

Zeitschrift für angewandte Chemie

Band I, S. 329–336

Aufsatzteil

21. Oktober 1919

Über den gegenwärtigen Stand der aliphatischen Chemie.

Von Prof. Dr. R. WILLSTÄTTER, München.

(Vortrag, gehalten in der allgemeinen Sitzung auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Würzburg am 7./8. 1919.)

(Eingeg. 10.8. 1919.)

Das Aufblühen der aromatischen Chemie in den vier Jahrzehnten, die der Aufstellung der Benzolformel von Kekulé folgten, hat die aliphatische Chemie einigermaßen in den Schatten gedrängt. Zunächst war die Forschung lebhaft angezogen und in Anspruch genommen von der Aufgabe der Ortsbestimmungen in der Benzolreihe, zu der die Ringformel anregte, durch die Sammlung von Substitutionserfahrungen und durch die Versuche, die Natur des Benzols und die gesamte Eigenart der aromatischen Körper durch eine Formel widerspruchsfrei zu erklären, sie in den Rahmen eines einzigen Struktursymbols zu pressen. Neben dem Reichtum der Erscheinungen in der aromatischen Reihe, der überlegenen Reaktionsfähigkeit der Benzolderivate, der Wandlungsfähigkeit ihrer Diazo-Verbindungen, den Übergängen in die chinoiden Systeme, dem Wechsel von farblosen Ausgangsstoffen zu farbigen Abkömmlingen, mochte wohl das Bild der Fettreihe einformig erscheinen. Dazu kam, daß sich in Deutschland kraftvoll die Industrie der aromatischen Verbindungen entwickelte, die aus der Quelle des Steinkohletores strömten und aus den Kohlenwasserstoffen und ihren ersten Derivaten durch Umformung und Veredlung oft in einer langen Folge von Metamorphosen entstanden. Die Triphenylmethanfarbstoffe und die Azofarbstoffe, die Alizarine und das Indigoblau illustrieren, was durch kunstreiche Synthese aus den Grundkohlenwasserstoffen des Teers, dem Benzol, Naphthalin und Anthracen hervorging. In der Fettreihe hingegen boten sich in der Natur fertig oder halbfertig die meisten wichtigen Produkte dar, so daß der synthetischen Arbeit kein weiter Spielraum gegeben zu sein schien. In einigen anderen Ländern, so in Frankreich, gelang es den Chemikern nicht, an der Erschließung der aromatischen Chemie ebenbürtig teilzunehmen; daher konzentrierte sich die wissenschaftliche Arbeit mehr auf die älteren Gebiete der Fettreihe. Und man gewann hier mit manchen schönen neuen Methoden, wie mit den Umsetzungen der Magnesiumverbindungen von Barber und Grignard und den Anwendungen von Katalysatoren bei organischen Reaktionen einen gewissen Vorsprung. Indessen scheint seit einiger Zeit in Deutschland die Forschung der organischen Chemie ihren Kurs zu ändern. Der Verarbeitung aliphatischer Produkte haben sich wichtige neue Quellen erschlossen. Und die Forschung wird zurzeit durch das große und wachsende Interesse an Problemen der physiologischen Chemie wieder mehr und mehr zur Fettreihe geführt. Denn die Hauptvorgänge des pflanzlichen und tierischen Lebens sind aliphatischer Natur. Zu aliphatischen Erzeugnissen führen der Reduktionsvorgang der pflanzlichen Synthese und die Oxydationsprozesse in der pflanzlichen und der tierischen Zelle. Viel mannigfaltiger und reicher als für die Benzole fließen daher die

Quellen aliphatischer Stoffe.

