

# Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, Seite 433—440

Aufsatzteil

2. November 1915

## Zum achtzigsten Geburtstag von Adolf von Baeyer.

Von C. GRAEBE.

Am 31. Oktober vollendet Adolf von Baeyer sein 80. Lebensjahr. Gerne würden, wie bei früheren Gelegenheiten, seine Schüler, seine Freunde, seine Verehrer an diesem Tage nach München eilen, um dem hochverehrten Jubilar ihre Glückwünsche darzubringen, doch hat derselbe in Anbetracht der Zeitverhältnisse jede Festlichkeit abgelehnt. Der Tag, an dem Adolf von Baeyer vor 80 Jahren geboren wurde, bleibt aber doch für uns Chemiker ein Festtag, an dem wir mit Dankbarkeit und Verehrung des Forschers gedenken, der so Außerordentliches für die Wissenschaft geleistet hat, der in so hohem Maße das Studium der Chemie förderte, und dem auch die chemische Industrie zu so großem Danke verpflichtet ist. Vor allem werden diejenigen, welche das Glück hatten, in seinem Laboratorium zu arbeiten, nie vergessen, welche reiche Belehrung und Anregung sie von ihm erhalten haben und in welcher wohlwollenden und wahrhaft uneigennütigen Weise er jedes tüchtige wissenschaftliche Streben förderte. Unermüdlich hat er während einer langen Reihe von Jahren geforscht und gelehrt und sein ganzes Interesse der Wissenschaft zugewandt; ununterbrochen, aber ohne Hast und Übereilung arbeitend, ist ihm seine Leistungsfähigkeit und Geistesfrische bis ins hohe Alter bewahrt geblieben.

In dankenswerter Weise hat er selbst vor 10 Jahren als Einleitung zu seinen gesammelten Werken seinen Werdegang geschildert und interessante Aufschlüsse über Entstehung und Zusammenhang seiner Untersuchungen mitgeteilt. So haben wir von ihm erfahren, daß er schon in ganz jungen Jahren sich mit Vorliebe mit Chemie beschäftigte, eifrig an der Hand von Stöckhards Schule der Chemie experimentierte und auch schon frühe den Weg der Entdeckungen betreten hat. Infolge des Einflusses eines vorzüglichen Lehrers der Mathematik hat er aber in den ersten Semestern auf der Universität seiner Vaterstadt Berlin sich nicht dem Studium der Chemie, sondern dem der Mathematik und Physik zugewandt. Nachdem er als Einjähriger seinen Militärdienst absolviert hatte, begann er darauf in Heidelberg seine chemischen Studien. Seine private Beschäftigung mit Chemie während seiner Schulzeit hatte ihn schon so gefördert, daß nach einem, der Analyse gewidmeten Semester ihm Bunsen eine Arbeit über idiochemische Induktion übertrug und ihn dann veranlaßte, zu prüfen, ob das aus der Kakodylsäure dargestellte Methylchlorid mit dem nach anderen Methoden erhaltenen identisch sei. So kam es, daß er sich für jene Arsenikverbindung interessierte und den Entschluß faßte, sie zum Gegenstand einer Untersuchung zu machen. Inzwischen war er mit Kekulé, dessen Vorlesungen er mit Begeisterung gehört hatte, in freundschaftlichen Verkehr getreten; er siedelte daher als erster Praktikant in das von demselben errichtete Privatlaboratorium über und vollendete dort seine schöne, 1858 veröffentlichte Arbeit über organische Arsenverbindungen. Sie erschien also in demselben Jahr wie Kekulé's berühmte Abhandlung über die Natur des Kohlenstoffs, also in jener Zeit, in der das Fundament zur Strukturtheorie gelegt wurde. Trotz seiner Verehrung für Kekulé's glänzende Tätigkeit entwickelte sich sein Forschen ganz selbständig und in anderer Richtung wie die seines Lehrers und Freundes. Während für Kekulé bei seinen experimentellen Untersuchungen die Prüfung theoretischer Ansichten das wichtigste Ziel war, interessierte sich Baeyer für die

chemischen Verbindungen als Naturobjekte, für ihre Eigenschaften und für die chemischen Vorgänge. Infolge seiner scharfen Beobachtungsgabe, seiner kritischen Begabung und seiner schöpferischen Phantasie gelangte er auf diesem Wege zu seinen großen Entdeckungen, die dann auch zu wichtigen theoretischen Ergebnissen führten.

In seiner oben erwähnten Abhandlung hat Kekulé, auf Baeyers Resultate Bezug nehmend, sie als Beweise für die Konstanz der Valenz verwertet. Baeyer, der diese Frage nicht speziell erörterte, begnügte sich zu zeigen, daß es zwei Reihen organischer Arsenverbindungen gibt; in der einen ist das Arsen mit drei, in der anderen mit fünf Äquivalenten verbunden. Die Art und Weise, wie er dies durch Formeln veranschaulichte, spricht, im Gegensatz zu Kekulé's Ansicht, zugunsten der Annahme von wechselnder Valenz.

Nachdem jene Untersuchung abgeschlossen war, bekamen Baeyers Arbeiten eine andere und, wie sich bald zeigte, sehr glückliche Richtung. Im Begriff, Kekulé nach Gent zu folgen, lernte er bei einem Besuch in Elberfeld Adolf Schlieper kennen, der in der Mitte der 40er Jahre im Liebig'schen Laboratorium über Harnsäure gearbeitet und sich dann mit Erfolg der Industrie zugewandt hatte. Baeyers Begabung richtig erkennend, übergab er ihm seine bis dahin sorgfältig aufbewahrten Präparate. Er sollte sich nicht täuschen. Noch während seines Aufenthalts in Gent überreichte Baeyer der belgischen Akademie die Abhandlung: „Recherches sur le groupe urique par A. Schlieper et A. Baeyer“, in der die Entdeckung der Pseudoharnsäure mitgeteilt ist. Es war dies der erste Schritt zu der schönen und einfachsten Synthese der Harnsäure, die aber erst 35 Jahre später, als Emil Fischer zeigte, daß die Pseudoharnsäure sich in Harnsäure verwandeln läßt, eine vollständige wurde.

