

Über den Stand und die Perspektiven der organischen Chemie in der Polnischen Volksrepublik

Von JAN MOSZEW

Festvortrag zur 550-Jahrfeier der Universität Leipzig

Wenn ich über den heutigen Stand der Chemie, und besonders der organischen Chemie, in Polen sprechen soll, muß ich gleich am Anfang betonen, daß das Bild der heutigen Chemie in Polen mit dem, was vor dem Kriege war, ganz unvergleichbar ist.

Die Polnische Volksrepublik kam zur Erkenntnis, daß der ökonomisch-politische Fortschritt des Landes eine schnelle Entwicklung der Industrie erfordert, und zwar auch der chemischen Industrie, welche sich auf wissenschaftliche Grundlagen stützen soll, die in wissenschaftlichen Zentren gepflegt werden.

Solche Untersuchungen auf dem Gebiete der theoretischen und synthetischen organischen Chemie werden bei uns vor allem auf den Lehrstühlen der Hochschulen, d. h. der Universitäten und Technischen Hochschulen, teilweise auch der medizinischen Akademien, höheren landwirtschaftlichen und ökonomischen Schulen, außerdem im Institut für organische Synthese der Polnischen Akademie der Wissenschaften, geführt.

Gleich nach dem zweiten Weltkriege, und zwar in der Zeitspanne 1945—1952, mußten unsere Wissenschaftler an den Hochschulen viel Kräfte an die didaktische Arbeit wenden, da man in kurzer Zeit viele Chemiker für die Industrie auszubilden genötigt war. Aus diesem Grunde konnte sich die wissenschaftliche Arbeit im Bereiche der organischen Chemie erst seit dem Jahre 1952 im eigentlichen Tempo entwickeln und kräftigen, auch dadurch, daß seit dieser Zeit die Polnische Akademie der Wissenschaften das Protektorat über das wissenschaftliche Leben im allgemeinen übernommen hat.

Die polnischen Organiker knüpfen teilweise an solche Grundrichtungen an, die schon früher begonnen wurden und in der Tradition der polnischen organischen Chemie lagen.

So werden z. B. Untersuchungen über die Alkaloide der Chinarinde, des Lycopodiums, über die Stereochemie der polycyclischen Kohlen-

wasserstoffe, über die neuen Methoden der Synthese und Umwandlungen der Nitroparaffine sowie der Chinolin-Verbindungen, wie auch auf dem Gebiete der Apparatur und Methodik in der Elementar-Analyse, geführt.

Daneben erscheinen und festigen sich jedoch schon ziemlich stark neue Untersuchungsprobleme, die unter dem Gesichtspunkt der wissenschaftlichen, eventuell auch wirtschaftlichen Bedeutung bearbeitet werden, und die ferner neue Realisationsmöglichkeiten hinsichtlich der Nachkriegsveränderungen in der polnischen Rohstoffbasis (Kohle und ihre Umwandlungsprodukte) berücksichtigen.

Die Untersuchungen im Bereiche neuer Themenstellungen, die durch Wissenschaftler der jüngeren und mittleren Generation durchgeführt wurden, zeitigten manchmal in kürzester Frist wertvolle Ergebnisse, die die Stabilisierung dieser Themen und auch die weitere Entwicklung der Untersuchungen begründen, wie z. B. auf dem Gebiete der organischen Phosphor- und Schwefelverbindungen oder der Terpen-Reihe.

Zu bemerken ist, daß man bisher nicht alle Untersuchungsrichtungen in Angriff nehmen konnte, die wir für die Entwicklung der polnischen organischen Chemie und für den eventuellen Nutzen der organischen Industrie zu bearbeiten wünschten. Außerdem muß man zugeben, daß wir das allgemeine Ergebnis unserer organischen Chemie in solch einem Umfang, wie wir ihn uns wünschten, bis jetzt noch nicht erreichen konnten. Die Ursachen dieser Lage beruhen in der Zerstörung zahlreicher wissenschaftlicher Laboratorien während des Krieges und in der zu kleinen Anzahl von jungen Wissenschaftlern nach dem Kriege. Während des Krieges war die Schulung der jungen Wissenschaftler sowie jede Tätigkeit unserer Hochschulen aufgehoben.

