

CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

117. JAHRGANG · HEFT 11 · SEITE XXIII – XLI

Karl Fries

1875 – 1962

I.

Wenn man heute, 20 Jahre nach dem Tode von *Karl Fries*, die jungen, von der Hochschule kommenden Chemiker nach dem Werk dieses bedeutenden Lehrers und Forschers befragt, wird spontan die „*Friessche Verschiebung*“ genannt. Diese Reaktion, die er als junger Dozent in Marburg bei Versuchen mit anderer Zielrichtung entdeckte, fand starke Beachtung, wurde in den folgenden Jahrzehnten unter theoretischen Gesichtspunkten lebhaft diskutiert und ging als „*Fries-Umlagerung*“ in die Weltliteratur ein.

Fries selbst beteiligte sich an dieser Diskussion nicht. Sein Interesse galt dem Bindungszustand in den mehrkernigen Aromaten und dessen Beeinflussung durch einen angegliederten heterocyclischen Ring. Dabei spielte die Naphthalinformel, die ausgehend von der Kekulé-Formel des Benzols unterschiedlich interpretiert wurde, eine zentrale Rolle. In fast 100 Veröffentlichungen, in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft und in Liebigs Annalen hat *Fries* über seine Arbeiten berichtet. Wenn heute die Bindungsverhältnisse in mehrkernigen Aromaten durch die Orbitaltheorie gut gedeutet werden können, so wird doch in den Strukturformeln die Anordnung der Doppelbindungen nach der von *Fries* geforderten Regel befolgt. Seinen wichtigsten Beitrag für die Entwicklung der Aromatenchemie findet man aber in den präparativen Arbeiten, die eine Fülle von neuen Verbindungen und Methoden zu ihrer Herstellung erschlossen haben und ihn als Meister der präparativen Chemie ausweisen.

II.

Karl Theophil Fries erblickte am 13. März 1875 in dem alten Weinstädtchen Kiedrich im Rheingau das Licht der Welt. Er war das zweite von drei Kindern und der einzige Sohn des Realschullehrers *Theophil Fries* und seiner Frau *Juliane Zanders*, deren Verfahren im Westerwald heimisch und im katholischen Glauben verwurzelt waren. In diesem Glauben ist auch der Sohn *Karl* erzogen worden.

Schon wenige Jahre nach der Geburt siedelte die Familie infolge Versetzung des Vaters nach Frankfurt am Main über. Nach dem Besuch der Vorschule und der städtischen Realschule wechselte er in die Klinger-Oberrealschule über, die er Ostern 1894 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Der vier Jahre jüngere *Otto Hahn*¹⁾ absolvierte ebenfalls die Klingerschule mit dem Abitur. Von ihm wissen wir, daß der Chemie-Unterricht in der Oberstufe dieser Schule sehr anregend war und ihn bewogen hat, Chemiker zu werden. So ist zu vermuten, daß auch *Fries* in der Klingerschule den Weg zur Chemie fand, deren Studium in der aufblühenden Farbenindustrie vor den Toren von Frankfurt gute Berufsmöglichkeiten eröffnete.

Die Auswahl des Studienortes fiel auf Marburg. Die Chemie an dieser kleinen, aber von regem studentischem Leben erfüllten Universität hatte durch *Bunsen*, *Kolbe* und *Carius* bedeutende Impulse erfahren. Als *Fries* im Sommersemester 1894 nach Marburg kam, war das Chemische Institut durch *Theodor Zincke* zu einer der angesehensten chemischen Ausbildungsstätten geworden. Durch Forschung und Lehre hatte *Zincke* wesentlich dazu beigetragen, daß die Strukturlehre von *Kekulé* zwischen 1870 und 1890 schnelle allgemeine Anerkennung fand. So verwundert es nicht, daß auch *Fries* von der Persönlichkeit *Zinckes* im Verlauf seines Studiums mehr und mehr angezogen und in seiner Neigung zur experimentellen organischen Chemie bestärkt wurde.

Nach zwei Jahren hatte er die Grundausbildung, in deren Mittelpunkt die Vorlesung von *Zincke* und das chemische Praktikum standen, abgeschlossen und siedelte nach Darmstadt um. Dort wollte er sich auf dem Gebiet der Elektrochemie ausbilden, die in Marburg seit *Bunsen* und *Kolbe* keine Heimstätte mehr hatte. Nach zwei Semestern kehrt er nach Marburg zurück, fertigt bei *Zincke* seine Doktorarbeit über „Keto-chloride und Methylenchinone der Stilbenreihe“ an und beendet am 2. März 1899 sein Studium mit dem Examen rigorosum.

Fries hat in Marburg regen Anteil am studentischen Leben genommen. Er gehörte dem „Naturwissenschaftlich-Medizinischen Verein“ an, einer Korporation ohne Mütze und Band. Er bewegte auch *Otto Hahn*, der drei Jahre nach ihm das Studium der Chemie in Marburg aufnahm, dem Verein beizutreten¹⁾. Die Vereinsbrüder *Fries* und *Hahn* waren trink- und sangesfreudige, zu allerhand Streichen aufgelegte, lustige Studenten, die auch nach den Marburger Studentenjahren durch eine echte Freundschaft verbunden blieben.

Nach dem Militärdienst als „Einjährig-Freiwilliger“ kehrte *Fries* als „Erster Unterrichtsassistent am Chemischen Institut“ nach Marburg zurück. So interessant und fördernd diese Tätigkeit auch war, so rückte doch für den 25jährigen Chemiker die Stunde der Entscheidung näher, ob er die Hochschullaufbahn einschlagen oder sein Glück in der Industrie versuchen sollte. Die *Zincke*-Schüler *Küster* und *Schaum* hatten den erstgenannten Weg erfolgreich beschritten, andere wie *Roser* und *Merling* hatten den zweiten Weg gewählt und hohes Ansehen errungen.

Auf Anraten von *Zincke*, der mit *Roser* Rücksprache gehalten hatte, trat *Fries* im Oktober 1902 für ein Jahr bei den Farbwerken Hoechst ein. Dieses Jahr war bedeutungsvoll für seinen Werdegang, weil er sich endgültig für die Hochschullaufbahn entschied, andererseits aber auch einen Einblick in die Industrieforschung erhielt und da-

bei erste persönliche Kontakte aufnehmen konnte, die sich in späteren Jahren zunehmend festigten.

In seine Assistentenstelle bei *Zincke* zurückgekehrt, widmete er sich seiner Habilitation, die am 26. 2. 1905 erfolgte. Die Habilitationsschrift zur Erlangung der „*venia docendi*“ berichtet über die Einwirkung von Brom auf aromatische Amine. 1906 wird er als Nachfolger von *Schenck* zum Abteilungsvorsteher am Chemischen Institut ernannt. 1910 wird er Titularprofessor, zwei Jahre später planmäßiger Extraordinarius und im Zusammenhang mit der Emeritierung von *Zincke* im Herbst 1913 Leiter der organischen Abteilung des Chemischen Instituts²⁾.

Die Berufung *Karl von Auwers'* als Nachfolger von *Theodor Zincke* und der Ausbruch des 1. Weltkrieges, an dem *Fries* vom Anfang bis zum Ende teilgenommen hat, beendete seine Hochschullaufbahn in Marburg, aus der 41 Publikationen ein beredtes Zeugnis seines Forschungsseifers sind.

Im Sommer 1918, noch im Heeresdienst stehend, wurde er als Ordinarius und Leiter des Chemischen Instituts an die Technische Hochschule Braunschweig berufen. Die Chemie stand hier im Schatten der übrigen Disziplinen und mit der Berufung des bekannten *Zincke*-Schülers hoffte man, daß vor allem die organische Chemie in Forschung und Lehre den Anschluß an die Entwicklung in den deutschen Hochschulen finden würde.

Fries ist sich der schwierigen Aufgabe, die ihn in Braunschweig erwartet, durchaus bewußt, kann aber dank guter Beziehungen zu seiner Heimatuniversität und zur Industrie auf Unterstützung rechnen.

Am 1. Oktober 1918 ist er in Braunschweig und übernimmt die Leitung des Instituts. Die politischen Wirren nach dem Zusammenbruch des Kaiserreiches und die wirtschaftliche Not nach dem verlorenen Krieg bereiten ihm Sorgen. „Die Zustände in Braunschweig sind ganz trostlos. Eine ehemalige Köchin führt zur Zeit die Geschäfte des Kulturministeriums. Was wird aus der Hochschule werden?“ schreibt er im November 1919 in einem der wenigen Briefe, die erhalten geblieben sind. Dennoch betreibt er tatkräftig die personelle Organisation und Ausstattung des Instituts mit Geräten und Chemikalien, die dem letzten Stand der Ausbildung und Forschung angepaßt werden. Vorbild ist ihm das Marburger Chemische Institut, aus dem er langjährige Erfahrungen als Assistent und Dozent einbringen kann. Da der knappe Institutsetat nicht ausreicht, erhält er großzügige Unterstützung von der chemischen Industrie.