Im Frühjahr 1860 kehrte Baeyer nach Berlin zurück und habilitierte sich dort an der Universität. Jetzt handelte es sich für ihn darum, eine geeignete Arbeitsstätte zu finden. Diese Frage löste sich sehr bald aufs glücklichste. An dem Gewerbeinstitut, dem Vorläufer der technischen Hochschule, wurde eine Lehrerstelle für organische Chemie eingerichtet und ihm übertragen. So kam er in den Besitz des Laboratoriums, welches durch ihn berühmt wurde, und in dem er während 12 Jahren tätig war. Wenn auch nur für etwa 20 Praktikanten Plätze vorhanden waren, so war es doch für die damalige Zeit geräumig, und Baeyer hatte verstanden, es zweckmäßig einzurichten. Bald stellten sich Schüler ein, die unter seiner Leitung ihre Doktorarbeiten ausführten, dann kamen etwas ältere Praktikanten, die sich weiter ausbilden oder eigene Arbeiten ausführen und sich der wissenschaftlichen Laufbahn widmen wollten. Auch eine Reihe von Mediziner, die schon Privatdozenten oder Assistenten waren, arbeitete einige Zeit in Baeyers Laboratorium. So wurde es rasch ein Mittelpunkt reger wissenschaftlicher Tätigkeit.

Die Untersuchungen über Harnsäure, die Baeyer in den ersten Jahren seiner Dozentenlaufbahn zum Abschluß brachte, betrafen wesentlich die Verbindungen der Alloxangruppe. Durch Entdeckung der Barbitursäure gelangte er zu derjenigen Substanz, von welcher sich diese Körper naturgemäß ableiten ließen, und die einen klaren Blick in ihre Konstitution möglich machte. Diese Beschäftigung mit

der Harnsäure führte ihn, so merkwürdig es auf den ersten Blick erscheinen mag, zur Angriffnahme eines seiner größten und erfolgreichsten Arbeitsgebiete, zu dem des Indigos. Baeyer hat selbst berichtet, daß ihm die große Ähnlichkeit der Eigenschaften des Isatins mit denen des Alloxans aufgefallen war, und daß er deshalb versuchte, auch dieses auf eine Grundsubstanz zurückzuführen. In Gemeinschaft mit C. A. Knop gelang ihm 1866 die Reduktion des Isatins zum Dioxindol und Oxindol. Dann zeigte sich aber, daß das letzte Sauerstoffatom durch die gebräuchlichen Reduktionsmittel nicht zu entfernen war. Er mußte daher versuchen, ein neues Verfahren aufzufinden. Nach einer Reihe von Versuchen fand er, daß durch Glühen mit Zinkstaub dieses Ziel zu erreichen ist. So gelangte er 1866 zur Entdeckung des Indols. Über die Auffindung dieser wichtigen Methode sagte er später: „Der beinahe übergroße Aufwand an Zeit und Arbeit, der die Auffindung der zu dem letzteren Zweck notwendigen Zinkstaubmethode gekostet hatte, wurde übrigens schon 1868 durch die in meinem Laboratorium von den Herren Graebe und Lieberman auf Grund derselben gemachten Entdeckung des künstlichen Alizarins belohnt.“

Nachdem Baeyer durch Abbau des Indigos zu so wichtigen Resultaten gelangt war, betrat er auch bald den Weg der Synthese; 1870 gelang es ihm, den Indigo aus dem Isatins darzustellen. Am Schluß der kurzen Mitteilung über diese schöne Entdeckung hat er, gestützt auf Versuche über Pyrrol, die heute noch gültigen Konstitutionsformeln für Indol, Pyrrol und Furfuran aufgestellt. Mit diesen Ergebnissen schließt die erste Epoche der Untersuchungen über Indigo.

Nachdem Kekulé 1865 seine Theorie der aromatischen Verbindungen entwickelt hatte, kam Baeyer auf die Idee, die Richtigkeit der Benzolformel durch Reduktion der Phthalsäure zu prüfen. Er veranlaßte einen seiner Praktikanten, hierüber Versuche anzustellen, was zur Entdeckung der Hydrophthalsäure führte, ein Resultat, welches dann bei den Arbeiten über Honigsteinsäure sofort fruchtbringend wurde. Die Inangriffnahme dieses neuen Untersuchungsgebiets wurde durch den Umstand veranlaßt, daß Carl Scheibler, ein gern gesehener Besucher des Laboratoriums in der Klosterstraße, Baeyer ein Kästchen mit Honigstein überbrachte. Nach dem, was man über die Melithsäure wußte, lag die Vermutung nahe, daß sie als eine Acetylendicarbonsäure anzusehen sei. Baeyer unternahm es, diese Ansicht einer experimentellen Prüfung zu unterziehen. Beim Erhitzen der Honigsteinsäure mit Kalk wurde jedoch beim Einleiten der Dämpfe in eine Kupferchlorürlösung kein Niederschlag erhalten. Die Säure war glatt in Kohlensäure und Benzol zerfallen. Auch die weitere Untersuchung bestätigte, daß sie zu den aromatischen Säuren gehört und als Benzolhexacarbonsäure zu betrachten ist. Dann wurde die wichtige Beobachtung gemacht, daß sie bei der Reduktion sechs Atome Wasserstoff aufnimmt und in Hydromellithsäure übergeht. Diese ermöglichte die Entdeckung einer Reihe neuer Benzolcarbonsäuren. Durch abwechselndes Reduzieren und Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure erhielt Baeyer aus der Melithsäure alle damals bekannten Benzolcarbonsäuren, mit Ausnahme der Terephthalsäure. Er entdeckte zwei neue vierbasische und zwei neue dreibasische Säuren, so daß er 1871 darauf hinweisen konnte, daß nun von den zwölf theoretisch möglichen Benzolcarbonsäuren alle außer der fünfbasischen bekannt sind. Im Jahre 1868 hatte er ferner die interessante Beobachtung gemacht, daß die Hydromellithsäure beim Erhitzen mit Salzsäure in eine isomere Säure übergeht. Die große Bedeutung dieser Tatsache ergab sich aber erst später durch die Wiederaufnahme seiner Versuche über hydroaromatische Verbindungen.

