diketonen und an cyclischen Malonsäure-estern, *Tetrahedron* **7**, 1 (1959).
- 1960 [70] *B. E.* und *F. Haupter*, Cyclische Dianilsalze von Malondialdehyden, *Chem. Ber.* **93**, 264 (1960).  
[71] *B. E.*, *G. Bock*, *E. Kosch* und *F. Spalink*, Die Redoxdisproportionierung von vic. Polycarbonylverbindungen, *Chem. Ber.* **93**, 1451 (1960).
- 1961 [72] *B. E.* und *F. Geiss*, Versuche mit „Melldrums Säure“ und anderen cyclischen Estern (Acylalen) von Malonsäuren, *Chem. Ber.* **94**, 929 (1961).  
[73] *F. Arndt*, *B. E.*, *R. Gompper* und *W. Walter*, Über die Reaktion tautomerer oder potentiell tautomerer Substanzen mit Diazoalkanen, insbesondere Diazomethan, *Chem. Ber.* **94**, 2125 (1961).

- [74] *B. E. und R. Wessendorf*, Eine Methode zur Identifizierung von aus unsymmetrischen  $\beta$ -Diketonen und Hydrazinderivaten erhältlichen Pyrazolderivaten, *Chem. Ber.* **94**, 2590 (1961).
- [75] *B. E., W. Reiss und H. Wurzler*, Versuche mit  $\alpha$ -Benzoyl-Ketonen, *Liebigs Ann. Chem.* **650**, 133 (1961).
- [76] *B. E. und H. Wurzler*, Über „Imine“ von  $\alpha$ -Benzoyl-Ketonen, *Liebigs Ann. Chem.* **650**, 157 (1961).
- 1962 [77] *B. E. und G. Fink*, Reaktionen von  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen und Chinonen mit Diazoalkanen, IV: Einige Versuche mit Phenanthrolinchinonen, *Chem. Ber.* **95**, 2395 (1962).
- [78] *B. E., H. Fink und A. Müller*, Reaktionen von  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen und Chinonen mit Diazoalkanen, V: Umsetzungen substituierter *p*-Benzo- und -Naphthochinone mit Diazomethan, *Chem. Ber.* **95**, 2403 (1962).
- [79] *B. E. und A. Schönberg*, Ringerweiterung von Acenaphthenchinon mit Diazoalkanen, *Chem. Ber.* **95**, 2416 (1962).
- [80] *B. E. und E.-A. Hackmann*, Umsetzungen von Diazoessigester und Diazoacetophenon mit Di- und Triphenylcyclopentendionen (6. Mitteil. über Reaktionen von  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen und Chinonen mit Diazoalkanen), *Liebigs Ann. Chem.* **657**, 120 (1962).
- [81] *B. E., H. Fink und H.-K. Werner*, Phenazin-Derivate aus Rhodizonsäure, *Liebigs Ann. Chem.* **657**, 131 (1962).
- [82] *B. E., D. Greiber und I. Caspari*, Über das „Homocampherchinon“ und einige seiner Derivate, *Liebigs Ann. Chem.* **659**, 64 (1962).
- [83] *B. E. und H. Selzer*, Eine einfache Synthese des Viridicins, *Z. Naturforsch., Teil B* **17**, 202 (1962).
- 1963 [84] *B. E. und H. Selzer*, Ringerweiterung von Acenaphthenchinon mit Diazoalkanen unter Abfangen der Produkte als Enolate bzw. Zinkchelat (7. Mitteil. über Reaktionen von  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen und Chinonen mit Diazoalkanen), *Chem. Ber.* **96**, 314 (1963).
- [85] *B. E. und H. Selzer*, Umsetzungen einiger Diazoalkane mit Isatin, *N*-Methylisatin, Cumarandion und Thionaphthenchinon (8. Mitteil. über Reaktionen von  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen und Chinonen mit Diazoalkanen), *Chem. Ber.* **96**, 1234 (1963).