Ich beginne diese kurze Übersicht der Erfolge unserer organischen Chemie und unserer nächsten Pläne mit der Vorstellung solcher Untersuchungen, die der theoretischen organischen Chemie am nächsten stehen.

An der Technischen Hochschule in Warszawa führt Prof. W. POLACKOWA die Untersuchungen über die Geschwindigkeit und den Mechanismus von vielen chemischen Reaktionen, z. B. der Synthese von Pyrazolderivaten, durch. Als Erfolg der Studien über die FRIESSche Verschiebung in der Gruppe von β -Naphtholestern konnte man den intramolekularen Mechanismus von solchen Reaktionen feststellen. Derselbe Lehrstuhl befaßt sich mit dem Konjugationsproblem bei solchen Verbindungen wie 1,2- und 1,3-Diphenyl- und 1,2,3-Triphenyl-benzol, wobei physikalische Methoden (wie die Bestimmung von Dissoziationskonstanten, Dipolmomenten und UV-Spektren) angewendet werden.

Umfangreich ist das Gebiet der Untersuchungen über die Symmetrieelemente der polycyclischen Kohlenwasserstoffe, die an der Universität Poznań unter der Leitung von Prof. J. SUSZKO geführt werden. Das Hauptziel dieser Untersuchungen ist die Feststellung der Molekülsymmetrie von chemischen Einheiten, wie Naphthalin, Anthrazen und von manchen heterocyclischen Verbindungen, wie z. B. Dinaphtho- γ -Pyron, Thianthren u. a.

Auf Grund physikalischer Untersuchungen, und zwar röntgenographischer, Untersuchungen der Molekülspektren, Messungen von Dipolmomenten, konnte man für Naphthalin den flachen Molekülbau von hohem Grad der Symmetrie feststellen. Jedoch waren die mit Hilfe der physikalischen Methoden erlangten Ergebnisse nicht immer eindeutig. Sie gaben in Fällen der Bezeichnung der Symmetrie-Elemente für einzelne Naphthalin-Derivate nicht immer eindeutige Antwort.

Die alten, klassischen chemischen Methoden zur Bezeichnung der Gleichwertigkeit von einzelnen Stellungen im Naphthalin-Kern mit Hilfe der Substitutionsmethode gaben auch nicht volle Garantie der Genauigkeit.

In den neueren Untersuchungen von J. SUSZKO bediente man sich anderer, zuverlässiger, stereochemischer Kriterien hinsichtlich der disubstituierten Naphthalin-Derivate. Von der Annahme ausgehend, daß unter den 10 stellungsisomeren disubstituierten Naphthalin-Derivaten mit gleichen Substituenten 6 Stellungs-paare Gleichwertigkeit ihrer Stellungen aufweisen (d. h. 1-4, 1-5, 1-8, 2-3, 2-6, 2-7), führte man in solche Stellungen 2 identische Substituenten, und zwar Sulfinyl-Essigsäure-Gruppen, ein, welche die Wirkung der Asymmetrie-Zentren im Naphthalinkern ausüben

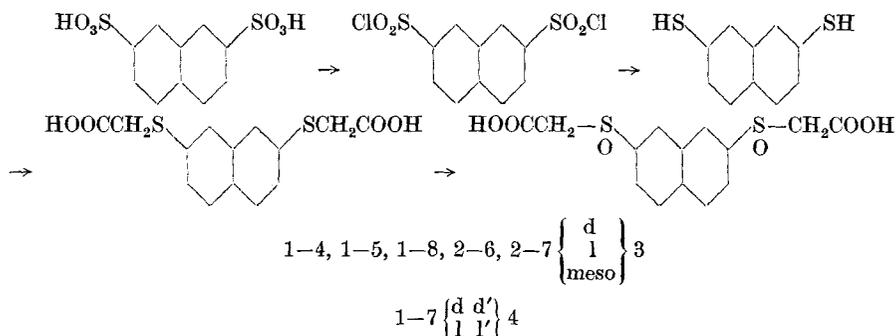
Im Sinne der klassischen Stereochemie kann man im Falle der Gleichwertigkeit der gegebenen 2 Stellungen die Ausbildung von 3 stereoisomeren Verbindungen erwarten, und zwar der linksdrehenden, der rechtsdrehenden (beider in Form eines Razemats) sowie der Meso-Form, welche sich infolge intramolekularer optischer Kompensation bildet.