Zu derselben Zeit, in der Baeyer sich mit der experimentellen Erforschung von Indigo und Melithsäure beschäftigte, hat er auch seine Abhandlung: „Über die Wasserentziehung und ihre Bedeutung für das Pflanzenleben und die Gärung“, veröffentlicht. Es waren also chemische Vorgänge die sich in der Natur abspielen, denen er hier sein Interesse zuwandte. Die Ideen, die er damals über Anhydridbildung und Kondensation entwickelte, bilden die Einlei-

tung zu seinen späteren experimentellen Untersuchungen der durch Wasserentziehung und Kondensation entstehenden Verbindungen. Von chemischem wie von pflanzenphysiologischem Interesse ist die in dieser Abhandlung 1870 aufgestellte Ansicht, daß der Vorgang der Zuckerbildung unter dem Einfluß des Chlorophylls auf einer Reduktion der Kohlensäure zum Aldehyd der Ameisensäure und der darauf folgenden Kondensation dieses Aldehyds zu Zucker beruht.

Während Baeyer in den ersten Jahren seiner Tätigkeit im Laboratorium des Gewerbeinstituts sich mit Vorliebe mit dem Studium von Substanzen beschäftigte, die dem Naturreich entstammen, machte er 1871, also gegen Ende seiner Berliner Zeit, die Entdeckung einer neuen, auf synthetischem Wege erhaltenen Körpergruppe. Bestrebt, eine Methode aufzufinden, die es besser als bisher gestattete, die Säuren zu Aldehyden oder Alkoholen zu reduzieren, hat er, seiner Arbeitsweise entsprechend, in einem Reagenrohr Phthalsäureanhydrid mit Pyrogallussäure erhitzt. Die Masse wurde rot, es hatte sich eine gefärbte Substanz gebildet, und das erste Phthalein war entdeckt. Indem er nun an Stelle der Pyrogallussäure Resorcin anwandte, erhielt er den wichtigsten dieser neuen Farbstoffe, das schöne Fluorescein. Aus Phenol, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt werden mußte, entstand das Phenolphthalein. So waren die Ausgangspunkte für die großen in Straßburg fortgesetzten und in München zum Abschluß gelangten Untersuchungen über die Phthaleine gewonnen. Auch beobachtete Baeyer schon damals, daß auch Aldehyde mit den Phenolen unter Wasserentziehung Kondensationsprodukte liefern.

Im Laufe seiner 12jährigen Tätigkeit in Berlin hat er noch über andere Gegenstände gearbeitet, so über Neurin, Picolin, Bildung von Nitrosokörpern usw. So gehen also die ersten Anfänge vieler seiner späteren großen Untersuchungen auf diese Zeit zurück. Im richtigen Moment hat er sie später wieder aufgenommen.

Als dann Baeyer 1872 dem Ruf an die neue Reichsuniversität in Straßburg Folge leistete, handelte es sich darum, daselbst den ganzen chemischen Unterricht neu zu organisieren, was ihm vortrefflich gelang. Wenn auch anfangs die Zahl der Praktikanten klein war, so hatten sich doch schon bald einige hervorragende junge Chemiker eingefunden, die er an seinen Arbeiten, welche wesentlich das Gebiet der Kondensationsprodukte von Aldehyden mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Phenolen und dasjenige der Phthaleine betrafen, beteiligen konnte. In ansprechender und humorvoller Weise hat Emil Fischer das rege wissenschaftliche Treiben und Schaffen sowie die angenehmen freundschaftlichen Verhältnisse im dortigen Laboratorium beschrieben. Diese Schilderung hat Baeyer in seine Lebenserinnerungen aufgenommen. In dieser Zeit hatte Baeyer auch die Genugtuung, daß eines der von ihm entdeckten Phthaleine die technische Gewinnung neuer, prachtvoller Farbstoffe möglich machte. Heinrich Caro, dem Baeyer eine Probe von Fluorescein übergab, um Versuche über dessen industrielle Anwendung anzustellen, entdeckte das Eosin. Hierdurch wurde auch die Fabrikation von Phthalsäure und von Resorcin begründet, was dann die wissenschaftlichen Arbeiten sehr erleichterte.

Die freundschaftlichen Beziehungen zu Caro führten 1874 zur Inangriffnahme eingehender Versuche über Nitrosoverbindungen. Letzterer hatte einige Jahre vorher das Nitrosodimethylanilin entdeckt, aber noch nichts darüber mitgeteilt. Er übergab jetzt eine Probe an Baeyer. Die gemeinschaftliche Arbeit beider lehrte die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Dimethylanilin kennen und führte auch zur Entdeckung des Nitrosophenols. Dann gelang es Baeyer, das Nitrosobenzol und das Nitrosonaphthalin darzustellen. An der weiteren Untersuchung der Nitrosoverbindungen beteiligten sich mehrere Schüler des Straßburger Laboratoriums, und durch alle diese Arbeiten erlangten die Nitrosoderivate erhöhte Bedeutung.