- [86] *B. E. und M. Regitz*, Japp-Klingemann-Spaltungen, I: Spaltung der Kupplungsprodukte von *p*-Nitrobenzol-diazoniumchlorid mit Carbonsäureestern von Tetrahydrothiopyranon-(3) und Thiophanon-(3), *Liebigs Ann. Chem.* **666**, 97 (1963).
- [87] *B. E. und M. Regitz*, Herstellung von Arylhydrazonen von  $\alpha$ -Ketosulfonen aus  $\alpha$ -Arylazo- $\alpha$ -alkyl- $\beta$ -ketosulfonen (2. Mitteil. über Japp-Klingemann-Spaltungen), *Chem. Ber.* **96**, 2290 (1963).
- [88] *B. E. und K. Schank*, Azo-Entkupplung und Japp-Klingemann-Spaltung bei 2-Arylazo-2-methyl-cyclohexan-dionen-(1,3) (3. Mitteil. über Japp-Klingemann-Spaltungen), *Chem. Ber.* **96**, 2304 (1963).
- [89] *M. Regitz und B. E.*, Über die Bildung von 1,2,4-Triazolderivaten aus  $\alpha$ -Acetamino- $\beta$ -dicarbonylverbindungen durch Japp-Klingemann-Spaltung mit Diazoniumsalzen (4. Mitteil. über Japp-Klingemann-Spaltungen), *Chem. Ber.* **96**, 3120 (1963).
- [90] *B. E., F. Haupter und K. Schank*, Synthesen und Eigenschaften des Cycloheptandions-(1,3), *Liebigs Ann. Chem.* **665**, 55 (1963).
- [91] *F. Arndt, B. E. und W. Walter*, Zur Frage der physiologischen, insbesondere carcinogenen Wirksamkeit der zur Diazoalkan-Herstellung benutzten Alkylnitrosamide, *Naturwissenschaften* **50**, 379 (1963).
- 1964 [92] *B. E., W. Schade und H. Selzer*, Umsetzungen schwefelhaltiger Benzaldehyde mit Diazomethan (1. Mitteil. über Umsetzungen substituierter Aldehyde mit Diazoalkanen), *Chem. Ber.* **97**, 1470 (1964).
- [93] *B. E., R. Müller, H. Selzer und E.-A. Hackmann*, Über die Umsetzung von  $\alpha$ -Oximino-carbonylverbindungen mit Diazomethan (1. Mitteil. über Alkylierungen von  $\alpha$ -Oximino-carbonylverbindungen), *Chem. Ber.* **97**, 2469 (1964).
- [94] *B. E. und H. Minas*, Neue Synthese des Dibenztopolons, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 1361.
- [95] *B. E. und K. Schank*, Synthese und einige Eigenschaften von höheren Cycloalkan-1,3-dionen, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 429.

- [96] *B. E.* und *H. Minas*, Neue Synthesen und Eigenschaften des Dibenzotropolons und anderer Dibenzocycloheptatriene (2. Mitteil. über Alkylierung von  $\alpha$ -Oximino-carbonylverbindungen), *Chem. Ber.* **97**, 2479 (1964).
- [97] *B. E.* und *A. Langbein*, Über die Umsetzung von Tetraphenyl-cyclopentadienon mit Diazomethan (1. Mitteil. über Umsetzungen von Cyclopentadienonen mit Diazoalkanen), *Liebigs Ann. Chem.* **678**, 78 (1964).
- 1965** [98] *B. E.* und *G. Heck*, Versuche mit Derivaten des Tetrahydropyrandions-(2,4), *Liebigs Ann. Chem.* **681**, 123 (1965).
- [99] *K. Schank* und *B. E.*, Notiz über die bequeme Herstellung von Cycloundecanon, *Chem. Ber.* **98**, 650 (1965).
- [100] *M. Regitz*, *H. Schwall*, *G. Heck*, *B. E.* und *G. Bock*, Struktur und Reaktionen des Hydrindantins und einiger seiner Derivate, *Liebigs Ann. Chem.* **690**, 125 (1965).