Große Aufmerksamkeit widmete er der Lehre und der Ausbildung in den Praktikumssälen. Die Experimentalvorlesung für Chemiker, an der auch die Studenten des Pharmazeutischen Instituts teilnahmen, wurde wöchentlich in drei Doppelstunden am Vormittag gelesen und behandelte im Sommersemester die anorganische und im Wintersemester die organische Chemie. Jede Vorlesung wurde in den späten Nachmittagsstunden des Vortages sorgfältig geplant. Während der Assistent die Experimente vorbereitete, füllte *Fries* die großen Tafeln mit den Formeln der abzuhandelnden Chemie in übersichtlicher Disposition und klarem Schriftdiktus. Sein Vortrag beeindruckte durch Anschaulichkeit und Sicherheit in der Beherrschung des Stoffes.

Mit gleicher Sorgfalt und Gründlichkeit pflegte er die Ausbildung in den Praktikumssälen zu überwachen, wobei er kurz bei den Assistenten verweilte und dann von

Platz zu Platz schritt und durch jeweils gezielte Fragen Wissen, Können, Beobachtungsgabe, aber auch den Eifer seiner Studenten prüfte und zugleich zu fördern versuchte. Ordnung, Reinlichkeit und Sparsamkeit war höchstes Gebot, dessen Einhaltung und Überwachung er von Assistenten und Laborpersonal forderte. In dieser Hinsicht führte er – Erfahrungen der Militärzeit nutzend – ein strenges Regiment, unterstützt von dem 1. Labordiener *Harms*, einem ehemaligen Feldwebel, der selbst Doktoranden und Assistenten Respekt und Achtung abnötigte. „Ich und der Herr Professor“ raunten die Studenten, wenn dieser verdienstvolle Mann mit dem roten Kaiser-Wilhelm-Bart in Sichtweite kam. Insgesamt beherrschte aber die große persönliche Ausstrahlung von *Fries* die Szene. Die Atmosphäre des Instituts war heiter und von reger Betriebsamkeit geprägt.

Die Fortschritte in der chemischen Forschung hatte *Fries* auch während seiner Militärzeit verfolgt. Als Leutnant in einem Ersatzbataillon in Jena fand er Zeit, die wissenschaftlichen Zeitschriften zu lesen, seine Arbeiten in Marburg zu überdenken und Anknüpfungspunkte zu finden. Gleich nach dem Amtsantritt in Braunschweig meldeten sich Diplomanden und Doktoranden bei ihm, so daß er mit Beginn der Lehrtätigkeit auch seine Experimentalarbeiten auf dem Gebiet der Aromatenchemie aufnehmen konnte, über die er seit 1919 in 54 Publikationen aus dem Chemischen Institut in Braunschweig berichtet hat.

Fries beherrschte die Methoden der präparativen organischen Chemie seiner Zeit meisterlich und überblickte ihre Ergebnisse noch in der Gesamtheit. Schon in Marburg hatte er durch äußersten Fleiß und Forschungseifer das Fundament für sein umfassendes Wissen gelegt und eine Fülle von experimentellen Erfahrungen und Kenntnissen bis ins Detail erworben, die er in Braunschweig an seine Mitarbeiter weitergab. Viele Stunden verweilte er täglich an ihren Arbeitsplätzen, um den Fortgang der ausgegebenen Diplom- und Doktorarbeiten mitzuverfolgen und experimentierend mitzugestalten. Als Gegenleistung erwartete er das volle Engagement der Mitarbeiter, das sich eigentlich durch die tägliche Nähe und persönliche Ausstrahlung von selbst einstellte.

Einer der jungen Chemiker, die aus dem Krieg zurückkehrten, war der *Fries*-Schüler *Hermann Lindemann*. Nach seiner Habilitation wurde er Abteilungsvorsteher und Extraordinarius. Die durch den frühen Tod dieses tatkräftigen jungen Dozenten entstandene Lücke konnte *Fries* durch Berufung des *Auwers*-Schülers *Georg Wittig* schließen. Daß seine Wahl auf *Wittig* fiel, war nicht zufällig. Die phenylgruppenreichen *Wittig*schen Kohlenwasserstoffe und die Deutung ihrer Strukturen³⁾ lieferten neue Erkenntnisse, die seine vielen Arbeiten über den „chinoiden“ oder „benzoiden“ Bindungszustand in Aromaten berührten.

Wittig siedelte 1932 mit einigen Mitarbeitern nach Braunschweig um und konnte die neuen Erkenntnisse über Reaktionsabläufe mit eigenen Beiträgen und Ideen in die Forschung und Lehre des Chemischen Instituts einbringen, was *Fries* mit der Berufung beabsichtigte. In gleicher Gesinnung und gegenseitiger Achtung entwickelte sich zwischen *Fries* und *Wittig* ein vertrauensvolles Verhältnis, das sich vertiefte in dem gemeinsamen Bestreben, den politischen Einfluß vom Institut fernzuhalten.

Die Norddeutsche Chemiedozententagung im Jahr 1936 fand in Braunschweig statt. Die Wahl des Tagungsortes und der zahlreiche Besuch aus Hochschule und Industrie

zeigten, daß *Fries* und sein Institut in hohem Ansehen standen. Die Dozententagung war der Gipfel in seinem Leben als Lehrer und Forscher.

Bald danach, als die politische Macht eskalierte, trafen auch *Fries* die ersten Übergriffe in seine Amtsbefugnisse, ausgeführt von einem abtrünnigen Assistenten im Institut, der sich auf seine Macht als Dozentenbundführer stützen konnte. Die Ablehnung der Habilitation dieses Mannes durch *Fries* mit objektiv sachlicher Begründung wurde als politische Gegnerschaft ausgelegt⁴⁾. Nach weiterer Zuspitzung des Konfliktes wurde *Fries* gezwungen, im Mai 1938 einen Antrag um „Entbindung von den amtlichen Verpflichtungen“ einzureichen. Schon im folgenden Monat wurde die „Entpflichtungsurkunde vom Führer und Reichskanzler durch den Reichserziehungsminister“ ausgehändigt. *Wittig*, der *Fries* bis zuletzt zur Seite stand, gelang es, einen Ruf nach Freiburg zu erhalten, dem er gern folgte.

Im privaten Lebensbereich wurde *Fries* bald nach Übernahme des Ordinariats in Braunschweig von einem schweren Schicksalsschlag getroffen. Seine Frau *Johanna Emilia* geb. *Moesta*, Lebensgefährtin durch zwei Jahrzehnte, wurde ihm durch den Tod entrissen. Die ihm innewohnende Religiosität linderte Not, Schmerz und Bitternis, ließ aber auch langsam die Hoffnung aufkeimen, das Glück in einer zweiten Ehe wiederfinden zu können. *Grete Schürmann*, die in Marburg unter seiner Leitung ihre Doktorarbeit angefertigt, bei *Zincke* ihr Examen absolviert hatte und zuletzt als Oberstudienrätin im rheinländischen Schuldienst stand, wurde seine neue Lebensgefährtin, als treusorgende Gattin und verständnisvolle Kollegin. Die Geburt des Sohnes *Hanspeter* und der Tochter *Lieselotte* erweiterten den Ehebund zur glücklichen Familie. Die Rolle als Vater und die Liebe, die er seiner Frau und seinen Kindern zuwandte, wurde auch im Institut spürbar. Die väterliche Strenge wurde milder. Die Unterhaltungen wurden mit dem ihm eigenen Humor angereichert. Unermüdlich in seiner Lehr- und Forschungstätigkeit, fand er Zeit für ein privates Gespräch mit seinen Assistenten und Studierenden, die ihm ihrerseits eine ständig wachsende Achtung, ja Verehrung entgegenbrachten, unter sich ihn liebevoll „Papa *Fries*“ nannten und fest zu ihm hielten, als ihn der Bannstrahl traf.

Nach der Zwangsemeritierung im 64. Lebensjahr, die faktisch ein Berufsverbot war, hat *Fries* noch zwei Jahre in Braunschweig gewohnt. Die Ereignisse hatten seine Gesundheit sehr angegriffen. Seine ihn innig umsorgende Frau, seine heranwachsenden Kinder und nicht zuletzt sein Glaube halfen ihm, die Bitternis des ihm zugefügten Unrechts zu überwinden. 1940 siedelte er mit seiner Familie nach Marburg in sein schön gelegenes Haus an der Sybelstraße um. So kehrte er nach mehr als zwei Jahrzehnten in seine Heimatuniversitätsstadt zurück, wo er in dem vier Jahre jüngeren *Hans Meerwein* einen gleichgesinnten Kollegen fand. Den geschickten Bemühungen von *Meerwein* gelang es, 1942 für *Fries* einen unbesoldeten Lehrauftrag auf Widerruf zu erhalten²⁾, der ab 1944 in „Mit dem Halten von Vorlesungen beauftragt“ abgewandelt wurde⁵⁾.