Auf die nur dreijährige Straßburger Periode folgte in Baeyers Leben seine langjährige Wirksamkeit in München, wohin er als Liebigs Nachfolger im Herbst 1875 übersiedelte. Da Liebig während seiner Münchner Zeit keine Schüler in sein Laboratorium aufnahm, sondern sich

auf Vorlesungen und seine Tätigkeit als Akademiker beschränkt hatte, so sollte etwas ganz Neues geschaffen werden. Baeyer unternahm es, ein Unterrichts- und Forschungslaboratorium von einer Größe und Zweckmäßigkeit zu gründen, wie es bisher in gleichem Maßstab nirgends existiert hatte. Dank seinem großen Organisationstalent und seiner Arbeitsfreudigkeit ist ihm dies glänzend gelungen. Die großen Verhältnisse verlangten auch eine entsprechende Einrichtung des Unterrichts und die Verteilung der Arbeit an tüchtige Hilfskräfte. Baeyer wußte dies zu realisieren und für jede Stelle die richtige Persönlichkeit zu finden, und da er den Mitarbeitern bei dem Laboratoriumsunterricht nicht nur Pflichten auferlegte, sondern es ihnen auch möglich machte, selbständig zu forschen, so entwickelte sich in dem chemischen Institut in der Arcisstraße dieselbe Schaffensfreudigkeit wie vorher in den Laboratorien in Berlin und Straßburg. Nicht nur Studenten kamen in großer Zahl nach München, um unter Baeyer zu arbeiten, sondern auch Chemiker, die schon eigene Untersuchungen ausgeführt und veröffentlicht hatten, und auch solche, die schon den Weg der Dozentenlaufbahn betreten hatten. Was sie anzog und oft für lange Zeit daselbst festhielt, waren nicht nur Baeyers wissenschaftlicher Ruf, sondern seine ganze Persönlichkeit und vor allem die Freundlichkeit und Uneigennützigkeit, mit der er jederzeit alle Tüchtigen in ihren Arbeiten unterstützte und förderte.

Das große, die Phthaleine betreffende Arbeitsgebiet wurde in München sofort in Angriff genommen. In den ersten Abhandlungen war noch die naturgemäße und nächstliegende Ansicht, daß bei der Bildung der Phthaleine der Anhydridsauerstoff des Phthalsäureanhydrids austritt, und die beiden CO-Gruppen mit den beiden aromatischen Kernen in Verbindung treten, die Phthaleine also sich von einem zweiwertigen Keton ableiten, den theoretischen Betrachtungen zugrunde gelegt. Als aber Baeyer im Verein mit Hessert die früher als Phthalaldehyd bezeichnete Verbindung näher untersuchte, ergab sich, daß sie, die jetzt den Namen Phthalid erhielt, als ein Lacton anzusehen ist. Infolge dieses Resultats untersuchte Baeyer auch das von Friedel und Crafts entdeckte und als ein Diketon beschriebene Phthalophenon und zeigte, daß dieses ebenfalls unsymmetrisch konstituiert und daher ein Prithenylmethanderivat ist. Da er nun zugleich nachwies, daß man das Phthalophenon in Phenolphthalein überführen kann, so ergab sich die wichtige Folgerung, daß die Phthaleine ebenso wie Aurin und Fuchsin der großen Gruppe des Triphenylmethans angehören. Dieses Resultat erlaubte dann, alle Beobachtungen über diese Körperklasse befriedigend zu erklären.

In derselben Periode wurden auch die in Straßburg angefangenen Untersuchungen über Wasserentziehung und Kondensation weiter gefördert. Auch an dieser wie den vorher erwähnten Arbeiten beteiligte sich eine Reihe von tüchtigen Mitarbeitern, die zum Teil schon in Straßburg darüber gearbeitet hatten.

Während die soeben besprochenen Arbeiten noch in vollem Gange waren, hat Baeyer auch seine Untersuchungen über Indigo wieder aufgenommen. Die erste Epoche fand 1870, wie oben angegeben, ihren Abschluß mit der Synthese des Indigos aus Isatin, die zweite beginnt 1878 mit der Synthese des Oxindols und des Isatins aus Phenylelessigsäure. Hierdurch war das Problem der künstlichen Darstellung des Indigos aus einer Substanz, die sich synthetisch aufbauen läßt, gelöst. Bald gelang es Baeyer, die Orthonitrophenylpropionsäure darzustellen und direkt in Indigo zu verwandeln, und da tauchte am Anfang des Jahres 1880 der Gedanke auf, die künstliche Darstellung des Indigos ins Große zu übertragen. Wenn auch der auf diesem Wege gewonnene Indigo der Herstellungskosten wegen noch nicht mit dem natürlichen in Konkurrenz treten konnte, so fand doch die Propionsäure zur Erzeugung von Indigofärbungen auf der Faser Anwendung. Baeyer, unermüdlich bestrebt, die Indigoindustrie weiter zu fördern, entdeckte dann die Synthesen dieses Farbstoffs aus Orthonitrobenzaldehyd; aber auch diese Verfahren waren zu teuer. Seine wissenschaftlichen Untersuchungen führten dann doch noch dazu, die große Indigoindustrie zu be-

gründen und dadurch den Wohlstand unseres deutschen Vaterlands in hohem Maße zu fördern. Ausgehend von Baeyers Untersuchungen über Indoxyl, entdeckte 1890 Heumann das Verfahren, welches es möglich machte, den natürlichen Indigo durch den künstlichen zu verdrängen. Nicht nur die Industrie zog aus Baeyers mit großem Geschick und Energie durchgeführten Arbeiten großen Gewinn, sondern auch die Wissenschaft. Viele neue interessante Verbindungen sind von ihm entdeckt und eingehend studiert worden. Hierbei gelang es ihm, die Konstitution derselben wie die des Indigos aufzuklären und wichtige, neue theoretische Gesichtspunkte in die Chemie einzuführen. Durch die Untersuchungen über Isatin und Indoxyl wurde die Lehre von den stabilen und labilen Formen begründet. Fruchtbringende Anregung haben wir diesen Anschauungen zu verdanken.