Die Hauptquelle aliphatischen Materials ist die Kohlensäureassimilation der chlorophyllhaltigen Gewächse. Das gesamte Leben beruht auf der Reduktion der atmosphärischen Kohlensäure in den Chloroplasten unter der Wirkung des Sonnenlichtes. Da nach neuen genauen Messungen der assimilatorische Koeffizient, das Verhältnis zwischen verarbeiteter Kohlensäure und abgegebenem Sauerstoff konstant und genau 1 ist, so wird die Kohlensäure quantitativ zur Stufe des Kohlenstoffes desoxydiert. Der Kohlenstoff entsteht als Hydrat und zwar als das einzige Hydrat des Kohlenstoffatoms, d. i. als Formaldehyd, den die Pflanze uns in der kondensierten Form der Zucker, Stärke, Cellulose und Gummiarten zur Verfügung stellt. Alle anderen Erzeugnisse des pflanzlichen Lebens entstehen in Vorgängen, die neben der Bilanz des Stoffwechsels als Hilfs- und Nebenreaktionen erscheinen, viele in den Atmungsvorgängen. Die aliphatischen Säuren, von denen schon Scheele so viele entdeckt hat, Glykolsäure,

Glyoxylsäure, Oxalsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Citronensäure sind nicht, was Liebig angenommen und in den letzten Jahren Bauerneut vertreten hat, Zwischenstufen der Assimilation, sondern der Atmung. Die Gerüstsubstanz der Pflanzen und die zahlreichen Reservestoffe in ihren perennierenden Organen sind aliphatischer Natur. Dieses Material lediglich zu isolieren, bildet die Aufgabe größter Industrien, wie der Zellstofffabrikation und Zuckergewinnung. In der Benzolreihe vollzieht die Technik Nitrierung, Sulfurierung, Reduktion, Diazotierung, Kupplung und viele andere Vorgänge der Substitution und des Aufbaues. In der Fettreihe reinigt die Fabrik die Pflanzenstoffe oder verarbeitet sie durch Abbau zu einfacheren Methanderivaten: Zucker und mittelbar Stärke werden vergoren, die Holzsubstanz wird durch Destillation in Essigsäure, Methylalkohol, Aceton zersplittet. Bei den in gewaltigen Massen verfügbaren und fertigen Erzeugnissen des Pflanzen- und Tierleibes, zu denen die Fette, Wachsarten und Eiweißkörper gehören, bietet sich nur vereinzelt, wie bei der Härtung der Träne und anderer flüssiger Fette durch Hydrierung Gelegenheit zu einer Verbesserung der Naturerzeugnisse.

Vom Kohlensäureassimilat der autotrophen Gewächse werden die Gärungsvorgänge gespeist. In ihren enzymatischen Prozessen bewirken die Sproß- und Spaltpilze Disproportionierung der Kohlenhydrate, so daß ein Teil des Assimilates wieder zu Kohlensäure verbrannt und zugleich die äquivalente Menge über die Stufe des Formaldehyds hinaus reduziert wird. Diese Disproportionierung kann wie bei der geistigen Gärung unter gänzlicher Zersplitterung des Kohlenhydratmoleküls erfolgen oder im Verbande eines Moleküls oder Halbmoleküls von Zucker. Letzteres ist der Sinn der Milchsäuregärung; denn die Milchsäure ist ein Kondensationsprodukt von drei Molekülen Formaldehyd, von denen eines in seiner Oxydationsstufe unverändert, das zweite reduziert und das dritte entsprechend oxydiert ist:



Diese Umformung des Kohlenhydrats wird mit einem Teil der gespeicherten Energie bezahlt.

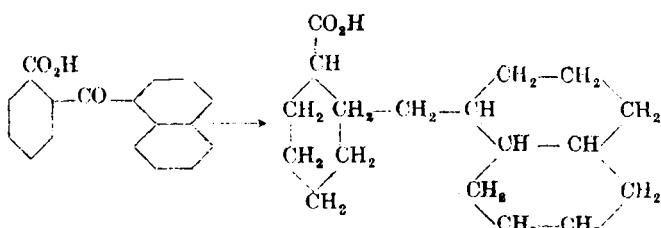
Die Bedeutung der Milchsäureerzeugung ist bekannt. Buttersäure, Bernsteinsäure, Citronensäure und andere Pflanzensäuren lassen sich gleichfalls durch Gärungen gewinnen. Es läge im Bereich unseres Könnens, das Wehmersche Verfahren der Citronensäuregärung durch *Citromyces* fabrikmäßig auszubilden und die Einfuhr der Citronensäure zu ersparen. Man war auch nahe daran, wie Duisberg im vorigen Jahr mitteilte, Aceton aus der Stärke mit Hilfe des *Bacillus macerans* im Großen zu gewinnen, doch zwang die Knappheit an Nahrungsmitteln, dieses Verfahren des Berliner Instituts für Gärungsgewerbe zu verlassen.