Resignation war *Fries* fremd. Mit der ihm gegebenen Lebenskraft und in Pflicht- und Verantwortungsbewußtsein für die Ausbildung der Studierenden, hat der 67jährige die Lehrtätigkeit sofort aufgenommen, von 1942 bis 1950 wöchentlich in drei Vorlesungsstunden die Grundlagen der organischen Chemie vermittelt und es *Meerwein* ermöglicht, den kontinuierlichen Unterricht in Marburg aufrechtzuerhalten^{2,5)}. Bis zur Zer-

störung des Instituts im März 1945 – einen Tag vor seinem 70. Geburtstag – hatte er einen Arbeitsplatz im Praktikantensaal, in dem er regelmäßig für sich experimentierte⁵⁾.

Im zweiten Nachkriegsjahr traf den 72jährigen der schwerste Schicksalsschlag in seinem persönlichen Leben. Seine innig geliebte Frau *Grete*, Mittelpunkt und Frohnatur der Familie, wurde im Alter von 56 Jahren vom Tode ereilt. Wieder war es sein tiefer christlicher Glaube, aber auch die Sorge um Sohn und Tochter und der Beistand seiner Freunde, insbesondere von *Meerwein*, die das Leid milderten und ihm Kraft gaben, seine Vorlesungstätigkeit bis zum 75. Lebensjahr fortzusetzen.

Die Ereignisse der Zeit hatten es bis dahin verhindert, ihm öffentliche Anerkennung und Ehrung zuteil werden zu lassen. Am 13. März 1950, seinem 75. Geburtstag, war dann dieser Zeitpunkt gekommen. In einem Festkolloquium in Marburg versammelten sich um ihn eine große Zahl seiner ehemaligen Mitarbeiter, Kollegen und Freunde aus Hochschule und Industrie und nicht zuletzt auch die jungen Studierenden des Marburger Instituts, um den standfesten Menschen, den unermüdlichen Forscher und Lehrer zu feiern und ihm ihre Verehrung zu zeigen. *F. von Bruchhausen* überreichte ihm die Ernennungsurkunde zum Dr. rer. nat. h. c. der Technischen Hochschule Braunschweig.

Von jetzt an konnte er die Lehrtätigkeit den Nachwuchsdozenten überlassen. In geistiger Frische und mit lebhaftem Interesse hat er noch viele Jahre die Fortschritte der Forschung und den Aufschwung der chemischen Industrie mit verfolgt. Das wöchentliche Kolloquium des Chemischen Instituts besuchte er fast regelmäßig und beteiligte sich oft an der Diskussion⁵⁾.

Den 80. Geburtstag konnte er wieder im Kreise seiner Freunde und Schüler erleben. Ein festlicher Abend vereinte Jubilar und Gratulanten in fröhlicher Tafelrunde, die ihren Höhepunkt erreichte, als der Jubilar heiter und humorvoll in einer Tischrede den Rheingau und seine Weine pries.

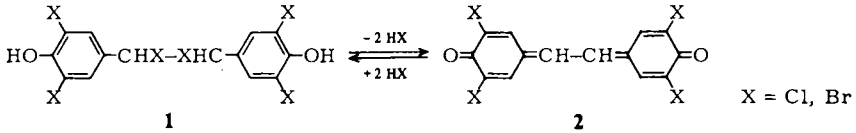
Weit über die vom Psalmisten gepriesene Zeitspanne konnte sich *Fries* körperlicher und geistiger Frische erfreuen. Zum 85. Geburtstag öffnete er den Gratulanten sein schönes Haus an der Sybelstraße. Heiter verkündete er, daß er mit dem besten Wein seines Kellers die Gläser füllen ließe. Einem jeden der Gäste wandte er sich im Gespräch zu und versuchte die Verabschiedung immer wieder hinauszuzögern, wohl ahnend, daß diese Stunde im Kreise der besten Freunde sich nicht wiederholen würde.

Am 6. September 1962 hat *Karl Fries* im Alter von 87 Jahren die Augen für immer geschlossen. Er wurde in Marburg beigesetzt und fand seine letzte Ruhestätte in der Nähe seines Lehrers *Theodor Zincke*.

III.

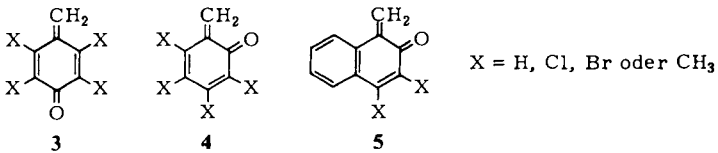
Sein wissenschaftliches Werk hat *Fries* in 95 Veröffentlichungen der Nachwelt überlassen. Es weist ihn als kenntnisreichen Forscher der Aromatenchemie aus, der die Methoden der präparativen Chemie und die Kunst der Konstitutionsaufklärung seiner Zeit meisterlich beherrschte.

Als Schüler von *Th. Zincke* bearbeitete *Fries* in seiner Dissertation die Halogenierung der *p*-Dioxy- und *p*-Diaminverbindungen des Stilbens und Tolans. Die umfangreiche Arbeit, die in drei Publikationen vorliegt, sei der Kürze halber nur durch ein Formelbild erläutert.



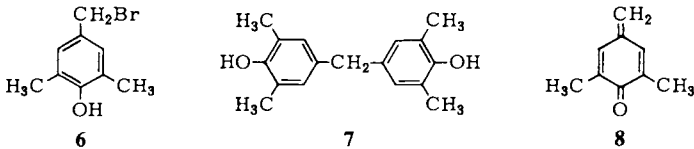
Durch Abspaltung von 2 Mol Halogenwasserstoff aus dem „Pseudohalogenphenol“ **1** entsteht das Stilbenchiquinon **2**, das durch Anlagerung von Halogenwasserstoff glatt in das „Pseudohalogenid“ **1** zurückverwandelt wird.

Die Existenz des Stilbenchiquinons ermutigte ihn, das Thema „*o*- und *p*-Pseudohalogenide“ und ihre Umwandlung in *o*- und *p*-Methylenchiquinone in der Benzol- und Naphthalinreihe näher zu bearbeiten.

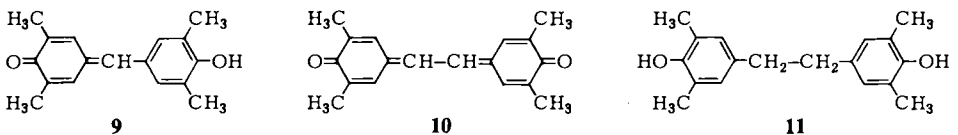


Fries glaubte, einige Vertreter dieser einfachen Methylenchiquinone hergestellt zu haben. Es stellte sich jedoch bald heraus, daß es sich in diesen Fällen um cyclische und offene Chinolether handelt, die aus den intermediär gebildeten Methylenchiquinonen entstanden waren⁶⁾.

Trotz dieses frühen Mißerfolges hat *Fries* von Zeit zu Zeit versucht, ein einfaches Methylenchiquinon zu fassen. In einer seiner letzten Veröffentlichungen beschreibt er die Ergebnisse, die ausgehend von 3,5-Dimethyl-*p*-hydroxybenzylbromid (**6**) erhalten wurden.



Bei der Einwirkung von Natriumacetat in Benzol laufen zwei Vorgänge ab: Die bei dem „Pseudobromid“ **6** besonders leicht erfolgende Abspaltung von Methylbromid zum Diphenylmethanderivat **7** und die Bildung des reaktionsfreudigen und deshalb nicht isolierbaren Methylenchiquinons **8**. Das eigentliche Reaktionsprodukt erwies sich als ein leicht trennbares Gemisch der drei nachstehenden Verbindungen.



Durch die dehydrierende Wirkung des *p*-Methylenchiquinons auf das Bisphenol **7** entsteht das Chinonmethid **9**. Daneben unterliegt das Methylenchiquinon der Dimerisierung zum Dioxystilben mit anschließender Dehydrierung zum Stilbenchiquinon **10**. Bei beiden

dehydrierenden Vorgängen wird das Methylenchinon **8** zur Diphenylethanverbindung **11** hydrodimerisiert.

Um die Jahrhundertwende, als *Fries* seine Forschungstätigkeit aufnahm, lagen noch keine systematischen Untersuchungen über die Halogenierung des Anilins und seiner einfachen Kern- und *N*-Alkylderivate vor. In seiner Habilitationsschrift „Über die Einwirkung von Brom auf aromatische Amine“ widerlegt er die allgemein verbreitete Anschauung, daß bei der Substitution der aromatischen Amine durch Halogen die Amino-Gruppe durch Säuren „geschützt“ werden müsse. Am Beispiel des Anilins wird gezeigt, daß die Bromierung in Essigsäure durch Zufügen von starken Säuren wie H_2SO_4 , HCl und HBr sehr langsam erfolgt und daß die Bildung des Tribromanilins zu Gunsten der Mono- und Dibromverbindungen zurückgedrängt wird.

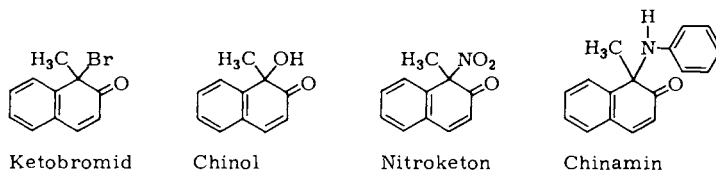
Das wichtigste Ergebnis dieser eingehenden Untersuchungen an zahlreichen einfachen Anilinderivaten ist die Entdeckung der „Perbromide“, die bei Einwirkung von Brom auf die HCl - und HBr -Salze der Basen als Vorstufen der Kernbromierung entstehen.