- [101] *H. J. Neu* und *B. E.*, Über die toxischen Effekte bei der Einwirkung einer Nitrosoverbindung auf das Auge und den Gesamtorganismus, *Klin. Monatsbl. Augenheilk.* **147**, 254 (1965).
- 1966** [102] *K. Schank* und *B. E.*, Cycloalkandione-(1,3) mit mehr als 7 Ring-C-Atomen (unter Mitarbeit von *J. H. Felzmann*), *Chem. Ber.* **99**, 1414 (1966).
- 1967** [103] *B. E.* und *M. A. El-Chahawi*, Ringerweiterung von Fluorenonen zu Phenanthrol-äthern (2. Mitteil. über Umsetzungen von Cyclopentadienonen mit Diazoalkanen), *Monatsh. Chem.* **98**, 941 (1967).
- [104] *B. E.*, *G. Fink* und *M. A. El-Chahawi*, 2,5-Diphenyl-3,4-di[pyridyl-(2)]-cyclopentadienon und seine Umsetzung mit Diazoalkanen (3. Mitteil. über Umsetzungen von Cyclopentadienonen mit Diazoalkanen), *Liebigs Ann. Chem.* **703**, 104 (1967).
- [105] *B. E.* und *W. Mennicke*, Umsetzungen von Cyclopentadienonen mit Diazoalkanen, IV: Umsetzungen von 2,3-Diphenyl-indenon-(1) mit aliphatischen Diazoverbindungen und Folgereaktionen, *Chem. Ber.* **100**, 3495 (1967).
- 1968** [106] *B. E.*, *R. Wollheim*, *G. Fink*, *H. Minas* und *L. Klein*, Weitere Umsetzungen von Phenanthrenchinon mit aliphatischen Diazoverbindungen (11. Mitteil. über Reaktionen von  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen und Chinonen mit Diazoalkanen), *Chem. Ber.* **101**, 84 (1968).
- [107] *B. E.* und *L. Klein*, Umsetzungen von Chlornaphthochinonen-(1,2) mit aliphatischen Diazoverbindungen (12. Mitteil. über Reaktionen von  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen und Chinonen mit Diazoalkanen), *Chem. Ber.* **101**, 391 (1968).
- [108] *B. E.* und *L. Klein*, Das verschiedene Verhalten einiger *o*-Chinone und des Benzils gegen Dimethyl- und Diäthylzink; Analogie zum Verhalten gegen Diazomethan und -äthan, *Chem. Ber.* **101**, 900 (1968).
- [109] *B. E.*, *W. Eifler* und *H. Göth*, Versuche in der Reihe des 3-Hydroxy-1-oxo-phenalens und des 1,2,3-Trioxo-2,3-dihydro-phenalens, *Chem. Ber.* **101**, 2162 (1968).
- [110] *B. E.*, *R. Müller* und *A. J. Thommen*, Umsetzungen von Cyclopentadienonen mit Diazoalkanen, V: Versuche mit 2,3,4,5-Tetraphenyl-cyclopentadienon und anellierten Cyclopentadienonen, *Chem. Ber.* **101**, 3138 (1968).
- [111] *B. E.*, *W. Schade* und *N. Mecke*, Umsetzungen von *o*- und *m*-Trifluormethylbenzaldehyd mit Diazomethan und -äthan (2. Mitteil. über Umsetzungen substituierter Aldehyde mit Diazoalkanen), *Liebigs Ann. Chem.* **717**, 80 (1968).
- [112] *B. E.* und *G. Borggreffe*, Aldol-artige Additionsprodukte aus Isatinen und  $\alpha$ -Diazocarbonyl-Verbindungen (11. Mitteil. über Reaktionen von  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen und Chinonen mit Diazoalkanen), *Liebigs Ann. Chem.* **718**, 142 (1968).