Die angeführten aliphatischen Stoffe sind umgeformte Kohlenhydrate. Anders werden die Fuselöle gebildet, die nach den Untersuchungen von F. Ehrlich die normalen Eiweißstoffwechselprodukte der lebenden Hefe darstellen, hauptsächlich aus Leucin, Isoleucin und Valin hervorgehend. Durch geeignete Stickstoffnahrung läßt sich der Eiweißstoffwechsel der Hefe so beeinflussen, daß die Ausbeute an den höheren Alkoholen wesentlich steigt.

Die Dissimilationen in den Kleinebewesen, die wir in vielen aliphatischen Industrien ausnützen, sind ungemein verwickelte Vorgänge. Es hat das größte theoretische und praktische Interesse, die Reaktionsfolge, die vom Kohlenhydrat zum Äthylalkohol führt, mit ihren Zwischenstufen aufzuklären. Praktisch ist dies bedeutsam, da es möglich ist, Zwischenkörper festzuhalten oder an ihnen den Abbauvorgang abzubiegen. Die wichtige Erfindung der Glyceringewinnung durch Gärung von Connstein und Lüdecke ist ein erstes Beispiel und ein höchst überraschendes, wie der Betriebsstoffwechsel der Hefe durch die Gegenwart von Sulfiten und von anderen Salzen derart beeinflußt werden kann, daß das Verhältnis der Gärerzeugnisse sich vollständig verschiebt. Das Verfahren von Connstein und Lüdecke, das zu den schönsten Ergebnissen der Kriegschemie zählt, und die in den Mechanismus der alkoholischen Gärung tiefer eindringenden Untersuchungen von Neuberg

ergänzen sich gegenseitig. Neuberg betont in seinen Untersuchungen über die Gärung bei alkalischer Reaktion die Bedeutung der Zwischenstufe des Acetaldehyds, der mit dem Glycerin stets in korrelativem Verhältnis auftritt. Auf die Ausschaltung des Acetaldehyds vor dem Schlußakte der Gärung wird die Reduktion eines Zuckerhalb moleküls zum Glycerin zurückgeführt.

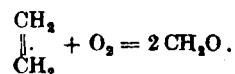
Wie gleich den Gärprodukten auch die Fette und Eiweißkörper auf Dissimilation von assimilierter Kohlensäure zurückzuführen sind, so erscheinen aus dem Assimilate auch die Kohlen durch Disproportionierung hervorgegangen, auf weiterem Wege vielleicht auch die Erdöle und Erdgase. Die Kohlen sind im wesentlichen aus den zwei Komponenten des Holzes, der Cellulose und dem Lignin, entstanden. Die Konstitution der Cellulose ist ungenügend bekannt, die des Lignins noch völlig rätselhaft, denn eine Formel des Lignins von Cross und Bevan entbehrt der experimentellen Grundlagen. Große Schwierigkeiten sind daher zu überwinden, um in die Natur der Kohlen, der in geologischen Zeiträumen verdorbenen Pflanzenreste, einzudringen. Die trockene Destillation der Kohle ist allgemein bisher im Großen so vorgenommen worden, daß die primären Destillate durch Überhitzen, durch ihre Berührung mit hellglühenden Wänden, in den aromatischen Kokereiteer übergehen. Nach den Arbeiten von Börnstein, Pictet, Wheeler und von Franz Fischer lassen sich die Kohlen durch die neuen Verfahren der Tieftemperaturverkoksung und der Vakuumdestillation so vergasen, daß sie viel Primärdestillat aliphatischer Natur liefern. Wenn derartige Verfahren ihr Eingang in die Technik finden, so werden aus der Kohle alle Erzeugnisse der Petroleumindustrie gewonnen werden können. Nun fragt es sich, ob es nicht auch gelingen wird, das Kohlenwasserstoffmaterial durch Substitution zu veredeln. Wir haben bisher in der Fettreihe keine chemische Verarbeitung der gesättigten Kohlenwasserstoffe. Sie sind schwierig substituierbar, einfache Regeln für den Ort der Substitution kennen wir noch nicht. Selbst eine stöchiometrisch günstige Umformung wie die Einführung einer Carboxylgruppe in Paraffinöle können wir nicht ausführen, so wichtig diese Substitution in Anbetracht unseres Fett- und Seifennangs wäre. Leichter ist es, mit cyklischem Material die Fett-säuren nachzuahmen. So habe ich gemeinsam mit Herrn E. Waldschmidt-Leitz eine Untersuchung über die Hydrierung von Naphthoylbenzoesäure ausgeführt, die aus Phthalsäureanhydrid und Naphthalin entsteht, und daraus direkt Perhydrosäuren ($C_{18}H_{30}O_2$) gewonnen, deren Salze Seifen sind.