Die Herstellung der Perbromide, ihre Charakterisierung und Klassifizierung als Additionsverbindungen, sowie die Befunde zur Beständigkeit der Perbromide und des davon abhängigen Verlaufs der Kernsubstitution sind ein wichtiger Beitrag zur Chemie in der Anilinreihe, zumal auch viele noch unbekannte Bromverbindungen zugänglich gemacht wurden.

Das von *Th. Zincke* erschlossene Gebiet der „Ketoalogenide“, „Chinole“, „Chinitrole“ und „Chinamine“ hat *Fries* im Rahmen seiner vielseitig betriebenen Aromatenchemie nie aus den Augen verloren. Ausgangspunkt für seine Arbeiten war die Auffindung einer einfachen Synthese der noch unbekanntenen 1-Methylderivate des β -Naphthols und β -Naphthylamins aus β -Naphthol und Formaldehyd (1906).

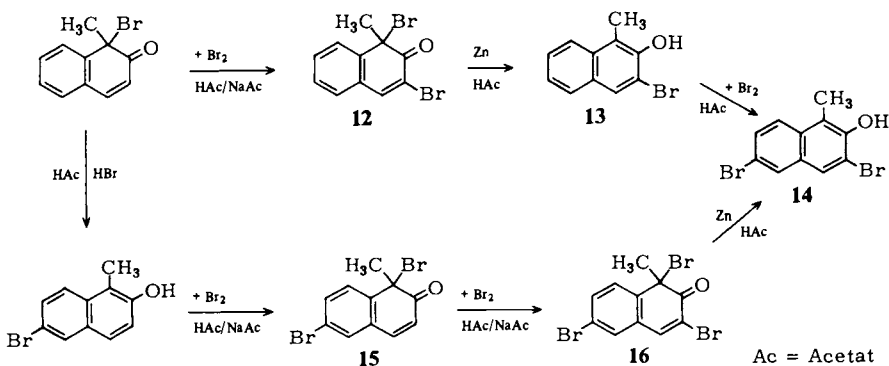


Diese Verbindungen interessierten ihn auch als besonders geeignete Modelle, um seine Interpretation der Bindungszustände des Naphthalins im Sinne der symmetrischen Erlenmeyer-Formel zu stützen. Erwartungsgemäß trat bei Einwirkung von Diazoniumsalzen keine Kupplung ein. Sie waren aber auch wertvolle Modelle, um die nachstehenden Verbindungen herzustellen und näher zu untersuchen.



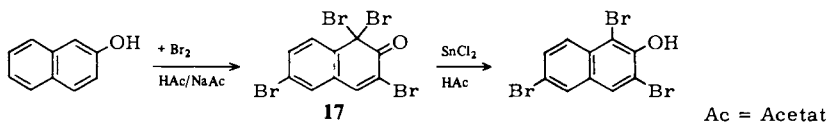
Die Bromierung des 1-Methyl-2-naphthols in Eisessig verläuft leicht. Die Monobromierung führt erwartungsgemäß zum 6-Bromderivat, die Dibromierung zum 4,6-Dibromderivat. Wenn man aber zur Bindung des Bromwasserstoffs Natriumacetat zugebt, nimmt die Bromierung einen anderen Verlauf: 1 Mol Br_2 wird schon bei $0^\circ C$ sehr

schnell aufgenommen und liefert das Ketobromid als relativ beständige Verbindung (Schmp. 80°C), die in Eisessig-HBr-Lösung – den Bedingungen der normalen Bromierung – in das 6-Bromderivat des 1-Methylnaphthols übergeht, bei der Weiterbromierung in Eisessig/Natriumacetat aber das 3-Brom-ketobromid (**12**) liefert, das mit Zinkstaub zum 3-Brom-naphthol (**13**) reduziert wird. Dieses führt durch normale Bromierung zum 1-Methyl-3,6-dibrom-2-naphthol (**14**).



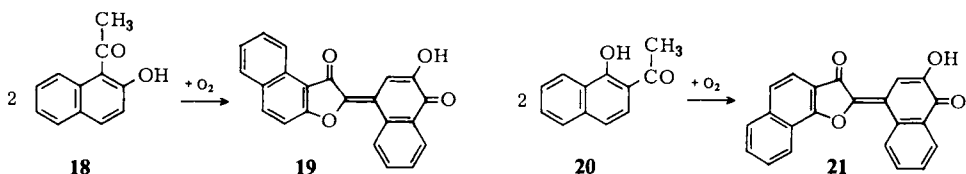
Zum 3,6-Dibromnaphthol **14** gelangt man auch über die Ketobromide **15** und **16**.

Untersuchungen mit *Schimmelschmidt* zeigten, daß diese Befunde auch bei der Bromierung des β -Naphthols erhalten werden. Ohne Pufferung durch Na-Acetat werden der Reihe nach die Stellen 1, 6 und 4 substituiert. In Gegenwart von Na-Acetat verläuft die Bromierung über Ketodibromide zum Ketodibromid **17**, das zum 1,3,6-Tribrom-2-naphthol reduziert wird.



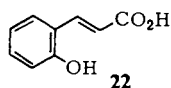
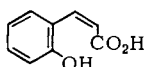
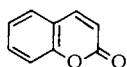
Die Bindung des Bromwasserstoffs bei der Bromierung von β -Naphtholen durch Natriumacetat und der dadurch erzwungene Ablauf über Ketobromide ermöglichte die Substitution in der 3-Stellung und damit erstmals auch die Herstellung von in 3-Stellung bromierten β -Naphtholen, die ihrerseits durch Umwandlungen zahlreiche Naphthalinderivate zugänglich gemacht haben.

Die *Fries* überraschende zufällige Beobachtung, daß 1-Methyl-2-naphthol durch Autoxidation in das ihm schon bekannte Chinol (s. Seite XXX) verwandelt wurde, regte ihn an, auch die Autoxidation der beiden isomeren Acetonaphthole **18** und **20** zu untersuchen.



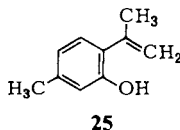
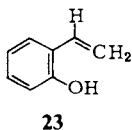
Die Bildung der roten Verbindungen **19** und **21**, die *Fries* „Indolignone“ nennt, verläuft schnell, wenn in die alkoholischen Lösungen der Acetonaphthole nach Zusatz der stöchiometrischen Menge NaOH oder KOH Luft oder Sauerstoff bei Wasserbadtemperatur eingeleitet wird. Bei der Reaktion wird 1 Mol Essigsäure abgespalten. Den Nachweis für die anfangs nur vermutete Konstitution der „Indolignone“ **19** und **21** gelang *Fries*, indem er die beiden isomeren Benzocumarin-3-one mit 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon kondensierte und dabei jeweils die gleichen Verbindungen erhielt.

In den Arbeiten mit seinen ersten Mitarbeitern in Marburg wandte sich *Fries* zunächst der Cumarinchemie zu, wobei ihn besonders die schon bekannte Umwandlung in Cumarinsäure und *o*-Cumarinsäure (**22**) interessiert.



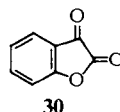
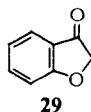
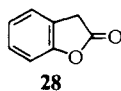
Eingehend studiert er den Einfluß von Methylgruppen in der 3-, 4- und 7-Stellung des Cumarins auf den Verlauf der Umwandlung und erweitert nicht unwesentlich den damals erreichten Erkenntnisstand, wozu auch seine Ergebnisse der Reduktion von Cumarinen mit Zinkstaub in alkalischer Lösung beitragen.

Bei diesen Untersuchungen machte er auch die Beobachtung, daß die *o*-Cumarinsäure bei der Vakuumdestillation unter Abspaltung von CO₂ das noch unbekannte monomere *o*-Oxystyrol (**23**) lieferte. Ausgehend von 4,6- und 4,7-Dimethylcumarin konnte er durch Umwandlung in die entsprechenden *o*-Cumarinsäuren und anschließende Abspaltung von CO₂ die beiden kernmethylierten Vertreter aus der Reihe des *o*-Oxy- α -methylstyrols (**24** und **25**) erstmals als monomere und dimere Verbindungen gewinnen.



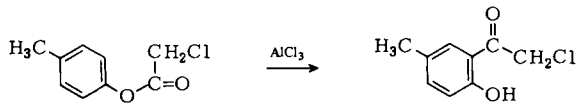
Präparativ war damit ein einfacher Syntheseweg für *o*-Oxystyrole aus Phenolen über die Zwischenstufen Cumarin und Cumarinsäure aufgezeigt.

In der Absicht den noch unbekanntten Oxindigo zu synthetisieren, wandte sich *Fries* mit seinen ersten Mitarbeitern auch der Chemie des Cumarons (**26**) und des Cumarans (**27**) zu. Im Hinblick auf sein Synthesziel galt sein Interesse hauptsächlich den Cumaranon (**28**, **29**, **30**), den Sauerstoffisologen des Oxindols, des Indoxyls und des Isatins.