Ernüdet von der angestregten Tätigkeit auf dem Indigogebiet fühlte Baeyer 1885 das Bedürfnis, sich einer anderen Arbeit zuzuwenden. Schon in der ersten Zeit seine Berliner Tätigkeit hatte er über Acetylenverbindungen arbeiten lassen. Jetzt nahm er die Untersuchung derselben wieder auf und gelangte zur Entdeckung der Polyacetylenverbindungen, deren Explosivität noch diejenige des Acetylens übertrifft. Um diese Eigenschaft erklären zu können, hat er 1885 seine Spannungstheorie aufgestellt, wobei er von den Vorstellungen über die räumliche Lagerung der Atome ausging, wie sie durch van't Hoff und Le Bel in die Wissenschaft eingeführt worden waren. Baeyer gehört zu den ersten, die sofort die Bedeutung der neuen Lehre erkannten und sie freudig begrüßten. Wie Emil Fischer in seiner Gedächtnisrede auf van't Hoff mitteilte, kam Baeyer im Sommer 1875, unmittelbar nachdem er die Brochüre „La chimie dans l'espace“ von seinen Verfassern erhalten hatte, ins Laboratorium und erklärte: „Da ist wirklich mal wieder ein guter Gedanke in unsere Wissenschaft gekommen, der reiche Früchte tragen wird.“ Um seine Spannungstheorie zu entwickeln, fügte Baeyer der Le Bel-van't Hoff'schen Theorie die Annahme hinzu, daß die vier Valenzen des Kohlenstoffs in bestimmten Richtungen wirken, und, von der Vorstellung ausgehend, daß diese vier Valenzen den Ecken eines in eine Kugel eingeschriebenen regelmäßigen Tetraeders entsprechen, stellte er folgende Sätze auf:

„Die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms wirken in den Richtungen, welche den Mittelpunkt der Kugel mit den Tetraederecken verbinden, und welche miteinander einen Winkel von  $109^{\circ} 28'$  machen. Die Richtung der Anziehung kann eine Ablenkung erfahren, die jedoch eine mit der Größe der letzteren wachsende Spannung zur Folge hat.“

Er hat dann, um die Größe dieser Spannung zu veranschaulichen, die Ablenkung für die aus mehreren Methylengruppen bestehenden Kohlenwasserstoffe berechnet. Für das Äthylen (Dimethylen) ergibt sich für jede der Achsen eine Ablenkung von  $54^{\circ} 44'$ , für Trimethylen  $24^{\circ} 44'$ , für Tetramethylen  $9^{\circ} 44'$ , Pentamethylen  $0^{\circ} 44'$  und Hexamethylen  $-5^{\circ} 16'$ . Baeyer weist dann darauf hin, daß das Äthylen in der Tat der lockerste dieser Ringe ist. Dem Acetylen entspricht eine Ablenkung von  $70^{\circ} 32'$ , so daß in diesem die Spannung noch größer ist als im Äthylen. Um nun diese theoretischen Spekulationen weiter führen zu können, hielt es Baeyer wegen der großen Beständigkeit des Benzols für notwendig, die Konstitution dieses Kohlenwasserstoffs festzustellen, und um dieses Problem zu lösen, hat er die Untersuchung der hydroaromatischen Verbindungen, mit denen er sich schon früher und namentlich bei der Arbeit über Mellithsäure mit Erfolg befaßt hatte, wieder aufgenommen. Anschließend an Versuche über Phloroglucin und Succinilobernsteinsäureäther, hat er sich seit 1886 mit dem Studium der Reduktionsprodukte der Phthalsäuren befaßt. Dank seiner vollendeten Kunst des Experimentierens und der scharfsinnigen Beurteilung und Verwertung der erhaltenen Resultate konnte er zu einer sicheren Erkenntnis der Konstitution der von jenen Säuren sich ableitenden Hydroderivate gelangen und so die Theorie der hydroaromatischen Verbindungen auf breiter Grundlage errichten. Die beiden ersten der unter dem gemeinschaftlichen Titel: „Über die Konstitution des Ben-

zols“ veröffentlichten Abhandlungen betreffen die Reduktionsprodukte der Terephthalsäure. Durch successive Hydrierung gelang es, dieselbe in Di-, Tetra- und Hexahydrosäuren überzuführen, von denen Baeyer zeigte, daß sie nicht mehr den Charakter von Benzolderivaten besitzen, sondern daß ihrer chemischen Natur nach die Di- und die Tetrahydrosäuren den ungesättigten, die Hexahydrosäuren den gesättigten Säuren der Fettreihe an die Seite zu stellen sind. Hieraus ergab sich die wichtige Folgerung, daß in den Säuren der beiden ersten Reihen ein oder zwei Paare durch doppelte Bindung vereinigte Kohlenstoffatome enthalten sind, und die letzteren sich vom Hexamethylen ableiten. So konnte Baeyer nun darauf hinweisen, daß zehn Hydroterephthalsäuren möglich sind, 4 stellungsisomere Dihydrosäuren sowie eine derselben in zwei geometrisch isomeren Formen, 2 stellungsisomere Tetrahydrosäuren, mit einer in zwei geometrisch isomeren Form, und die beiden geometrisch isomeren Hexahydrosäuren. Zur Unterscheidung der geometrisch isomeren, der Fumar- und Maleinsäure entsprechenden Säuren hatte Baeyer die Bezeichnungen *cis* und *cis*trans, letztere später in *trans* abgekürzt, gewählt. Es gelang ihm nun, alle zehn Säuren darzustellen und durch Versuche und eingehende Betrachtungen festzustellen, welchen Formeln die einzelnen Säuren entsprechen.