- 1969** [113] *B. E.*, *G. Kilpper* und *J. Göring*, Über die Umsetzung von Cycloalkandionen-(1,3) mit Hydrazinen, I, *Chem. Ber.* **102**, 1379 (1969).
- [114] *B. E.* und *P. Donath*, Zur Kenntnis der aldolartigen Additionsprodukte von  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen an Alloxane (2. Mitteil. über Umsetzungen substituierter Aldehyde mit Diazoalkanen), *Chem. Ber.* **102**, 1725 (1969).
- [115] *H. Schwall*, *V. Schmidt* und *B. E.*, Thermolyse sechsgliedriger 2-Diazo-1,3-diketone in Pyridin und in Anilin, *Chem. Ber.* **102**, 1731 (1969).
- [116] *B. E.*, *W. Eifler* und *O. Ganster*, Umsetzungen von 1,2,3-Trioxo-2,3-dihydro-phenalens mit aliphatischen Diazoverbindungen (3. Mitteil. über Umsetzungen von vic. Tricarbonylverbindungen mit aliphatischen Diazoverbindungen), *Chem. Ber.* **102**, 1988 (1969).

- [117] *B. E., R. Müller, I. Mussler und H. Selzer*, Reaktionen von  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen und Chinonen mit Diazoalkanen, XII: Ringerweiterung von 1,1-Dimethyl-indandion-(2,3), *Chem. Ber.* **102**, 2429 (1969).
- [118] *B. E., G. Borggreffe und H. Selzer*, Synthesen von *N*-Hydroxy-carbostyrylen (13. Mitteil. über Reaktionen von  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen und Chinonen mit Diazoalkanen), *Liebigs Ann. Chem.* **725**, 37 (1969).
- [119] *B. E., H. Fink, J. Riedinger, H.-G. Hahn und H. Dürr*, Reaktionen von  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen und Chinonen mit Diazoalkanen, XIV: Versuche mit Alkyl- und Phenyl-benzochinonen, *Chem. Ber.* **102**, 3111 (1969).
- [120] *B. E. und O. Ganster* gemeinsam mit *W. Ried*, Verbesserte Darstellung von 1,2,3-Trioxo-2,3-dihydro-phenalen, *Liebigs Ann. Chem.* **723**, 198 (1969).
- 1970** [121] *B. E. und M. A. El-Chahawi*, Umsetzungen von Cyclopentadienonen mit Diazoalkanen, VI: Versuche mit „Indanocyclon“, *Chem. Ber.* **103**, 173 (1970).
- [122] *B. E. und P. Donath*, Notiz über aldolartige Additionsprodukte aus Diazoalkanen und Carbonylverbindungen (4. Mitteil. über Umsetzungen von vic. Tricarbonylverbindungen mit aliphatischen Diazoverbindungen), *Chem. Ber.* **103**, 993 (1970).
- [123] *B. E. und H. Juraszyk*, Umsetzungen substituierter Aldehyde mit Diazoalkanen, III: Notiz über den Nachweis des aus Chloral und Diazomethan entstehenden  $\alpha$ -Hydroxydiazookans durch Umsetzen mit Acetyldicarbonsäureester, *Chem. Ber.* **103**, 2707 (1970).
- [124] *B. E., W. Kurze und G. W. Müller*, Darstellung und Umsetzungen von Pyridyl-(3)- und Pyridyl-(4)-diazomethan, *Liebigs Ann. Chem.* **732**, 1 (1970).
- [125] *B. E. und E. Endres*, Umsetzungen von Phenyl-pyridyl-(2)-glyoxalen mit Hydrazinen, *Liebigs Ann. Chem.* **734**, 56 (1970).
- [126] *B. E., H. Fink, K. Pfleger und G. Küffner*, Umsetzungen von Chinonen und  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen mit Diazoalkanen, XVI: Versuche mit 2,6-Dimethoxy- und 2,3,5,6-Tetrahalogen-benzochinonen, *Liebigs Ann. Chem.* **735**, 145 (1970).