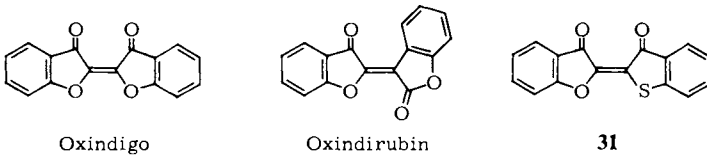
Mit *Finck* unternahm er den Versuch, die Chloracetate von Phenolen mit AlCl₃ durch Cyclisierung in die Cumarane des Typs **28** umzuwandeln. Dabei machte er die überraschende Beobachtung, daß statt der erwarteten Friedel-Crafts-Reaktion eine

Umlagerung zu den *o*-Oxy- und *p*-Oxy-chloracetophenonen erfolgt. Bei besetzter *p*-Stellung wandert die Acylgruppe in die freie *o*-Position.



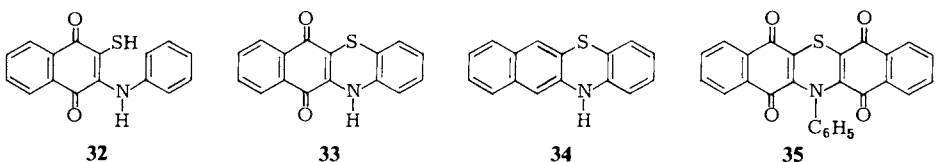
Fries hat dieser Umlagerung nur im Hinblick auf seine eigenen präparativen Ziele Beachtung geschenkt, während sie in der Fachwelt auch allgemeines und theoretisches Interesse fand. Er benutzte die neue Methode oft in der Reihe der einfachen Phenole und Naphthole, wobei er sich auf die Acetyl- und Chloracetylgruppe als wandernden Rest beschränkte. Die Reaktion ist schon bald nach ihrer Auffindung als „*Friessche* Verschiebung“ und später als „*Fries-Umlagerung*“ in die Lehrbücher und die Literatur eingegangen.

Der gebotenen Kürze halber können die umfangreichen Arbeiten über Cumaranone und ihre Umwandlung in „oxindigoide“ Verbindungen nur am Beispiel der im Benzolkern nicht substituierten Produkte aufgezeigt werden, obwohl Methylderivate anteilmäßig überwiegen. Das noch unbekannte, durch die Umlagerung leicht zugängliche *o*-Oxy-chloracetophenon konnte problemlos zum Cumaran-3-on (**29**) cyclisiert werden, das durch Nitrosierung und anschließende Hydrolyse in Cumarandion (**30**) übergeführt wurde. Ausgehend von diesen beiden Cumaranonon versuchte *Fries* das auf den Oxindigo gerichtete Synthesziel zu erreichen.



Unähnlich dem Indoxyl geht Cumaran-3-on bei der alkalischen Oxidation in die Leucoform des Oxindirubins über, die durch Anwendung starker Oxidationsmittel das Oxindirubin selbst liefert. Die Verknüpfung zweier Moleküle zum Oxindigo gelang auf folgendem Wege: Cumaran-3-on liefert bei der Umsetzung mit *p*-Nitroso-dimethylanilin das Cumarandion-2-anil. Die Reaktion dieses Anils mit Cumaran-3-on führt zum Addukt mit 2,2-Verknüpfung, das durch Abspaltung des Aminrestes in den symmetrischen Oxindigo übergeht. Die Umsetzung des Anils mit Oxythionaphthen verläuft analog und gestattet die Herstellung des 2-Thionaphthen-2-cumaron-indigos (**31**), der auch als Modell zur Aufklärung der Hydrolyseanfälligkeit des Oxindigos diente, die der Verwendung als Küpenfarbstoff im Wege stand.

Gut vertraut mit der Chemie der Naphthochinone synthetisierte *Fries* 2-Anilino-3-mercapto-1,4-naphthochinon (**32**).



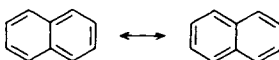
Das freie Mercaptan wird durch Luftsauerstoff oxidiert. Dabei bildet sich aber nicht, wie erwartet, ein Disulfid, sondern das Thiazinchinon **33**, welches in das noch unbekannte lineare Benzo-naphtho-parathiazin (**34**) umgewandelt wurde. Die Fortsetzung der Studien zu diesem Thema brachte eine Fülle neuer Verbindungen, so das Dichinon **35** aus dem Chinon **32** und 2,3-Dichlornaphthochinon. Die Hoffnung brauchbare Küpenfarbstoffe zu erhalten erfüllte sich nicht.

Beachtliches Interesse hat *Fries* den Schwefelverbindungen und hier besonders dem Thianthren gewidmet, ausgehend von der Beobachtung, daß bei der gelinden Oxidation des Thianthrens in Gegenwart starker Säuren tieffarbige Verbindungen entstehen, die er als halbchinoide Salze ansah. Zur näheren Aufklärung ihrer Struktur wurden Di- und Tetramethoxy-thianthrene synthetisiert und, wie bereits vom Thianthren, sämtliche Sulfoxide und Sulfone hergestellt. Die Chemie des Thianthrens verdankt diesen Arbeiten viele grundlegende Erkenntnisse. Ein „Nebenprodukt“ der Untersuchungen war die Beobachtung, daß Sulfinsäuren durch HBr in Eisessig bereits bei Raumtemperatur unter Abscheidung von Brom zu den Schwefelbromiden oder Disulfiden reduziert werden. In Gegenwart von Sulfiten erhält man nur Disulfide und vermeidet unerwünschte Reaktionen durch das freigesetzte Brom.

In den zahlreichen Mitteilungen zur Chemie des Naphthalins weist sich *Fries* als der eifrigste Verfechter der symmetrischen Erlenmeyer-Formel aus. Er betrachtet sie als das beste Symbol, das die Gleichheit der beiden Sechsringe und die grundsätzliche Verschiedenheit der 1,2- und 2,3-Orthostellungen erkennen läßt. Auf der Suche nach der „Feinstruktur“ beherrscht ihn die Vorstellung, daß die mittlere Doppelbindung dem Valenzausgleich in beiden Kernen dient, die dadurch in den Zustand zweier benzolähnlicher (benzoider) Ringe kommen, in denen die freie Oszillation der Doppelbindungen behindert ist. Folglich erscheinen die α,β -Bindungen als schwache Doppelbindungen, während die β,β -Bindungen mehr den einfachen Bindungen zuzuordnen sind. In der „dibenzoiden“ Form erreicht das Naphthalin den energieärmsten und damit stabilsten Zustand.



Erlenmeyer (1866)

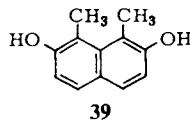
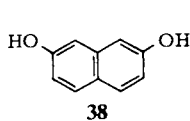
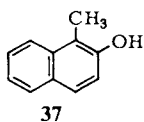
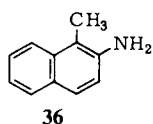


v. Auwers (1921)

Die von *v. Auwers* vorgeschlagenen mesomeren Strukturen wurden von *Fries* abgelehnt. Beide Mesomeren enthalten die unbeständige *o*-chinoide Struktur und sollten deshalb in die symmetrische Form übergehen. Gewichtiger jedoch war, daß die *v. Auwers*sche Formel keinen Unterschied der 1,2- und 2,3-Bindungen erkennen ließ. Die Befunde von *Fries* und anderen Forschern forderten aber die Verschiedenheit, die besonders im Verhalten von 2-Naphthol, dessen Acetat und Methylether, sowie von 2-Naphthylamin bei der weiteren Umsetzung beobachtet wurde. Bei der *Fries*-Umlagerung von 2-Naphtholacetat und bei der Friedel-Crafts-Umsetzung des 2-Naphthol-methylethers mit Acetylchlorid tritt der Acetylrest nur in die 1-Stellung ein. Literaturangaben, daß bei dieser Friedel-Crafts-Reaktion die 3-Stellung besetzt wird, werden von *Fries* widerlegt.

Die fundierten Ergebnisse von *Fries* bei der Halogenierung von β -Naphthol und 1-Methyl- β -naphthol weisen aus, daß bei besetzter 1-Stellung und selbst bei Besetzung der 1,6-Stellungen die weitere Substitution nicht in der 3-Stellung – wie irrtümlich in der Literatur beschrieben –, sondern in der 4-Stellung erfolgt.

2-Naphthol und 2-Naphthylamin kuppeln mit Diazoniumsalzen ebenfalls nur in 1-Stellung. *Fries* hat schon 1906 – wie an früherer Stelle erwähnt – die damals unbekanntenen 1-Methyl-derivate des 2-Naphthylamins (**36**) und 2-Naphthols (**37**) hergestellt. Am Beispiel dieser Verbindungen konnte er das mangelnde Reaktionsvermögen der 3-Stellung noch deutlicher demonstrieren. Beide Verbindungen kuppeln nicht mit Diazoniumsalzen.