Sind jedoch die Stellungen nicht gleichwertig, dann sollten sich vier stereoisomere Verbindungen in Form zweier verschiedener Razemate bilden. Auf diese Weise kann man die Elemente der Molekülsymmetrie bestimmen, da die Gleichwertigkeit der Stellungen ein Beweis der Existenz einer Symmetrie-Fläche oder eines Symmetrie-Zentrums ist.

Als Ergebnisse der systematischen Untersuchungen auf dem Gebiete der bis-Sulfinyl-Essigsäure-Derivate des Naphthalins konnte man mittels dieser stereochemischen Methode feststellen, daß diejenigen der letztgenannten Verbindungen, die die Substituenten in den Stellungen

1—4, 1—5, 1—8, 2—6 und 2—7 tragen, zwei optisch aktive und eine inaktive Meso-Form bilden. Auf diese Weise konnte man feststellen, daß diese Stellungs-paare tatsächlich gleichwertig sind.

In analog durchgeführten Versuchen über die 1—7 disubstituierten Derivate konnte man dagegen das Auftreten von zwei verschiedenen Razematen feststellen, die sich in zwei Antipoden-Paare zerlegen lassen, was einen Beweis für Ungleichwertigkeit der Stellungen 1—7 liefert.

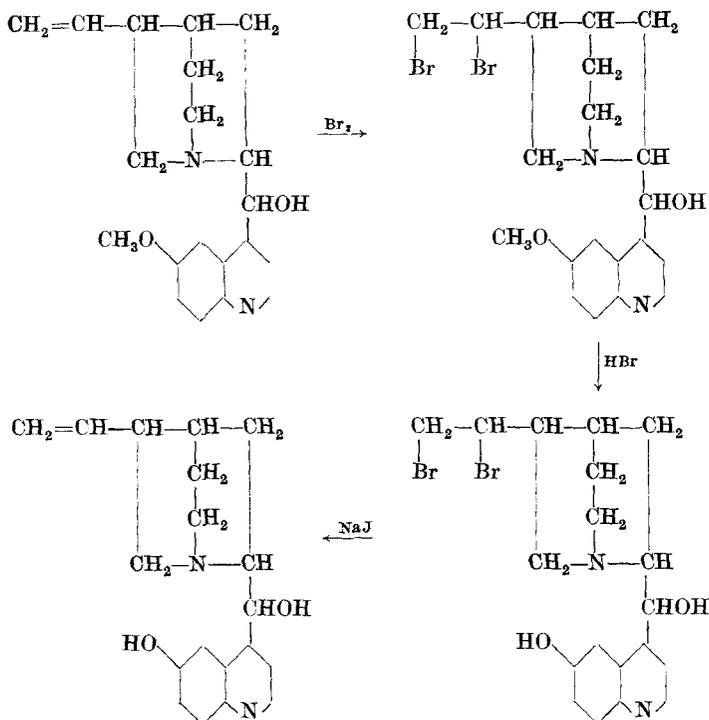


Außer den Untersuchungen über die Naphthalin-Gruppe, die schon bald beendet sein werden, sind in der letzten Zeit auch Arbeiten über die Ermittlung des Molekülbaues von Anthrazen, Dinaphthopyron und Thianthren mittels derselben stereochemischen Methode unternommen worden.

Mit stereochemischen Problemen beschäftigen sich gleichfalls die seit 20 Jahren durchgeführten Untersuchungen von J. Suszko über die Umwandlungen von Alkaloiden der Chinarinde. Es wurden Methoden ausgearbeitet, die bei den natürlichen Alkaloiden sowie ihren Dihydro-Derivaten die Epimerisation durch eine räumliche Umlagerung an dem Carbinol-Kohlenstoffatom verursachen.