- 1971** [127] *B. E. und O. Ganster*, Umsetzungen von Chinonen und  $\alpha$ -Diketonen mit Diazoalkanen, XVII: Abfangen intermediärer 1:1-Additionsprodukte aus Diazomethan und Isatinen bzw. Indandionen-(1,2), *Chem. Ber.* **104**, 78 (1971).
- [128] *B. E. und J. Grammel*, Umsetzungen von vic. Tricarbonylverbindungen mit aliphatischen Diazoverbindungen, V: Umsetzungen offenkettiger Diaryltriketone, *Chem. Ber.* **104**, 1942 (1971).
- [129] *B. E. und A. J. Thommen*, Umsetzungen von Cyclopentadienonen mit Diazoalkanen, VII: Versuche mit 2-Oxo-4,5-diphenyl-cyclopentadien-dicarbonsäure-(1,3)-dimethylester, *Chem. Ber.* **104**, 3048 (1971).
- [130] *B. E. und H. K. Witzmann*, Alkylierung von  $\alpha$ -Oximino-carbonyl-Verbindungen, III: Versuche mit isomeren 3,3-Diphenyl-indandion-monoximen, *Liebigs Ann. Chem.* **744**, 105 (1971).
- [131] *B. E., H. Fink, T. Schulz und J. Riedinger*, Umsetzungen von Chinonen und  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen mit Diazoalkanen, XVIII: Weitere Versuche mit Naphthochinon-(1,4) und dessen Halogen-, Alkyl- und Phenyl-Derivaten, *Liebigs Ann. Chem.* **750**, 1 (1971).
- 1972** [132] *B. E., I. Mussler, K. H. Witzmann und O. Ganster*, Reaktionen von Diazoalkanen mit  $\alpha$ -Diketonen und Chinonen, XIX: Versuche mit 3,3-Diphenyl-indandion-(1,2), *Chem. Ber.* **105**, 234 (1972).
- [133] *B. E., K. Pfleger und P. Donath*, Reaktionen von Diazoalkanen mit  $\alpha$ -Diketonen und Chinonen, XX: Zur Konstitution der von *H. v. Pechmann* aus Diazomethan und Benzochinon-(1,4) erhaltenen Produkte und einiger Derivate, *Chem. Ber.* **105**, 3915 (1972).
- 1973** [134] *B. E., J. Riedinger, G. Küffner und W. Lazik*, Reaktionen von Diazoalkanen mit  $\alpha$ -Diketonen und Chinonen, XXI: Umsetzungen von Diazoalkanen mit 2,6-Dichlor-*p*-benzochinon, *Chem. Ber.* **106**, 727 (1973).
- [135] *B. E. und P. Donath*, Reaktionen von Diazoalkanen mit vic. Polycarbonylverbindungen, VI: Versuche mit Chinisatinen, *Chem. Ber.* **106**, 1537 (1973).
- [136] *T. J. Arackal und B. E.*, Umsetzungen von  $\text{NH}_2$ -Gruppen enthaltenden Verbindungen mit 2-Oxo-4,5-diphenyl-3,5-cyclopentadien-1,3-dicarbonsäure-dimethylester, *Chem. Ber.* **106**, 3788 (1973).

- 1975 [137] *B. E., K. Pflieger, T. J. Arackal und G. Holzer*, Reaktionen von Diazoalkanen mit  $\alpha$ -Diketonen und Chinonen, XXII: Umsetzungen von 2,3-Dichlor-*p*-benzochinon mit Diazoalkanen, Chem. Ber. **108**, 693 (1975).
- [138] *B. E. und T. J. Arackal*, Neue Methode zur Darstellung von Thiopyranlyliden-Verbindungen, Chem. Ber. **108**, 2397 (1975).
- [139] *T. J. Arackal und B. E.*, Umsetzungen von Cyclopentadienonen mit Diazoalkanen, VIII: Versuche mit 2,5-Diphenyl-3,4-di(3-pyridyl)-2,4-cyclopentadien-1-on, Chem. Ber. **108**, 2660 (1975).