Dieser wichtige Befund von *Fries* wurde später (1935) von *Lotrop* an den Verbindungen **38** und **39** bestätigt. 2,7-Dihydroxynaphthalin kuppelt in 1- und 8-Stellung, sind diese Stellungen jedoch besetzt, erfolgt keine Reaktion⁷⁾.

Die genannten Beobachtungen können durch die symmetrische, nicht aber durch die unsymmetrische Strukturformel gedeutet werden. Die Röntgenanalyse (*Robertson*, 1951) hat die chemische Beweisführung bestätigt.

Fries hat sich während seiner ersten Forscherjahre wiederholt bemüht, das damals wie heute unbekannt 2,3-Naphthochinon herzustellen. Auch bei Besetzung der reaktiven 1-, 4- und 6-Positionen im 2,3-Dihydroxynaphthalin gelang es nicht, die entsprechenden 2,3-Naphthochinone zu erhalten. Diese Ergebnisse und die Beobachtung von *Hinsberg*⁸⁾, daß das lineare Dihydro-naphthazin nicht zum Naphthazin oxidiert werden konnte, führten *Fries* zur Auffassung, daß dichinoide Strukturen in anellierten Ringsystemen aus energetischen Gründen nicht gebildet werden und auch die weniger energiereichen „chinoid-benzoiden“ Strukturen den energiearmen Zustand anstreben, der in der symmetrischen Naphthalinformel zum Ausdruck kommt.

Fries hat daraus die Regel abgeleitet, daß die stabilste Form eines mehrkernigen Kohlenwasserstoffs diejenige ist, bei der eine größtmögliche Zahl von Ringen die benzoide Anordnung von drei Doppelbindungen besitzt⁷⁾. Diese „*Friessche Regel*“ hat lange eine wichtige Rolle bei der Aufstellung von Strukturformeln gespielt²⁾ und wird auch heute noch oft befolgt oder mitbeachtet.

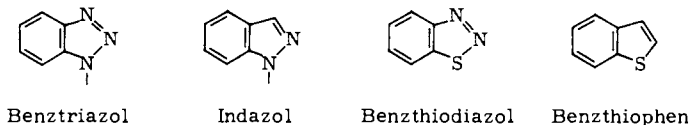
Fries hat die Betrachtungen über den Bindungszustand im Naphthalin auf benzokondensierte Heterocyclen ausgedehnt. Er untersuchte, ob diese in ihrem chemischen Verhalten mehr dem Benzol oder mehr dem Naphthalin ähneln. In sechs – zum Teil sehr ausführlichen – Mitteilungen „Über bicyclische Verbindungen und ihren Vergleich mit dem Naphthalin“ hat er über die Ergebnisse berichtet. Sie lassen erkennen, daß er diesem Thema viele Jahre große Aufmerksamkeit widmete.

Zur Arbeitshypothese hat sich *Fries* in der 2. Mitteilung wie folgt geäußert:

„Ähnlichkeit mit dem Naphthalin darf man bei solchen bicyclischen Verbindungen erwarten, bei denen das mit einem Benzolkern kondensierte Ringsystem nur dann in ei-

nem stabilen Zustand ist, wenn die den beiden Ringen gemeinsamen Kohlenstoffatome doppelt gebunden sind, was zur Folge hat, daß eine Verschiebung der Bindungen im Benzolkern erschwert ist, ganz so wie man es auch beim Naphthalin annehmen muß“.

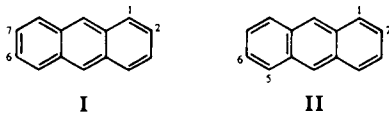
Seine Untersuchungen ergaben, daß bei den nachstehenden Bicyclen die Erwartungen weitgehend erfüllt wurden.



Der größere Teil der untersuchten Benzo-heterocyclen, wie Benzimidazol, Benz-1,3-thiazol, 4,5-Benz-1,2-thiazol, Benz-1,3-oxazol entsprach nur teilweise den Erwartungen, während Cumarin und Cumarin-2-on kein „naphthoides“ Verhalten mehr erkennen ließen.

In diesem Zusammenhang ist auch die Synthese von *o*-Divinylbenzol und dessen Derivaten zu erwähnen, in denen der Valenzausgleich im Benzolring stark beeinträchtigt wird, was im spektroskopischen und chemischen Verhalten erkennbar ist.

In zwei Mitteilungen, die schon zu seinen letzten zählen, berichtet *Fries* über tricyclische Systeme. Die Diskussion über die Anthracenformel wurde neu belebt, als *v. Auwers* und *Krollpfeiffer*⁹⁾ die dichinoide Struktur **I**, „als besten Ausdruck für das chemische und spektroskopische Verhalten des Anthracens“ ansahen.



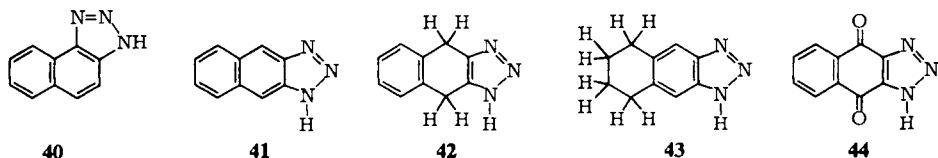
Fries bevorzugte die monochinoide Struktur **II**, „weil durch sie dem Bestreben zur Ausbildung einer möglichst benzolähnlichen Anordnung der Doppelbindungen besser Ausdruck verliehen wird“ (*Fries-Regel*).

In der 2,6-Dihydroxy-Verbindung sah er ein Modell, das experimentell die Entscheidung zwischen den Formeln **I** und **II** ermöglichte. Der Verlauf der Bromierung mußte die bevorzugten enolischen *ortho*-Stellungen erkennen lassen. Da nur 1,5-Dibrom-2,6-dihydroxy-anthracen entstand, war dem Anthracen die Formel **II** zuzuschreiben, die fortan als einziges Symbol verwendet wurde.

Ferner zeigte die systematische Untersuchung der Hydrierung mit Pt- und Pd-Katalysatoren, daß – entgegen Literaturangaben¹⁰⁾ – die H₂-Addition nicht über die 9,10-Dihydro-Stufe, sondern direkt und schnell zum 1,2,3,4-Tetrahydro-anthracen (Tetra-*cen*) führt, das – dem Naphthalin ähnlich – weiterhydriert wird.

Über die Verbrennungswärmen von Anthracen und Phenanthren gab es noch keine verlässlichen Werte. *Fries* ließ deshalb in einem Kellerraum des Chemischen Instituts ein aufwendiges Kalorimeter einrichten, das durch Verbrennung von 0.5 g Substanz unter hohem Sauerstoffdruck sehr genaue Bestimmungen ermöglichte. Die Messungen ergaben, daß Anthracen im Vergleich zu Phenanthren eine um 7.0 kcal/mol höhere Verbrennungsenthalpie hat. Dieser Befund bestätigte seine aus vielen chemischen Erfahrungen gewonnene Regel nun auch aus thermodynamischer Sicht.

Die Untersuchungen wurden auf solche tricyclischen Verbindungen ausgedehnt, die bei formaler Betrachtung durch lineare oder angulare Anellierung von Triazol, Imidazol und Oxazol an Naphthalin entstehen. Sein besonderes Interesse galt hier den beiden Naphtho-triazolen (**40**, **41**).



Wie Benzo-triazol dem Naphthalin ähnlich war, sollte die angulare Verbindung **40** dem Phenanthren und die lineare (**41**) dem Anthracen im Bindungszustand und chemischen Verhalten vergleichbar sein. Die Befunde entsprachen weitgehend den Erwartungen:

Der Unterschied in den Verbrennungswärmen betrug 3.4 kcal/mol. Die Reduktion und Oxidation der linearen Verbindung verlief wie beim Anthracen. Mit Na-Amalgam bildete sich die Dihydro- **42** und durch katalytische Hydrierung die Tetrahydroverbindung **43**. Mit Dichromat entstand das Chinon **44**, das sich leicht wie Anthrachinon zur Leukoverbindung reduzieren ließ. Auch bei der Halogenierung wurden, wie beim Anthracen, die *meso*-Stellungen substituiert.

Dieses Lebenswerk entstand im ersten Drittel unseres Jahrhunderts, als die Chemie der Aromaten und der mit ihnen verbundenen Heterocyclen Forschung und Technik in enger Wechselwirkung stark beflügelte. *Karl Fries* hat methodisch und präparativ wertvolle Beiträge in diese Entwicklung eingebracht. Wenn auch zurückhaltend gegenüber spekulativen Theorien, war er stets bemüht und hat es auch erfolgreich vermocht, auf der Basis sorgsam durchdachter Experimente die Bindungsverhältnisse in den kondensierten aromatischen Systemen zu deuten und den Formeln den besten symbolhaften Ausdruck zu geben.