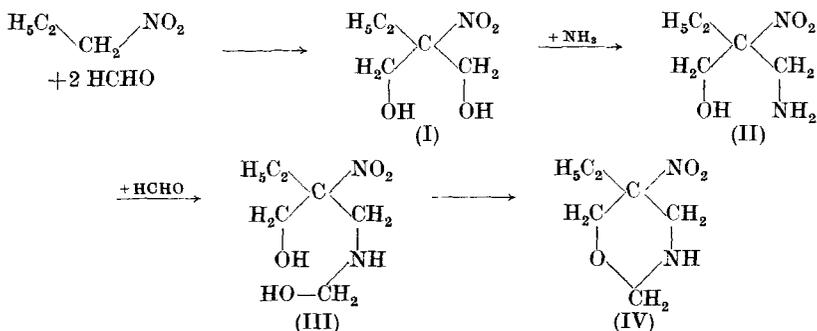
Bei diesen Untersuchungen handelte es sich um eine Möglichkeit der Synthese höherer Äther-Homologe von Epi-Alkaloiden der Chinin-Gruppe. Es ist allgemein bekannt, daß solche höheren Homologe, die im strukturellen Sinne zu den natürlichen Alkaloid-Reihen gehören (wie z. B. Isoamyläther des Dihydrocupreins, d. h. Eucupin, oder Isooctyläther, d. h. Wuzin) stärker als Chinin selbst wirken. Deshalb erschien es interessant, die Methode der Synthese von entsprechenden Äther-Derivaten der Epi-Reihe zu bearbeiten.

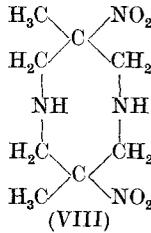
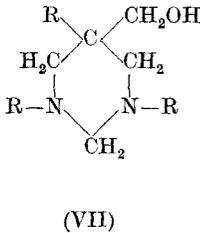
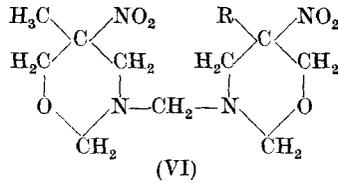
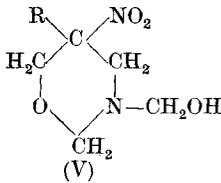
Für die Hydroalkaloide, z. B. Hydrochinin bzw. Hydrochinidin, wurde eine neue Methode angewendet, welche auf der Tosylierung, d. h. der Esterifizierung mit Toluol-sulfochlorid, der ursprünglichen



Auf Grund der bisher durchgeführten Untersuchungen wurden die richtigen Bedingungen für die Bildung der Nitroparaffine bei der unmittelbaren Nitrierung bestimmt.

Im großen Zyklus weiterer Arbeiten über die Umwandlungen der Nitroverbindungen hat man besonders interessante Prozesse, und zwar neue Synthesemöglichkeiten von heterocyclischen Verbindungen der Oxazin- und Pyrimidin-Reihe, kennengelernt. Die Nitroparaffine reagieren nämlich leicht mit Formaldehyd und Ammoniak bzw. mit den Aminen, wobei in Abhängigkeit von den quantitativen Verhältnissen der reagierenden Stoffe mehrere Reaktionstypen festgestellt wurden.



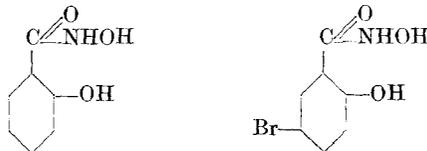


Z. B. erfolgt mit 1-Nitropropan eine Addition zweier Formaldehydmoleküle (I), dann reagiert eine von den Methylol-Gruppen mit Ammoniak (II), und es bildet sich folglich die N-Methylol-Verbindung (III), die sich zuletzt unter Wasser-Abspaltung zu einer Oxazin-Verbindung cyclisiert (IV). Man kann manchmal bei diesen Reaktionen der N-Methylol-Verbindungen Derivate des Oxazins fassen (V) und gleichfalls durch ihre weitere Kondensation Verbindungen, die aus zwei mittels einer Methylengruppe verknüpften Oxazin-Ringen aufgebaut sind (VI).

Unabhängig von dem Oxazin-Verlauf der Reaktion kann man diesen Prozeß auch so lenken, daß sich als Endprodukte Pyrimidin-Derivate bilden (VII) und nebenbei auch interessante Verbindungen, in welchen ein achtgliedriger Ring mit 2 Stickstoffatomen von der Konstitution des 1,5-Diazacyclooctans vorkommt (VIII).