- [140] *B. E., L. S. B. Goubran, C. Vamvakaris und T. J. Arackal*, Reaktionen von Diazoalkanen mit  $\alpha$ -Diketonen und Chinonen, XXIII: Umsetzungen von 2-Amino-*p*-benzo- und -1,4-naphthochinonen mit Diazoalkanen, Chem. Ber. **108**, 2941 (1975).
- 1976 [141] *B. E., H. Juraszyk und T. J. Arackal*, Umsetzungen substituierter Aldehyde mit Diazoalkanen, IV: Reaktionen von monosubstituierten Benzaldehyden mit Diazo-methan, Chem. Ber. **109**, 640 (1976).
- [142] *B. E., A. Schmitt und T. J. Arackal*, Umsetzungen von 2,6-Diphenyl(thio)pyrylium-Salzen mit 1,3-Cycloalkandionen, Chem. Ber. **109**, 1549 (1976).
- [143] *B. E. und G. Holzer*, Reaktionen von Oximen und Nitronen der Chroman- und Thiochromanreihe unter Beckmann-Bedingungen, Chem. Ber. **109**, 3462 (1976).
- [144] *B. E., G. W. Müller und T. J. Arackal*, Reaktionen von Diazoalkanen mit  $\alpha$ -Diketonen und Chinonen, XXIV: Synthese und Reaktionen substituierter Pyrrolin-2,3-dione mit Diazoalkanen, Liebigs Ann. Chem. **1976**, 1023.
- [145] *B. E., G. W. Müller und T. J. Arackal*, Reaktionen von Diazoalkanen mit  $\alpha$ -Diketonen und Chinonen, XXV: Umsetzungen von Polymethylen-1-phenylpyrrolin-2,3-dionen mit Diazoalkanen, Liebigs Ann. Chem. **1976**, 1031.
- 1977 [146] *B. E., P. Küffner und T. J. Arackal*, Synthesen und Umsetzungen der Thiacyclanon-1,1-dioxide mit Diazoalkanen, Chem. Ber. **110**, 1069 (1977).

#### Mitarbeit an der 4. Aufl. der Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)

- 1968 [147] *B. E., M. Regitz, G. Heck † und H. Schwall*, Methoden zur Herstellung und Umwandlung von aliphatischen Diazoverbindungen, Bd. X/4, S. 473 ff., Thieme, Stuttgart 1968.
- 1973 [148] *K.-D. Bode, D. Dietrich, B. E., R. Gipp, H. Henecka, H. Herlinger, R. Jira, D. Kramer, H.-J. Kabbe, A. Lüttringhaus, M. Regitz, C.-W. Schellhammer, H. Söll, H. Stetter, H. Wilms † und F. Wingler*, Methoden zur Herstellung und Umwandlung von Ketonen, Teil I, Bd. VII/2a, S. 1 ff., Thieme, Stuttgart 1973.
- 1976 [149] *O. Bayer, K. Burger, B. E., H. Gold, H. Henecka, D. Marquarding, M. Regitz, H. Stetter, H.-G. Thomas, I. Ugi und H. Wollweber*, Methoden zur Herstellung und Umwandlung von Ketonen, Teil II, Bd. VII/2b, S. 1287 ff., Thieme, Stuttgart 1976.

#### Patente

- 1934 [150] *H. Krzikalla, B. E., R. Schmitt und H. Kracker (I. G. Farbenind. A. G.)*, Herstellung von wasserunlöslichen Azofarbstoffen, D. R. P. 596896 (14.05.1934) [Chem. Abstr. **28**, P 5250<sup>1</sup> (1934)].
- [151] *H. Krzikalla, B. E., R. Schmitt und H. Kracker (I. G. Farbenind. A. G.)*, Herstellung von Carbonsäurearyliden, D. R. P. 597589 (26.05.1934) [Chem. Abstr. **28**, P 5471<sup>6</sup> (1934)].