Während die Substitution von Methan und Äthan praktisch nicht angewandt wird, weist die Kohlenwasserstoffveredlung in der Fettreihe die ersten Erfolge beim Acetylen auf. Die Geschichte dieses Kohlenwasserstoffs ist merkwürdig. Edmond und Davy hat 1836 das Kaliumcarbid und das Acetylen entdeckt, Wöhler 1862 das Calciumcarbid und seine Zersetzung durch Wasser beschrieben. Aber erst ein Menschalter später war die Methoden der elektrischen Heizung so weit entwickelt, daß das Calciumcarbid technisch zugänglich wurde. Die Anlagerung von Wasser an Acetylen zum Acetaldehyd unter der katalytischen Wirkung von Quecksilbersalzen hat Kutscherow 1881 beobachtet und Erdmann mit Köthner 1898 weiter verfolgt. Doch erst in den Jahren vor Kriegsausbruch hat die Industrie für diese einfachen Umsetzungen des Acetylens Interesse gezeigt. Es galt hier nicht mehr, wesentlich Neues zu gestalten, sondern eigentlich nur die Ausführung zu vervollkommen, was ja auch schließlich mit dem großen Erfolge der Essigsäurefabrikation geschehen ist.

Wie im chemischen Hörsaal die lockenden Gleichungen der Acetylenreaktionen unseren Schülern viele Jahre lang vorgeführt und zur Ausarbeitung empfohlen wurden, ähnlich steht es mit Hoffnungen und Aussichten heute beim Äthylen. Es ist zu hoffen, daß die Industrie sich den einfachen Verwandlungen dieses Kohlenwasserstoffs zuwenden wird, der in den Kokereigasen und in anderen gasförmigen Abfallstoffen in genügenden Mengen verfügbar sein dürfte.

Um eine Anregung für die Verwertung des Äthylens zu geben, habe ich in einer noch unveröffentlichten Untersuchung gemeinsam mit Herrn M. Bommer die Oxydation des Äthylens mit Luftsauerstoff untersucht und Formaldehyd in Ausbeuten erzielt, die das Gewicht des Äthylens übertreffen, und die mit Gewißheit weiter gesteigert werden können.



Die Schwierigkeiten, die zu überwinden waren, lagen in der thermischen Zersetzung des Äthylens und des gebildeten Formaldehyds und in der Empfindlichkeit des letzteren gegen Katalysatoren. Es handelte sich darum, die Bedingungen zu vermeiden, unter denen viel Kohlenwasserstoff zersetzt, und viel Formaldehyd durch Dissociation in Kohlenoxyd und Wasserstoff verschwendet wird. Das ist durch geeignete Verdünnung des angewandten Äthylens und des entstehenden Formaldehyds gelungen. Der Formaldehyd ist ein Material von schier unbegrenzter Verwendbarkeit, z. B. für die Gewinnung der Kunststoffe. Da wir den Aldehyd zu Zucker kondensieren können, ließe sich die Frage seiner Verarbeitung zu Nahrungsmitteln aufwerfen. Aber wir wollen uns nicht zu Utopien verleiten lassen. Die Nahrungsmittelsynthese müssen wir der Pflanze überlassen, die im Laufe unermesslich langer Zeiträume die Synthese der Kohlenhydrate, Fette und Eiweißkörper zur Vollkommenheit ausgebildet hat. Steigern wir, das ist eine Hauptaufgabe unserer Wirtschaft, den Ertrag des Bodens durch ausreichende und zweckmäßige Düngung. Auch sollten wir in Deutschland in noch weit größerem Maßstabe als bisher Gewächshäuser für wertvolle Kulturen, für Gemüse, Obst, Arzneipflanzen, tropische Gewächse bauen und den Kulturen die günstigsten Bedingungen von Belichtung, Temperatur, Befeuchtung und Kohlensäurekonzentration darbieten.