Während Baeyer durch seine Versuche und Erwägungen zu dem bestimmten Resultat gelangt war, daß in den hydroaromatischen Substanzen neben einfachen auch Doppel- aber keine Parabindeungen der Kohlenstoffatome enthalten sind, ist er im Laufe seiner Arbeit zu keinem abschließenden Urteil über die Konstitution des Benzols gekommen. Anfangs der sogenannten zentrischen Formel den Vorzug gebend, hatte er dann auch die Möglichkeit ins Auge gefaßt, daß in einzelnen Verbindungen wie im Phloroglucin die Kohlenstoffatome entsprechend der Kekulé'schen Formel, in anderen wie im Benzol und den Carbonsäuren nach der zentrischen verbunden sind. Diesen Standpunkt hat Baeyer 1891 in dem schönen Vortrag, den er bei der Kekulé-Feier hielt, vertreten. Später hat er aber, in der 7<sup>ten</sup> Abhandlung über die Konstitution des Benzols, die Claus'sche Diagonalformel bevorzugt. Daß er seine Ansicht änderte, darüber hat er sich in dieser Veröffentlichung ausgesprochen, was hier wörtlich angeführt ist, da die betreffende Stelle in schöner Weise zeigt, wie sehr es Baeyer immer auf die Sache selbst ankam, und nie darauf, eine Ansicht, die er früher aufgestellt hatte, zu verteidigen: „Die Aufgabe, welche ich mir bei Beginn dieser Untersuchungen gestellt habe, war, auf experimentellem Gebiet die Konstitution des Benzols zu ermitteln, und nicht, die Richtigkeit irgend einer Hypothese durch das Experiment nachzuweisen. Demzufolge habe ich meine Ansichten mehrfach gewechselt, je nachdem mir die Summe der gemachten Erfahrungen mehr für die eine oder die andere Ansicht zu sprechen schien.“

War es nun nicht möglich gewesen, die Frage, ob im Benzol Doppelbindungen der Kohlenstoffatome vorkommen oder nicht, endgültig zu entscheiden, so wurde durch Baeyers mustergültige und umfassende, in den Jahren 1886–1894 veröffentlichten Arbeiten die Chemie der interessanten hydroaromatischen Verbindungen begründet. Die Untersuchungen haben die organische Chemie nicht nur mit reichen Früchten beschenkt, sie sollten auch noch zu einem weiteren wichtigen Forschungsgebiet hinüberführen. Wie Baeyer in der ersten Mitteilung über die Ortsbestimmungen in der Terpenreihe 1893 angab, war durch den Beweis, daß die Tetra- und Dihydroterephthalsäuren je eine oder je zwei doppelte Bindungen enthalten, auch die Aussicht eröffnet, auf dem beim Studium der Hydroterephthalsäuren eingeschlagenen Wege zur Aufklärung der Konstitution der Terpene zu gelangen. So hat er von diesem Zeitpunkt an in hervorragender Weise an den Bestrebungen, die Konstitution dieser wichtigen Körperklasse zu ermitteln, teilgenommen. 25 in den Jahren 1893–1901 veröffentlichte Abhandlungen zeigen, mit welcher Arbeitsfreudigkeit und welchem Geschick er auch auf diesem Arbeitsgebiet geforscht hat. Ebenso wie bei seinen früheren Untersuchungen gelang es ihm auch hier eine führende

Stellung einzunehmen, und nicht nur die Chemie mit wichtigen Beobachtungen über Terpene zu bereichern, sondern auch auf das Studium einen großen Einfluß auszuüben.

Zu der Zeit der Jahrhundertwende hat Baeyer Untersuchungen in Angriff genommen, bei denen nicht mehr die Kohlenstoffatome, sondern der Sauerstoff in den Vordergrund des Interesses getreten ist. 1898 hatte Caro das nach ihm benannte Reagens entdeckt. Mit Versuchen über die ringförmigen Ketone in der Terpengruppe beschäftigt, wandte Baeyer dasselbe zu ihrer Oxydation an, was ihn dann im Verein mit seinem langjährigen Privatassistenten A. Villiger veranlaßte, allgemein das Verhalten des neuen Reagens zu den Ketonen zu untersuchen. Dies führte zur Entdeckung einer Reihe interessanter Peroxyde. Diesen Arbeiten folgten sehr rasch Untersuchungen über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs. Wenn auch in den 60er Jahren, als die Frage nach der Wertigkeit der Elemente eifrig diskutiert wurde, schon einmal die Ansicht auftauchte, der Sauerstoff gehöre wie der Schwefel zur Gruppe der vieratomigen Elemente, so wurde diese Annahme nicht berücksichtigt. Der Sauerstoff blieb namentlich für die organische Chemie das typisch zweiwertige Element. Erst 1899 bei einer Untersuchung über Dimethylpyron stellten Collie und Tickle die Ansicht auf, daß in den Salzen dieser Verbindung vierwertiger Sauerstoff anzunehmen sei. Indem sie darauf hinwiesen, daß auch in einigen anderen organischen Verbindungen, der Sauerstoff vierwertig auftrete, begründeten sie die Oxoniumtheorie. In demselben Jahre hatte auch Kehrman die Konstitution einiger Farbstoffe durch Annahme von vierwertigem Sauerstoff erklärt. Mit jugendlichem Eifer ergriff Baeyer diese Idee. Von der bekannten Erscheinung ausgehend, daß Äther durch Ferrocyanwasserstoff gefällt wird, zeigte er, daß diese und andere komplexe Säuren mit den verschiedensten sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen Oxoniumsalze bilden, und daß nur bei den Peroxyden dies nicht der Fall ist. So kam er zu der Schlußfolgerung, daß der Sauerstoff, welcher mit 2 Valenzen an andere Elemente gebunden ist, noch basische Eigenschaften besitzt, die immer nachweisbar sind, wenn nicht die Gegenwart negativer Gruppen das Auftreten derselben verhindert. Während es nicht gelang, eine Verbindung von Methyläther mit Jodmethyl darzustellen, weist er darauf hin, daß in der Verbindung von Äther mit Methylmagnesiumjodid vierwertiger Sauerstoff vorliegt.