- 1935 [152] *H. Krzikalla und B. E. (I. G. Farbenind. A. G.)*, Herstellung von Azofarbstoffen, D. R. P. 603835 (11.10.1934) [Chem. Abstr. **29**, P 935<sup>7</sup> (1935)].
- [153] *H. Krzikalla, B. E. und W. Kühne (I. G. Farbenind. A. G.)*, Herstellung von Azofarbstoffen, D. R. P. 606039 (23.11.1934) [Chem. Abstr. **29**, P 1649<sup>6</sup> (1935)].
- 1937 [154] *F. Arndt und B. E.*, Überführung von substituierten Arylcarbonsäuren in ihre nächsthöheren Homologen bzw. deren Abkömmlinge, D. R. P. 630953 (10.06.1936) [Chem. Abstr. **31**, P 116<sup>2</sup> (1937)].

- [155] *B. E., H. Krzikalla und G. v. Rosenberg (I. G. Farbenind. A. G.)*, Herstellung von Azofarbstoffen, D. R. P. 636352 (12. 10. 1936) [Chem. Abstr. **31**, P 875<sup>7</sup> (1937)].
- [156] *H. Krzikalla, B. E., J. Müller und A. Thurm (I. G. Farbenind. A. G.)*, Herstellung von Azofarbstoffen, D. R. P. 645066 (20. 05. 1937) [Chem. Abstr. **31**, P 6020<sup>3</sup> (1937)].
- 1938** [157] *F. Arndt und B. E.*, Überführung von Carbonsäuren, die im Molekül heterocyclische Ringe enthalten, in ihre nächsthöheren Homologen bzw. deren Abkömmlinge, D. R. P. 650706 (30. 09. 1937) [Chem. Abstr. **32**, P 595<sup>5</sup> (1938)].
- [158] *H. Krzikalla und B. E. (I. G. Farbenind. A. G.)*, Färben von Gemischen aus Wolle und Cellulose-Kunstseide, D. R. P. 657487 (05. 03. 1938) [Chem. Abstr. **32**, P 4354<sup>2</sup> (1938)].
- [159] *H. Krzikalla und B. E. (General Aniline Works, Inc.)*, Polyazo dyes, US-Pat. 2116206 (03. 05. 1938) [Chem. Abstr. **32**, P 5248<sup>3</sup> (1938)].
- [160] *H. Krzikalla, H. Ufer, B. E. und G. Klapproth (General Aniline Works, Inc.)*, Azo dyes, US-Pat. 2128255 (30. 08. 1938) [Chem. Abstr. **32**, P 8790<sup>9</sup> (1938)].
- [161] *H. Krzikalla und B. E. (I. G. Farbenind. A. G.)*, Einstellmittel für Farbstoffe, D. R. P. 617827 (19. 03. 1938) [Chem. Zentralbl. **38** II, 606 (1938)].
- [162] *H. Krzikalla und B. E. (I. G. Farbenind. A. G.)*, Einstellmittel für Farbstoffe, D. R. P. 663745 (12. 08. 1938) [Chem. Abstr. **32**, P 9511<sup>8</sup> (1938)].
- 1939** [163] *H. Krzikalla, H. Ufer, B. E. und G. Klapproth (General Aniline Works, Inc.)*, Azo dyes, US-Pat. 2151518 (21. 03. 1938) [Chem. Abstr. **33**, P 5194<sup>9</sup> (1939)].
- 1943** [164] *B. E. (I. G. Farbenind. A. G.)*, Diazoketone, D. R. P. 724757 (08. 09. 1942) [Chem. Abstr. **37**, P 5733<sup>7</sup> (1943)].
- 1944** [165] *B. E. und G. Kochendoerfer (General Aniline and Film Corp.)*, Basic water-soluble styryl dyes dyeing acetate rayon and other materials violet to blue shades, US-Pat. 2350393 (06. 06. 1944) [Chem. Abstr. **38**, P 5089<sup>6</sup> (1944)].