Das System der aliphatischen Verbindungen ist im Laufe des vorigen Jahrhunderts in zufälliger Reihenfolge vervollständigt worden. Die Typentheorie war das erste ordnende Prinzip, das große Lücken aufdeckte, und die Strukturlehre gab den vollständigen Rahmen, dessen leere Fächer einige Jahrzehnte fleißiger Arbeit ausfüllten. Seitdem die Isomerie der Weinsäuren und der Milchsäuren die Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoffatom angeregt, sind Isomericerscheinungen, die eine Erweiterung der chemischen Theorie nötig machen würden, in der Fettreihe nicht mehr beobachtet worden. Die letzten Jahrzehnte gaben nur noch manchen Zuwachs von unbeständigen Stoffen, welche Lücken im System schlossen: so die monomeren Dialdehyde, die *Harries'* Experimentierkunst kennen gelehrt. Nur ein neuer Typ aliphatischer Verbindungen hat noch das System bereichert: die Reihe der Ketene, die man Homologe des Kohlenoxyds nennen kann, das einfache

fundenen und in ihrer großen Reaktionsfähigkeit geschilderten substituierten Ketene und das nicht ganz mit Recht als Kohlenstoffoxyd bezeichnete doppelte Keten von Diels. Diese

Derivate des Kohlenoxyds enthalten den Kohlenstoff vierwertig. Die Reihe der zweiwertigen Verbindungen, die sich vom Kohlenoxyd ableiten, ist nicht vollständiger geworden, als sie lange war. Es fehlt das Kohlenmonosulfid und das Dichlormethylen, das zu fassen nicht gelingt, wiewohl wir es in vielen Reaktionen annehmen müssen, in der Isonitrilreaktion, bei der Phosgenbildung aus Chloroform und bei der Tiemann-Reimer'schen Aldchydsynthese.

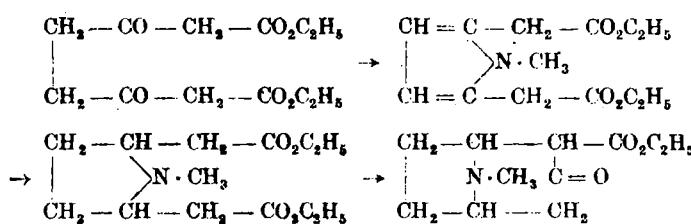
Erfolgreicher als beim Methylen war die Forschung bei der Isolierung des Methyls. Freilich begegnet man erst an den Grenzen der aliphatischen und der aromatischen Chemie dem freien Radikal CH_3 . Nur wenn die drei Wasserstoffatome des Methyls durch Aryle vertreten sind, erscheint der Affinitätsbetrag der vierten Kohlenstoffvalenz so abgeschwächt, daß er zur Bildung eines stabilen Äthans nicht mehr genügt. Man nimmt heute an, daß das Triphenylmethyl von Gömörgy in seiner monomeren und dimeren Form das Methylradikal und das Äthan im Gleichgewichtszustand darstellt. Allerdings ist es nicht bewiesen, daß die Assoziation von zwei Triphenylmethylradikulen ganz im Sinne der Äthanformel erfolgt. Wir können das Triphenylmethyl mit dem Cyan vergleichen; dieses ist nach

seinem Molekulargewicht Dicyan, aber das Oxalsäurenitril ist von anderen Äthanderivaten und von anderen Dicyaniden so verschieden, daß man an eine gewisse lockere Assoziation zweier Cyanreste denken könnte.