H. Bestian

Literatur

- 1) O. Hahn, *Mein Leben*, F. Bruckmann, München 1968.
- 2) Ch. Meinel, *Die Chemie der Universität Marburg seit Beginn des 19. Jahrhunderts*, N. G. Elvert Verlag (Kommissionsverlag), Marburg 1978.
- 3) G. Wittig und M. Leo, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **64**, 2395 (1931); G. Wittig und W. Wiemer, *Liebigs Ann. Chem.* **438**, 144 (1930).
- 4) Mitteilungen der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Jahrgang XVIII, Heft II, 1983, Seite 37.
- 5) Persönliche Mitteilung von K. Dimroth.
- 6) R. Pummerer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **47**, 2957 (1914); **52**, 1392 (1919).
- 7) L. F. Fieser und M. Fieser, *Organische Chemie*, 2. verbesserte Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- 8) O. Hinsberg, *Liebigs Ann. Chem.* **319**, 261 (1901).
- 9) K. von Auwers und F. Krollpfeiffer, *Liebigs Ann. Chem.* **430**, 254 (1922).
- 10) G. Schröter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **57**, 2003 (1924).

Schriftenverzeichnis

- 1902 [1] *Th. Zincke* und *K. F.*, Über die Einwirkung von Brom auf p-Dioxystilben, *Liebigs Ann. Chem.* **325**, 19 (1902).
[2] *Th. Zincke* und *K. F.*, Über die Einwirkung von Chlor auf p-Dioxystilben und p-Diaminostilben, *Liebigs Ann. Chem.* **325**, 44 (1902).
[3] *Th. Zincke* und *K. F.*, Über die Einwirkung von Chlor auf p-Diaminotolan und p-Tetrachlordioxytolan, *Liebigs Ann. Chem.* **325**, 67 (1902).
- 1904 [4] *K. F.*, Über die Einwirkung von Brom auf die halogenwasserstoffsäuren Salze der aromatischen Amine, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **37**, 2338 (1904).
[5] *Th. Zincke* und *K. F.*, Untersuchungen über 2,3-Dioxynaphthalin, *Liebigs Ann. Chem.* **334**, 342 (1904).
- 1906 [6] *K. F.*, Über die Einwirkung von Brom auf aromatische Amine: Substitutionsprodukte und Perbromide, *Liebigs Ann. Chem.* **346**, 128 (1906).
[7] *K. F.* und *E. Hübner*, Über 1-Methyl-2-naphthol und chinoide Abkömmlinge desselben, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **39**, 435 (1906).
[8] *K. F.* und *W. Klostermann*, Über Cumarine aus m-Kresol, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **39**, 871 (1906).
- 1907 [9] *K. F.* und *K. Kann*, Über die Einwirkung von Brom und von Chlor auf Phenole: Substitutionsprodukte, Pseudobromide und Pseudochloride. Über o-Pseudohalogenide und o-Methylenchinone aus o-Oxymesitylalkohol, *Liebigs Ann. Chem.* **353**, 335 (1907).
- 1908 [10] *K. F.* und *G. Fickewirth*, Über o-Vinylphenole, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **41**, 367 (1908).
[11] *K. F.* und *E. Hempelmann*, Über Ketochloride aus 1-Methyl-2-naphthol und ihre Beziehung zu den β -Naphthochinolen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **41**, 2614 (1908).
[12] *K. F.* und *G. Finck*, Über Homologe des Cumarons und ihre Abkömmlinge, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **41**, 4271 (1908).
[13] *K. F.* und *G. Finck*, Über Sauerstoffisologe homologer Indirubine, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **41**, 4284 (1908).
[14] *K. F.* und *W. Klostermann*, Über die Umwandlung von Cumarinen in Cumarinsäuren und o-Cumarsäuren, *Liebigs Ann. Chem.* **362**, 1 (1908).
[15] *K. F.* und *G. Fickewirth*, Über die Reduktion von Cumarinen mit Zinkstaub in alkalischer Lösung, *Liebigs Ann. Chem.* **362**, 30 (1908).
[16] *K. F.* und *G. Fickewirth*, Cumaron- und Hydrocumaronderivate aus 4,7-Dimethylcumarin, *Liebigs Ann. Chem.* **362**, 49 (1908).
- 1909 [17] *K. F.*, Über o-Oxybenzoylameisensäure und Diketocumarane, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **42**, 234 (1909).
[18] *K. F.* und *W. Volk*, Über Thianthrene, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **42**, 1170 (1909).
[19] *K. F.* und *J. Empson*, Über ein 2,3-Chinon des 1-Methylnaphthalins, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **42**, 3375 (1909).
[20] *K. F.* und *E. Hempelmann*, Untersuchungen über ein 2,3-Diketoderivat des Tetrahydro-1-methylnaphthalins, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **42**, 3381 (1909).
- 1910 [21] *K. F.* und *P. Moskopp*, Über o-Pseudobromide aus o-Oxystyrol, ihre Umwandlungsprodukte und deren Überführung in Cumaranderivate, *Liebigs Ann. Chem.* **372**, 187 (1910).
[22] *K. F.* und *W. Pfaffendorf*, Über ein Kondensationsprodukt des Cumaranon und seine Umwandlung in Oxindirubin, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **43**, 212 (1910).
[23] *K. F.*, *W. Volk* und *P. Moskopp*, Über o-Pseudobromide des Thymols und des Oxym-cymols, ihre Umwandlungsprodukte und deren Überführung in Cumaron- und Cumaronderivate, *Liebigs Ann. Chem.* **372**, 205 (1910).
- 1911 [24] *K. F.* und *A. Hasselbach*, Über Oxindigo, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **44**, 124 (1911).
[25] *K. F.* und *W. Pfaffendorf*, Über Kondensationsprodukte des 2-Cumaronons, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **44**, 114 (1911).
[26] *K. F.* und *W. Vogt*, Über isomere Disulfoxyde des Thianthrens, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **44**, 756 (1911).
[27] *K. F.* und *W. Volk*, Über die Umwandlung von Cumarinen in Cumarinsäuren und in o-Cumarsäuren, *Liebigs Ann. Chem.* **379**, 90 (1911).
[28] *K. F.* und *W. Vogt*, Zur Kenntnis des Thianthrens, *Liebigs Ann. Chem.* **381**, 312 (1911).
[29] *K. F.* und *W. Vogt*, Über Chloride und Bromide des Diphenylsulfids, *Liebigs Ann. Chem.* **381**, 337 (1911).

- 1912 [30] *K. F. und W. Pfaffendorf*, Cumarandion, das Sauerstoffisologe des Isatins, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**, 154 (1912).
- [31] *K. F. und E. Engelbertz*, Über α -Anthrachinonsulfensäuren, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**, 2965 (1912).
- [32] *K. F. und H. Mengel*, Über delta-Thio-gamma-valerolacton, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**, 3408 (1912).
- [33] *K. F., E. Roth, J. Empson, K. Noll und J. Kohlhaas*, Über bicyclische Verbindungen und ihren Vergleich mit dem Naphthalin (1. Mitteilung), Liebigs Ann. Chem. **389**, 305 (1912).
- 1914 [34] *K. F.*, Autoxydation des 1-Methyl-2-naphthols, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**, 1193 (1914).
- [35] *K. F. und G. Schürmann*, Reduktion der Sulfinsäuren mittels Bromwasserstoffs, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**, 1195 (1914).
- [36] *K. F., A. Hasselbach und L. Schröder*, Über Abkömmlinge des 2-Cumaran-2-benzdihydrothiazolspirans, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**, 1640 (1914).
- [37] *K. F., H. Lindemann und E. Roth*, Über bicyclische Verbindungen und ihren Vergleich mit dem Naphthalin (2. Mitteilung), Liebigs Ann. Chem. **404**, 50 (1914).
- [38] *K. F., W. Gross-Selbeck und O. Wicke*, Über *o*-Pseudobromide des Thymols und des *o*-Isopropylphenols und ihre Umwandlung in Cumaranderivate, Liebigs Ann. Chem. **402**, 261 (1914).
- [39] *K. F., A. Hasselbach und L. Schröder*, Zur Kenntnis des Oxindigos (1. Mitteilung), Liebigs Ann. Chem. **405**, 346 (1914).
- [40] *K. F. und E. Bartholomäus*, II. Zur Kenntnis des 2-Thionaphthen-2-cumaronindigos, Liebigs Ann. Chem. **405**, 373 (1914).
- 1915 [41] *K. F. und E. Engelbertz*, Zur Kenntnis des Thianthrens, Liebigs Ann. Chem. **407**, 194 (1915).
- 1919 [42] *K. F. und G. Schürmann*, Über Anthrachinonylschwefelchloride, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**, 2170 (1919).
- [43] *K. F. und G. Schürmann*, Über 4-Aminoanthrachinon-1-sulfensäure, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**, 2182 (1919).
- 1920 [44] *K. F. und E. Auffenberg*, Über einen neuartigen Abbau in der Anthrachinonreihe, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**, 23 (1920).
- 1921 [45] *K. F. und W. Hartmann*, Abbaureaktionen in der Anthrachinonreihe, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**, 193 (1921).
- [46] *K. F.*, Zur Kenntnis der Acetonaphthole, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**, 709 (1921).
- [47] *K. F. und R. Frellstedt*, Über Benzocumaranone, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**, 715 (1921).
- [48] *K. F. und W. Lohmann*, Untersuchungen in der Reihe des 2-Methyl-naphthalins, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**, 2912 (1921).
- [49] *K. F.*, Zur Kenntnis der 1,2-Naphthochinole, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**, 2925 (1921).
- [50] *K. F. und H. Hasenjäger*, Über den Verlauf der Oxindigosynthese, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**, 2931 (1921).
- 1922 [51] *K. F. und H. Leue*, Über die Autoxydation des 2-Aceto-1-naphthols in alkalischer Lösung, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**, 753 (1922).
- [52] *K. F. und F. Kerkow*, Über lineares Benzonaphthoparathiazin, Liebigs Ann. Chem. **427**, 281 (1922).
- 1923 [53] *K. F. und P. Ochwat*, Neues über Dichlor-2,3-naphthochinon-1,4, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**, 1291 (1923).
- [54] *K. F. und H. Ehlers*, Über die Autoxydation des Aceto-1-naphthols, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**, 1304 (1923).
- [55] *K. F. und H. Ehlers*, Über indigoide Verbindungen aus Oxy-2-naphthochinon-1,4-anil und Benzocumaranonen oder Oxythionaphthen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**, 1308 (1923).
- [56] *K. F. und G. Brothuhn*, Über Abkömmlinge des Benzo-4,5-isothiazols, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**, 1630 (1923).
- 1924 [57] *K. F. und E. Köhler*, Chinone anellierter Ringsysteme mit austauschfähigem Halogen im nichtchinoiden Kern, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**, 496 (1924).
- [58] *K. F. und H. Engel*, Zur Kenntnis des Reaktionsverlaufes bei Substitutionsvorgängen, Liebigs Ann. Chem. **439**, 232 (1924).