Den Wert der großen Anzahl so erhaltener, neuer und theoretisch interessanter Verbindungen erhellt die Tatsache, daß sich unter ihnen physiologisch aktive Substanzen befinden, die *in vitro* und *in vivo* bakteriostatische Wirkung auf Tuberkelbazillen ausüben. Zu solchen gehört z. B. die Verbindung (IV).

Prof. URBAŃSKI entdeckte auch eine andere Gruppe von antituberkulös wirkenden Verbindungen, die Hydroxamsäuren von Derivaten der Salicylsäure



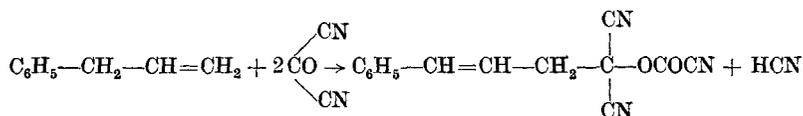
„T 40“ (schon in England eingeführt)

Zu den organisch-synthetischen Arbeiten rechnen auch die Untersuchungen über die Chemie und den Mechanismus der Reaktionen

von Carbonylcyanid (Mesoxalsäuredinitril). Diese Verbindung, die vor 23 Jahren von R. MALACHOWSKI in Polen entdeckt wurde, zeigt eine ähnliche Struktur wie Phosgen und eine große Reaktivität, besonders gegen ungesättigte Verbindungen.

Sie reagiert mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen schon bei Zimmertemperatur und ohne jede Katalysatoren, wobei eine charakteristische Färbung eintritt, die von der Anzahl der Wasserstoffatome an den ungesättigten Kohlenstoffatomen abhängig ist. So tritt z. B. in Anwesenheit von Olefin-Kohlenstoff, der keine Wasserstoffatome trägt, eine orangerote Färbung, im Falle eines Wasserstoffatoms eine grüne, im Falle von zwei Wasserstoffatomen ($=HC_2$) dagegen keine Färbung auf. Reaktionen dieser Art können sich zur Konstitutionsermittlung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe eignen.

Die große Reaktivität des Carbonylcyanids konnte man auch in den letzten Jahren bei den von O. ACHMATOWICZ geführten Untersuchungen feststellen. Untersucht wurden bisher die Reaktionen mit aromatischen Derivaten der ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

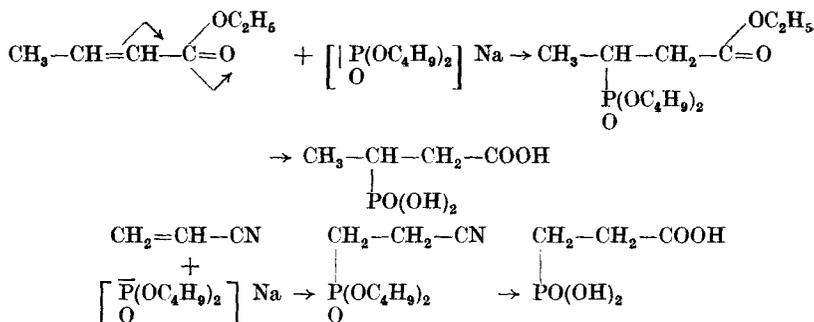


Ein Beispiel der Reaktivität von Carbonylcyanid bildet die Kondensation des Allylbenzols mit zwei Molekülen des Cyanids, wobei sich ziemlich komplizierte Polynitril-Verbindungen bilden. Ihre Molekülstruktur konnte man zweifelsfrei feststellen.

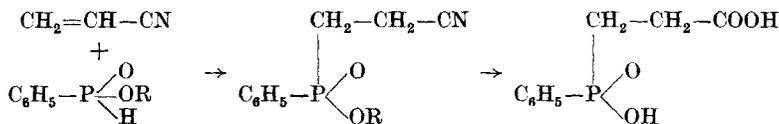
Die Untersuchungen über die Reaktion des Carbonylcyanids geben die Möglichkeit, nicht nur ihren wissenschaftlichen Wert, sondern auch manche neue, physiologisch sehr aktive Substanzen kennenzulernen.