Das Sulfocyan oder Rhodan kennen wir seit dem vorigen Jahre dank einer sorgfältigen Untersuchung von Söderbäck. Das Rhodan entsteht bei der Einwirkung der Halogene auf Schwermetallrhodanide, es bildet farblose, sehr leicht zersetzbare Krystalle und erinnert in seinen Reaktionen oft an die Halogene. Nur die Molekulargewichtsbestimmung des Rhodans fehlt uns noch.

Die Synthese in der Fettreihe

oder allgemeiner in der organischen Chemie hat sich in vier Stufen entwickelt. Der erste Schritt war einfach die künstliche Bildung aliphatischer Stoffe: Wöhlers Harnstoffsynthese, Kolbe's Essigsäuresynthese, viele Synthesen von Berteletti haben den Chemikern das Vertrauen gegeben, daß man künstlich alle organischen Stoffe aufbauen kann. In einer zweiten Stufe, die Harnsäuresynthese ist ein Beispiel, dient die Synthese, die schon zu schwierigeren Objekten vordringt und mit glatten Methoden und durchsichtigen Reaktionen arbeitet, zur Bestätigung der Konstitutionsannahmen. Weiter vervollkommen sich die Synthese zur praktischen, auch fabrikmäßigen Gewinnung natürlicher Stoffe von verwickelter Zusammensetzung: Jonon, Purinbasen und das schönste Beispiel, die Kautschukarten, seien angeführt. Aber die Beispiele praktischer Synthese aus aliphatischem Material sind noch eben häufig, und die Not der Zeit wird weitere Erfolge reifen lassen. Noch werden so wenige der aus tropischen Gewächsen stammenden Alkaloide aus aliphatischen Stoffen technisch synthetisiert. Es sei erlaubt, aus einer unveröffentlichten, vor ein paar Jahren patentierten Arbeit, die ich gemeinsam mit den Herren Fanenstiel und Bommel ausgeführt, ein Beispiel einzuschalten. Eine etwa zwanzig Jahre alte Tropinsynthese hatte nur die Bedeutung einer Strukturbestätigung. Wir können heute in einigen Schritten von Citronensäure zum Cocain und Atropin gelangen. Aus Acetondicarbonsäureester entsteht elektrosynthetisch Succinylidessigester, ein γ -Diketon, dessen Ammoniakderivat zum Pyrrolidin hydriert wird. Durch innere Acetessigesterkondensation liefert der N-Methylpyrrolidindiessigester den Tropinoncarbonsäureester, der leicht in Cocain und in Atropin umgewandelt wird:



Eine zweite neue Synthese des Tropinons, die Robinson veröffentlicht hat, zeigt einen eleganten Weg. Succindialdehyd wird (nach dem Vorbilde einer von Thiele beschriebenen Kondensation des Phthalaldehyds) mit Acetondicarbonsäureester und Methylamin vereinigt zum Tropinoncarbonsäureester, der unter Kohlensäureverlust in Tropinon übergeht. —

Wir stehen heute vor der vierten Stufe der organischen Synthese: Wir müssen uns mehr und mehr mit unserer Methodik den Bedingungen der lebenden Zelle nähern, wovon wir noch sehr weit entfernt sind. Unsere Mittel sind zumeist plump, mehr den Kräften der anorganischen als der organischen Welt gemäß. Für die folgenden Jahrzehnte bietet sich die große Aufgabe, die Pflanze nachzuahmen: bei gewöhnlichen Temperaturen, in wässrigen Medien, mit gelinden Mitteln, mit den reaktionsfähigsten Atomgruppen und den feinsten katalytischen Helfern. Die organische Synthese hat den Objekten nach sehr Hohes erreicht, den Methoden nach viel zu wenig. Emil Fischer's Meisterhand hat Aminosäuren zu Polypeptiden kombiniert, Aminosäure an Aminosäure gereiht bis zum Oktadekapeptid. Aber wie ungleich dem natürlichen Vorbild der Eiweißsynthese ist noch die Anwendung der Säurechloride für die Vereinigung der Eiweißbausteine! Methodisch sind wohl die schönsten aliphatischen Synthesen die Zuckerbildungen aus Formaldehyd und aus Glycerose, die Experimente von Butlerow, Löw und von E. Fischer. Von allen Kondensationen nähern sich überhaupt die der Aldehyde am meisten den Bedingungen des

Lebens. Wie viel auch da unserer Methodik noch versagt ist, zeigt das Beispiel des Rohrzuckers; mit keinem Mittel, auch nicht mit Invertin, gelang es, Glucose und Fructose zum Rohrzucker zu vereinigen. Man hat wiederholt geglaubt, das Experiment sei gelungen, aber Hudson hat überzeugend dargetan, daß die Angaben nicht stichhaltig sind.