Infolge des Studiums der basischen Eigenschaften des Sauerstoffs hat Baeyer die sauerstoffhaltigen Verbindungen des Triphenylmethans mit in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen, und dies hat ihn dazu geführt, sich mit dem Problem des Zusammenhangs von Konstitution und Farbe zu beschäftigen. So gelangte er zur Entwicklung der Begriffe von Halochromie und Idiochromie. Anschließend an die in Gemeinschaft mit Villiger in den Jahren 1902–1905 veröffentlichten Mitteilungen hat er dann 1907–1909 in zwei großen Abhandlungen: „Untersuchungen über die Abkömmlinge des Triphenylcarbinols“, die Resultate umfangreicher und mühsamer experimenteller Arbeiten mitgeteilt, welche die Aufgabe verfolgten, ein sicheres Fundament für den Ausbau der wissenschaftlichen Farbstoffchemie zu gewinnen. Auch auf diesem interessanten Gebiet haben Baeyers Versuche wie seine theoretischen Ansichten in hohem Maße fördernd und anregend gewirkt.

Sehr klar und präzise zusammenfassend hat Baeyer seine Anschauungen über den Zusammenhang von Färbung und chemischer Konstitution und die Stellung, die er der chinoiden Theorie gegenüber einnimmt, in einem schönen, in Nürnberg 1906 gehaltenen und in dieser Zeitschrift (Angew. Chem. 19, 1288 [1906]) abgedruckten Vortrag entwickelt.

Den Jahren 1910, 1911 und 1915 gehören Baeyers Untersuchungen des Dimethylpyrons an, welche die Einwirkung von Dimethylsulfat, die Reduktion und die Einwirkung der Grignard Lösung auf dieses Pyronderivat betreffen. Mittels der Anwendung der Überchlorsäure konnten prachtvoll krystallisierende Oxoniumverbindungen dargestellt werden. Aus diesen Arbeiten haben sich wertvolle Tatsachen zugunsten der Lehre von

den basischen Eigenschaften des Sauerstoffs und dessen Vierwertigkeit ergeben. So erinnern dieselben an die vor 57 Jahren publizierte Jugendarbeit Baeyers. Damals sprachen seine Versuche für die wechselnde Valenz des Arsens, jetzt dafür, daß der Sauerstoff nicht nur als zweiwertiges, sondern auch als vierwertiges Element funktionieren kann.

Vom dem Jahre 1858 an bis zum heutigen Tage hat Adolf von Baeyer unermüdlich sein ganzes Interesse und seine große Arbeitskraft der Förderung der Wissenschaft zugewandt; er ist in seinen Untersuchungen dem Arbeitsgebiet, welches er von Anfang an gewählt hat, treu geblieben. Auf fast allen Gebieten der organischen Chemie war er bahnbrechend tätig und hat in hervorragender Weise länger als ein halbes Jahrhundert dazu beigetragen, daß sich die organische Chemie so großartig entwickeln konnte, wie dies der Fall war.

Zutreffend dürfen wir deshalb auf sein Schaffen und Forschen Goethes schöne Worte anwenden:

Stets geforscht und stets gegründet,  
Nie geschlossen, oft geründet,  
Ältestes bewahrt mit Treue,  
Freundlich aufgefaßt das Neue.

Wenn Adolf von Baeyer jetzt auf alles, was er erstrebt und geleistet hat, zurückblickt, so muß ihn ein Gefühl hoher innerer Befriedigung und berechtigten Stolzes erfüllen. Wir, seine deutschen Fachgenossen, sind glücklich, daß der große Meister unserem Vaterland angehört, und wir sind alle von dem Wunsch beseelt, daß ihm ein gütiges Geschick noch viele glückliche Jahre bescheren möge, und ihm auch fernerhin bei voller körperlicher Gesundheit seine bisherige Geistesfrische erhalten bleibe.

## Fortschritte in der Chemie der Gärungsgewerbe im Jahre 1914.

VON A. BAUDREXEL.

(Eingeg. 29./9. 1915.)

### I. Chemie der Rohstoffe.

Das Berichtsjahr 1914 wies, wenn auch die letzten 5 Monate desselben nach außen hin unter dem Zeichen des Weltkrieges standen, trotzdem eine sehr fruchtbare wissenschaftliche Tätigkeit auch auf dem weiten Gebiete der Gärungswissenschaft auf, so daß auch hier ein zusammenfassender Bericht wie in den letzten Jahren die Veröffentlichung der Fortschritte dieses Jahres notwendig macht. Hat doch u. a. gerade die Rohstofffrage in der Spiritusfabrikation durch die Kriegsverhältnisse besonderes Interesse erheischt.

Was die Gersten des Jahres 1914 anbelangt, so lauten die diesbezüglichen Berichte über deren Untersuchungen übereinstimmend dahin, daß einerseits der Wassergehalt, wenn zwar im Durchschnitt etwas geringer als im Vorjahre, doch als normal anzusprechen ist, andererseits übertrifft der Eiweißgehalt der Gersten denjenigen des Jahres 1913. Die verschiedenen Arbeiten (z. B. von K. Windisch<sup>1)</sup>, H. Wolfs<sup>2)</sup>, Hajek<sup>3)</sup>, Fries<sup>4)</sup>, J. B. A.<sup>5)</sup>, Seibriger<sup>6)</sup>, Koritschoner<sup>7)</sup>) berichten dementsprechend auch über einen geringeren Extrakt- und Stärkegehalt, als ihn die 1913 er Gersten aufwiesen. Die Keimversuche ergaben sehr hohe Keimungsenergie bzw. Keimfreudigkeit der Gersten, das Wachstum war im allgemeinen hitzig, was natürlich mit dem hohen Eiweißgehalt der 1914 er Gersten zusammenhängt; über das Aussehen der Gerste wird von Schön<sup>8)</sup> berichtet, daß sie im allgemeinen sattgelb ist und ein auffallend schmales Korn aufweist.