In die Reihe von Untersuchungen, welche gleichfalls mit den Problemen der physiologischen Aktivität verknüpft sind, gehören die Arbeiten von B. BOCHWIC und J. MICHALSKI auf dem Gebiete der Chemie der organischen Phosphorverbindungen. Diese Wissenschaftler stellten fest, daß die Dialkylphosphite sich in Anwesenheit basischer Katalysatoren an ungesättigte Systeme zu den α - β -ungesättigten Estern, Nitrilen und Ketonen addieren, wobei entsprechende Phosphonsäuren entstehen.

Solche Prozesse kann man erklären, indem man annimmt, daß der nucleophile Charakter der Dialkylphosphite ihre Addition an die ungesättigten Systeme ermöglicht.

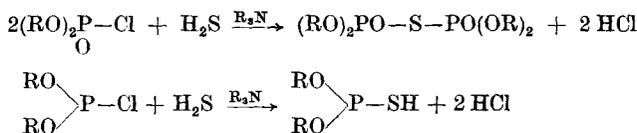


Den Autoren gelang es weiter zu zeigen, daß ähnlich aktiv auch die Alkylester der Arylphosphinsäure (z. B. Phenyl-Butylphosphit) reagieren, die sich zu den α - β -ungesättigten Estern und Nitrilen addieren und entsprechende β -Phenylphosphinsäure-Derivate bilden:



Diese allgemein anwendbare Methode zeichnet sich durch gute Ausbeute an Endprodukten aus.

Von den weiteren Ergebnissen von J. MICHALSKI kann man die neue Reaktion von Dialkylchlorphosphaten mit Schwefelwasserstoff in Anwesenheit von tertiären Aminen angeben:

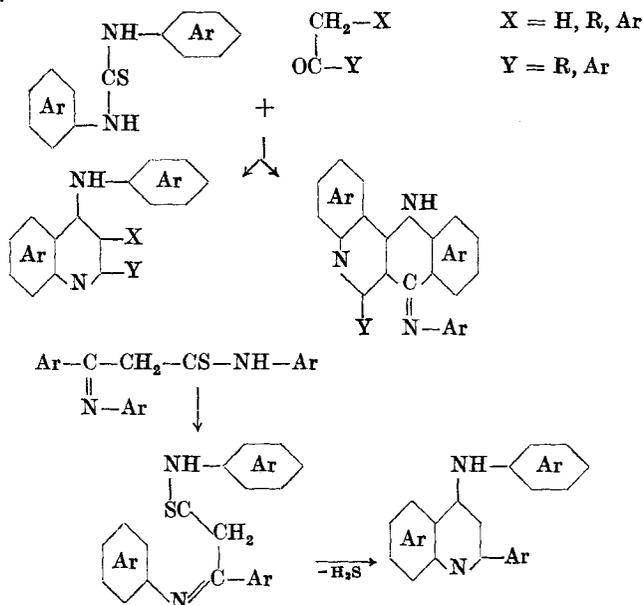


Die auf diese Weise erhaltenen Tetraalkyl-thiopyrophosphate üben eine tödliche Wirkung auf Insekten schon bei sehr niedriger Konzentration aus.

Interessant ist gleichfalls die neue Methode der Synthese von Dialkylthiophosphiten, die sich durch eine große chemische Aktivität auszeichnen. Die Arbeiten auf diesem Gebiete sind in vollem Gange.

Die Chemie der heterocyclischen Verbindungen repräsentieren die Untersuchungen über die Synthese von Chinolin-Verbindungen mittels einer neuen Methode, welche auf der Einwirkung von symmetrischen Diaryl-Harnstoff oder Thioharnstoff-Derivaten auf verschiedene Verbindungen mit Ketomethylen-Gruppe beruht. Diese von K. DZIEWOŃSKI und J. MOSZEW entdeckte Methode wurde durch letzteren weiterentwickelt und ausgebaut, wobei neben den bisher auf diese Weise syn-

thetisierten Verbindungen mit einem Chinolinring auch kompliziertere Verbindungen vom Typus der Dichinolin-Derivate erhalten werden konnten.



Während der Untersuchungen über den Mechanismus dieser Prozesse konnte man die intermediäre Bildung von Anilo-Anilid-Derivaten der Aroylessigsäure fassen, die sich schließlich zu den Chinolin-Verbindungen cyclisieren.