- 1925 [59] *K. F. und M. Nöhren*, Über Bz-Oxycumaronverbindungen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**, 1027 (1925).
- [60] *K. F. und K. Billig*, Über Abkömmlinge des Diamino-2,3-naphthochinons-1,4, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**, 1128 (1925).
- [61] *K. F. und K. Schimmelschmidt*, Zur Kenntnis der Acetonaphthole, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**, 2835 (1925).
- [62] *K. F. und F. Hass*, Bemerkungen zu der Mitteilung von *R. Lesser, E. Kranepuhl und G. Gad* über die Konstitution des Naphthalins und seiner Derivate, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**, 2845 (1925).
- [63] *K. F.*, Zur Kenntnis des Oxindigos (2. Mitteilung), Liebigs Ann. Chem. **442**, 254 (1925).
- [64] *K. F. und K. Bartens*, Tetramethyl-4,6,4',6'-oxindigo und andere indigoide Verbindungen aus Dimethyl-4,6-cumaranon-3, Liebigs Ann. Chem. **442**, 257 (1925).
- [65] *K. F. und E. Pusch*, Über Dibenzo-4,5,4',5'- und Dibenzo-6,7,6',7'-oxindigo, Liebigs Ann. Chem. **442**, 272 (1925).
- [66] *K. F. und K. Saftien*, Indigoide und andere Verbindungen aus Methoxy-6-cumaranon-3, Liebigs Ann. Chem. **442**, 300 (1925).
- 1926 [67] *K. F. und K. Saftien*, Über 2-Azidocumaranon-(3), Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**, 1246 (1926).
- 1927 [68] *K. F.*, Über bicyclische Verbindungen und ihren Vergleich mit dem Naphthalin (3. Mitteilung), Liebigs Ann. Chem. **454**, 121 (1927).
- [69] *K. F., E. Sudhoff und A. Brettschneider*, Untersuchungen in der Reihe des Benzotriazols, Liebigs Ann. Chem. **454**, 131 (1927).
- [70] *K. F., M. Vorbrodt und G. Siebert*, Untersuchungen in der Reihe des Phenylendi-azosulfides, Liebigs Ann. Chem. **454**, 172 (1927).
- [71] *K. F., E. Modrow, B. Raeke und K. Weber*, Untersuchungen in der Reihe des Benzimidazols, Liebigs Ann. Chem. **454**, 191 (1927).
- [72] *K. F., O. Dieckmann und A. Fingerling*, Über Ketochloride und Chinone des Benzimidazols, Liebigs Ann. Chem. **454**, 225 (1927).
- [73] *K. F. und W. Buchler*, Untersuchungen in der Reihe des Benzothiazols, Liebigs Ann. Chem. **454**, 233 (1927).
- [74] *K. F., K. Eishold und B. Vahlberg*, Untersuchungen in der Reihe des Benzo-4,5-isothiazols, Liebigs Ann. Chem. **454**, 264 (1927).
- [75] *K. F. und H. Tampke*, Untersuchungen in der Reihe des Indazols, Liebigs Ann. Chem. **454**, 303 (1927).
- [76] *K. F. und R. Weldert*, Über Ketochloride und Chinone des Indazols, Liebigs Ann. Chem. **454**, 314 (1927).
- 1928 [77] *K. F., W. Pense und O. Peeters*, Über lineare (Benzo-p-thiazino)-chinone, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **61**, 1395 (1928).
- [78] *K. F. und G. Oehmke*, Über Chinitrole und Chinamine, Liebigs Ann. Chem. **462**, 1 (1928).
- 1929 [79] *K. F., H. Koch und H. Stukenbrock*, Zur Kenntnis des Thianthrens, Liebigs Ann. Chem. **468**, 162 (1929).
- [80] *K. F. und E. Hemmecke*, Zur Kenntnis des Thionaphthens, Liebigs Ann. Chem. **470**, 1 (1929).
- [81] *K. F. und A. Küster*, Über o-Chinamine der Naphthalinreihe und ihre Umwandlung in Homologe der Naphthyl-(2)-essigsäure, Liebigs Ann. Chem. **470**, 20 (1929).
- [82] *K. F.*, Nachruf auf *Theodor Zincke*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **62**, 25 (1929).
- 1930 [83] *K. F. und K. Schimmelschmidt*, Aromatische und hydroaromatische Halogenverbindungen aus β -Naphthol. Ein Beitrag zur Kenntnis des Verlaufs von Substitutionsreaktionen, Liebigs Ann. Chem. **484**, 245 (1930).
- 1932 [84] *K. F. und K. Schilling*, Über den Verlauf der katalytischen Hydrierung des Anthracens, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **65**, 1494 (1932).
- [85] *K. F. und K. Schimmelschmidt*, Über das angebliche 2,3-Chinon des Methyl-1-naphthalins; eine Richtigstellung, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **65**, 1502 (1932).
- 1934 [86] *K. F., R. Böker und F. Wallbaum*, Zur Kenntnis der Chinamine, Liebigs Ann. Chem. **509**, 73 (1934).
- [87] *K. F., H. Güterbock und H. Kühn*, Über bicyclische Verbindungen und ihren Vergleich mit dem Naphthalin (4. Mitteilung): Untersuchungen in der Reihe des Azimidobenzols und des N-Methylazimidobenzols, Liebigs Ann. Chem. **511**, 213 (1934).

- [88] *K. F., W. Franke und W. Bruns*, Untersuchungen in der Reihe des N-Phenyl-pseudo-azimidobenzols, *Liebigs Ann. Chem.* **511**, 241 (1934).
- [89] *K. F. und G. Waltitzki*, Über das angebliche lineare Bis(phenyl-2-triazolo)-benzol, *Liebigs Ann. Chem.* **511**, 267 (1934).
- 1935 [90] *K. F., R. Walter und K. Schilling*, Über tricyclische Verbindungen, in denen Naphthalin mit einem Heterocyclus anelliert ist, *Liebigs Ann. Chem.* **516**, 248 (1935).
- 1936 [91] *K. F. und H. Bestian*, o-Divinylbenzol und Naphthalin, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **69**, 715 (1936).
- 1937 [92] *K. F.*, Über bicyclische Verbindungen und ihren Vergleich mit dem Naphthalin (5. Mitteilung); mit *H. Reitz*, Untersuchungen in der Reihe des Phenylendiazosulfids, *Liebigs Ann. Chem.* **527**, 38 (1937); mit *A. Wolter*, Untersuchungen in der Reihe des Benzothiazols, *Liebigs Ann. Chem.* **527**, 60 (1937); mit *F. Beyerlein*, Untersuchungen in der Reihe des Benzooxazols, *Liebigs Ann. Chem.* **527**, 71 (1937); mit *H. Heering, E. Hemmecke und G. Siebert*, Untersuchungen in der Reihe des Thionaphthens, *Liebigs Ann. Chem.* **527**, 83 (1937).
- [93] *K. F. und H. Bestian*, o-Divinylbenzol und Naphthalin, *Liebigs Ann. Chem.* **533**, 72 (1937).
- 1939 [94] *K. F. und E. Brandes*, Zur Kenntnis der Chinonmethide, *Liebigs Ann. Chem.* **542**, 48 (1939).
- 1942 [95] *K. F., K. Fabel und H. Eckhardt*, Untersuchungen in der Reihe des Indazols (6. Mitteilung über bicyclische Verbindungen und ihren Vergleich mit dem Naphthalin), *Liebigs Ann. Chem.* **550**, 31 (1942).

[182/84]