Konstitution aliphatischer Verbindungen.

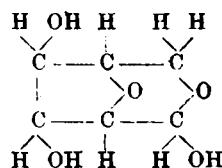
Wenn wir das Weinen des Benzols, Naphthalins und Anthracens mit einer Konstitutionstheorie zu erklären suchen, so überschreiten wir die Bedeutung unserer Formelsprache und überschreiten die Grenzen, die dem Ausdrucksvermögen der Strukturformel gesetzt sind. Anders steht es bei den gesättigten Systemen von aliphatischer Natur. Hier genügt auch heute die Strukturchemie mit der Erklärung der Valenzen als gerichteter Einzelkräfte, um die Verknüpfung aller Atome, die räumliche Anordnung und die feinsten Isomerieverhältnisse wiederzugeben.

In der anorganischen Chemie wird uns eine bemerkenswerte Vertiefung unserer valenztheoretischen Ansichten, vorbereitet durch das Werk Alfred Werners in einer Arbeit von W. Kossel gewährt. Aber die in den Annalen der Physik im vorigen Jahr veröffentlichte Auseinandersetzung behandelt nur das Gebiet der polaren Verbindungen. Und es fehlt noch die Brücke zu den Verbindungen des Kohlenstoffs, auch zu den einfachsten. Die wunderbaren Erfolge der theoretischen Physik und der Krystallographie, führen manche Forscher zu der Meinung, daß in den Krystallen der Molekularverband nicht mehr existiere. Aber dieser Ansicht steht das gesamte Erfahrungsmaterial der organischen Chemie entgegen; aus den Lösungen gehen in die Krystalle und aus diesen in die Lösungen oder in Dampfform die Körper mit allen Eigentümlichkeiten der Konstitution und der Konfiguration. Die Folgerung ist nicht anzugreifen, daß unsere Strukturbetrachtungen, die für die krystallisierten wie für die gelösten organischen Körper gelten, den wahren Verhältnissen im Moleküle weitgehend parallel laufen.

Große Fortschritte hat die Kenntnis der tautomeren und der desmotropen Stoffe genommen. Die Entdeckung der isomeren Formen aliphatischer Nitrokörper von Holleman und von Hantzsich und die Untersuchungen von Hantzsich über Pseudosäuren und Pseudobasen leiteten die neue Entwicklung ein. Um sie uns zu ver-gegenwärtigen, erinnern wir uns an das Beispiel des Acetessigesters; Jahrzehnte hindurch hatten unsere besten Chemiker die Frage erörtert, ob der Acetessigester Keton oder Enol sei. Die Arbeit von Knoorr über die Allelotropie des Diacetbersteinsäureesters hat die Erkenntnis gezeigt, daß Acetessigester gleich wie Diacetbersteinsäureester ein im Gleichgewicht befindliches Gemisch der desmotropen Formen ist. Im Jahre 1911 gelang es Knoorr, die zwei isomeren Acetessigester rein darzustellen, und um die gleiche Zeit vermochte Kurt H. Meyer mit einer eleganten Methode, mit der Titration durch Brom in alkoholischer Lösung, das Gleichgewicht des Keto-Enolgemisches zu bestimmen. Der Acetessigester ist dadurch definiert als eine Mischung von 93% Keton und 7% Enol. Die ersten quantitativen Messungen der Unlagerungsgeschwindigkeit in solchen Systemen mit leicht veränderlicher Atomgruppe verdanken wir Dimototh, der zur exakten Beschreibung einer desmotropen Verbindung die Kenntnis fordert, in welcher Zeit das Gleichgewicht zwischen den isomeren Formen erreicht wird, und in welchem Mengenverhältnis sich dann die Isomeren befinden. Es ist eine schöne Aufgabe, die an noch viel mehr experimentellem Material zu lösen ist, diese Vertiefung unserer Kenntnis der leicht veränderlichen Stoffe durchzuführen. Die Beschreibung der Blausäure, Cyansäure und vieler anderer tautomerer Stoffe steht hinter der des Acetessigesters weit zurück.