Zwei große Laboratorien an den Technischen Hochschulen führen Untersuchungen in der Gruppe der Terpene, besonders von solchen, welche aus einheimischen Stoffen zugänglich sind, durch. Während dieser Untersuchungen stellte H. KUCZYŃSKI fest, daß die unlängst veröffentlichte neue polnische Methode von E. SUCHARDA, welche auf der Einwirkung einer Lösung von Kaliumnitrat in konz. Salpetersäure auf ungesättigte Terpen-Kohlenwasserstoffe beruht, allgemein anwendbar ist. Diese Methode ermöglicht, viele ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Camphen, Bornylen, Limonen, Pinen) in entsprechende Nitrats überzuführen, und aus diesen nach einer Reduktion mit Zinkstaub Terpenalkohole, wie Borneol, Fenchol, Terpeneol u. a., mit einer Ausbeute von 92% darzustellen.

Noch ziemlich jung sind die umfangreichen durch S. MALINOWSKI an der Technischen Hochschule in Warszawa durchgeführten Untersuchungen auf dem Gebiete organischer Kontakt-Prozesse. Vor allem werden hier Untersuchungen über die Aldol-Reaktionen in der

Gasphase entwickelt. Eine derartige Durchführung dieser Reaktionen bildet den einfachsten und billigsten Weg zur Darstellung verschiedener organischer Halbprodukte, und besonders von Monomeren, die in der Kunststoffindustrie benutzt werden. Parallel führte man auch Untersuchungen über möglichst aktive Katalysatoren durch, die zu den Aldolreaktionen dienen können.

In dem gegebenen Umriß, der den Stand der organischen Chemie in Polen darstellen sollte, finden sich nur die wichtigsten bei uns gepflegten Forschungsrichtungen. Er soll Ihnen, meine geehrten Kollegen, nur zur allgemeinen Orientierung dienen, was bei uns auf dem Gebiete der organischen Chemie bearbeitet wird.

Ich sollte zugleich in Kürze auch andere Elemente unserer Arbeit besprechen, wie das Niveau der Laboratoriumstechnik, der Ausstattung der Laboratorien, die Anwendung von physikalischen Methoden usw.

Mit Stolz können wir betonen, daß unsere Physiko-Chemiker neue, originelle Methoden entwickeln, wie z. B. KAMIENSKI, der erfolgreich im Bereiche der potentiometrischen Chromatographie tätig ist, oder W. KEMULA, der eine chromatopolarographische Methode ausarbeitete, die mit großen Nutzen bei der Trennung von Mischungen isomerer Verbindungen, wie Nitrophenole, Nitraniline, angewendet werden kann.

Die polnische Literatur berichtet ständig von weiteren Erfolgen von Prof. B. BOBRAŃSKI, der die Halbmikroapparatur zur Elementaranalyse verbesserte.

Wir müssen jedoch mit Bedauern unterstreichen, daß der gegenwärtige Stand unserer experimentellen Arbeitsmethoden im Verhältnis zu den neuzeitlichen Möglichkeiten und Erfordernissen noch nicht so hoch ist, wie wir uns wünschen.

Die schweren Kriegserlebnisse und Zerstörungen unseres Landes ermöglichten uns noch nicht, ein so hohes Niveau zu erlangen, wie wir erstreben, da wir noch nicht so reich sind. Die Ausstattung unserer organischen Laboratorien mit neuzeitlichen Geräten, z. B. mit den Apparaten zur Spektral-Analyse, gestaltet sich noch nicht günstig.

Diese Aussage bedeutet jedoch nicht, daß wir auf den Weg zu wissenschaftlichen Höhen verzichten wollen.

Dank der schweren aber ausdauernden Tagesarbeit aller Werktätigen unserer Volksrepublik erlangen wir Jahr für Jahr immer bessere Lebensbedingungen und immer mehr Mittel für solche kostbaren Disziplinen, wie die organische Chemie, die zur guten Ausstattung große Aufwendungen erfordert, von denen die Möglichkeit des guten Experimentierens abhängig ist.

Wir sind tief überzeugt, daß wir in den nächsten 5—10 Jahren in der Lage sein werden, unseren geehrten Kollegen von den befreundeten Ländern größere wissenschaftliche Errungenschaften zu melden.

Krakau, Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 16. September 1959.