- 1946** [166] *G. Kochendoerfer, B. E., W. Müller und W. Retter (I. G. Farbenind. A. G.)*, Wasserlösliche basische Farbstoffe, D. R. P. 743039 (07. 10. 1943) [Chem. Abstr. **40**, 470<sup>1</sup> (1946)].
- 1953** [167] *H. Krzikalla, T. Toepel und B. E. (Badische Anilin- & Soda-Fabrik)*, Herstellung saurer Disazofarbstoffe, D. B. P. 860388 (22. 12. 1952) [Chem. Abstr. **47**, P 6664<sup>c</sup> (1953)].
- 1960** [168] *H. R. Hensel, B. E., H. Baumann und J. Dehnert (Badische Anilin & Soda-Fabrik A. G.)*, Herstellung von Metall-Komplexfarbstoffen, D. A. S. 1047964 (31. 12. 1958) [Chem. Abstr. **54**, P 17897e (1960)].

## Literatur

- 1) *J. Thiele*, Liebigs Ann. Chem. **306**, 87 (1899).
- 2) *E. Weitz und T. König*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**, 2864 (1922).
- 3) *W. Diltthey und R. Wizinger*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **65**, 1329 (1932).
- 4) *H. Wieland*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**, 1313 (1920).
- 5) *Fritz Arndt*, 1885–1969, Chem. Ber. **108**, I–XLIV (1975).
- 6) *F. Schlotterbeck*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 479 (1907).
- 7) Verbindungen dieses Typs sind bis heute nicht mit Sicherheit bekannt geworden. Im Zusammenhang mit der 1,3-Dipolaren Cycloaddition wird diese Vorstellung wieder reaktiviert: *R. Huisgen*, Angew. Chem. **75**, 604 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 565 (1963).
- 8) *D. A. Clibbens und M. Nierenstein*, J. Chem. Soc. **1915**, 1491; *M. Nierenstein, D. G. Wang und J. C. Warr*, J. Am. Chem. Soc. **46**, 2551 (1924); *A. J. M. Kahil und M. Nierenstein*, ebenda **46**, 2556 (1924); *H. H. Lewis, M. Nierenstein und E. M. Rich*, ebenda **47**, 1728 (1925).
- 9) *H. Staudinger und C. Mächling*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**, 1973 (1916).
- 10) Neueste Zusammenfassung: *M. Regitz*, Diazoalkane, 1. Aufl., S. 237, Thieme, Stuttgart 1977.
- 11) *L. Wolff*, Liebigs Ann. Chem. **394**, 40 (1912).
- 12) Angaben über die relevanten Arbeiten der hier genannten Autoren findet man in Lit. [29] sowie in *B. Eistert*, Tautomerie und Mesomerie, 1. Aufl., S. 62, Enke, Stuttgart 1938.

- 13) Hier ist die Schreibweise der Originalarbeit übernommen.
- 14) *F. Arndt, J. Amende und W. Ender*, Monatsh. Chem. **59**, 204 (1932).
- 15) Die Pfeile in den Formeln **45 – 48** zeigen auf die Bindung, in die sich der Diazokohlenstoff einschleibt.
- 16) *K. G. Cunningham und G. F. Freeman*, Biochem. J. **53**, 328 (1953).
- 17) *H. von Pechmann und E. Seel*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**, 2292 (1899).
- 18) *M. O. Forster und H. Holmes*, J. Chem. Soc. **93**, 242 (1908).
- 19) *T. Sakan und M. Nakazaki*, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **72**, 739 (1951) [Chem. Abstr. **46**, 11175 g (1952)].
- 20) *H. Biltz und E. Kramer*, Liebigs Ann. Chem. **436**, 154 (1924).
- 21) Zusammenfassung: *R. R. Phillips*, Org. React. **10**, 143 (1959).
- 22) *R. Weidenhagen und R. Wegner*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **72**, 2010 (1939).

[315/79]