Betreffend Einfluß künstlicher Trocknung auf die Stoff- und Zustandsveränderungen der Gerste bespricht J. F. Hoffmann<sup>9)</sup> die Vorteile der Gerstentrocknung, die er als in den meisten Fällen gewinnbringend, in keinem Falle aber schädlich und verlustbringend bezeichnet. Die Trock-

nung verhüte die Verschlechterung ursprünglich feuchter Gerste, verbessere die notreife Gerste, verhindere Verluste durch Atmung und Mikrobenwucherung und damit auch sehr wahrscheinlich eventuelle Extraktverluste. Ein Ungenanter<sup>9a)</sup> berichtet ebenfalls über günstige Erfahrungen in der Praxis mit der Gerstentrocknung auf der Darre bei 35–36°. Coblitz<sup>10)</sup> hat praktische Mälzungsversuche mit getrockneter Gerste ausgeführt und schnelle Wasseraufnahme in der Weiche, gleichmäßiges Spitzen und vorzügliches Auflösen bis in die Spitze des Kernes konstatiert. A. Cluß<sup>11)</sup> veröffentlicht neuere Erfahrungen über die Behandlung der Gerste von der Ernte bis zur Verarbeitung unter spezieller Berücksichtigung der Trocknungsfrage. Über<sup>12)</sup> berichtet über abnorme Erscheinungen, welche bei der Vergärung von Würze aus bei 22–25° in der Luft getrockneter Gerste auftreten. Über die Schädlinge der Gerstenwurzel veröffentlicht H. Zikes<sup>13)</sup> in der Hauptsache eine Zusammenfassung der bisher in der Literatur bekannt gewordenen Erkrankungen, die bei Verarbeitung von Gerste zu Malz auf der Tenne an den Wurzeln des Grünmalzes beobachtet wurden.

Eine systematische mikroskopische Untersuchung über die spezifischen Unterschiede der Gerstenvarietäten Chevallier und Goldthorpe bezüglich ihrer Stärkekörner hat Vines<sup>14)</sup> durchgeführt und gefunden, daß vor allem schon in der Form der Stärkekörner ein Unterschied besteht. Bei der Goldthorpegerste herrscht die runde bei der Chevalliergerste die eiförmige Gestalt der Stärkekörner vor; noch charakteristischer ist, daß bei der Goldthorpegerste die Zahl der unter  $\frac{1}{10000}$  Zoll Durchmesser großen Stärkekörner un- zweifelhaft größer ist als bei der Vergleichsgerste.

Über die Zuckerarten des Weizens und der Gerste im Ruhezustande und während der Keimung bringt A. Kluver<sup>15)</sup> (referiert von Bau) eine umfangreiche Abhandlung, in welcher er für ungekeimte Gerste und Weizen zunächst das Vorhandensein von Raffinose, Rohrzucker und Monosen (Glucose und Fruchtzucker) feststellen konnte. Ungekeimter Weizen und Gerste enthalten keine Maltose und nur wenig Raffinose; letztere verschwindet zudem während der Keimung vollständig, während die Maltose im Verlaufe der Keimung gebildet wird. Eine Zunahme während der Keimung erleidet der Rohrzucker beim Weizen innerhalb

<sup>1)</sup> Wochenschr. f. Brauerei **31**, 403–405 [1914]; Angew. Chem. **28**, II, 25 [1915].

<sup>2)</sup> Bayr. Brauer-Journal **24**, 413–414 [1914]; Angew. Chem. **28**, II, 25 [1915].

<sup>3)</sup> Allg. Anzeiger f. Brauerei **30**, 1006–1007 [1914]; Angew. Chem. **28**, II, 26 [1915].

<sup>4)</sup> Z. ges. Brauwesen **37**, 445 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 680 [1914].

<sup>5)</sup> Tagesztg. f. Brauerei **12**, 1361 [1914]; Angew. Chem. **28**, II, 26 [1915].

<sup>6)</sup> Wochenschr. f. Brauerei **31**, 355 [1914]; Tagesztg. f. Brauerei **12**, 1007, 1079 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 646 [1914].

<sup>7)</sup> Brau- u. Malzindustrie **15**, 284 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 645 [1914].

<sup>8)</sup> Wochenschr. f. Brauerei **31**, 423–425 [1914]; Angew. Chem. **28**, II, 26 [1915].

<sup>9)</sup> Wochenschr. f. Brauerei **31**, 247 u. fl. [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 547 [1914].

<sup>9a)</sup> Brau- und Malzindustrie **15**, 180–182 [1914].

<sup>10)</sup> Wochenschr. f. Brauerei **31**, 331 u. 332 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 645 [1914].

<sup>11)</sup> Allg. Z. f. Bierbrauerei **42**, 253, 265, 277, 295 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 546 [1914].

<sup>12)</sup> Wochenschr. f. Brauerei **31**, 319 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 645 [1914].

<sup>13)</sup> Allg. Z. f. Bierbrauerei **42**, 469–471 [1914]; Angew. Chem. **28**, II, 101 [1915].

<sup>14)</sup> Journal of the Inst. of Brewing **20**, 23 [1914]; ref. in Wochenschrift f. Brauerei **31**, 78 [1914].

<sup>15)</sup> Biochemische Suikerbepalingen, Leiden 1914; ref. in Wochenschrift f. Brauerei **31**, 456 [1914].