Die Konstitutionsbestimmung in der Fettreihe betrifft also heute einerseits verhältnismäßig einfache Stoffe mit reaktionsfähiger Atomgruppe und andererseits die komplizierten hochmolekularen Gebilde des Pflanzen- und Tierkörpers wie die Eiweißstoffe. Ihre Analyse, vervollständigt durch Fischer's Esternmethode, ergab ungefähr 20 Aminosäuren als Bausteine; nur die beweglichsten Atomgruppierungen, die sich in den Beobachtungen von Löw über aktives Eiweiß verraten, entziehen sich noch der genauen Bestimmung. Für die komplizierten Naturerzeugnisse sind die Methoden des Abbaues zu großer Leistungsfähigkeit ausgebildet worden, besonders die Oxydation und Reduktion ist vervollkommen; durch die Ozonmethode von Harrises, der die Oxydation der Olefine mit Benzopersäure nach Prileschajew an die Seite gestellt zu werden verdient, und durch die Hydrierung mit Kontaktmetallen.

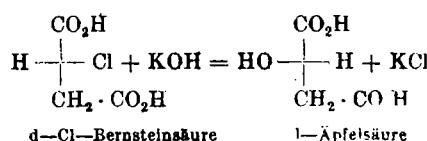
Für die hochmolekularen Stoffe hat A. Pictet als ein fruchtbare neues Prinzip des Abbaues die Destillation unter tiefem Druck mit Erfolg eingeführt. Die Leistungsfähigkeit und die Grenzen dieser Methode zeigen uns ihre merkwürdige Anwendung auf Stärke und auf Cellulose. Wir wissen, daß die beiden Polyosen sich aus zahlreichen Molekülen d-Glucose zusammensetzen, so daß die Stärke ein optisch stark aktives, die Cellulose ein annähernd oder ganz kompensierte Gebilde darstellt. Aus diesen beiden Polyosen geht nach Pictet und Sarasin bei der Vakuumdestillation dasselbe Lävoglucosan $C_6H_{10}O_5$ hervor, für das Pictet und Sarasin die Konstitutionsformel



wahrscheinlich machen.

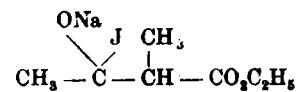
Reaktionsmechanismus.

Die primitiven Ausdrucksmittel der Strukturlehre waren ausreichend, um die Konstitution der gesättigten Verbindungen, aber nicht um ihre Reaktionen, zum Beispiel die Substitutionsvorgänge, zu erklären. Zuerst sah man sich bei der genaueren Beobachtung des Verhaltens der ungesättigten Stoffe zu der Annahme genötigt, daß die Doppelbindung von der Affinität des Kohlenstoffatoms einen Bruchteil übrig läßt, der Partialvalenz oder Residualaffinität genannt wird. Diese Annahme, besonders die Theorie von Thiele, hat sehr anregend gewirkt. Thiele vermochte dadurch die Additionen an den Enden konjugierter Systeme von Doppelbindungen zu erklären, und es gelang ihm, die Eigenart des Benzols ohne besondere Annahme aus dem Verhalten mehrfach ungesättigter aliphatischer Verbindungen abzuleiten. Auf die Annahme gerichteter Valenzen, an der Thiele festhielt, verzichtete Werner, dessen Theorie an die Stelle der Einzelkräfte die auf bestimmte Kreisabschnitte der Oberfläche des Kohlenstoffatoms verteilten Affinitätsbeträge treten läßt. Nach der Anschauung von Werner, die sich am fruchtbaren und als unentbehrlich bei den komplexen anorganischen Verbindungen erweist, wirkt auch beim Kohlenstoff keine konstante, in bestimmten Anteilen sich betätigende Valenz, sondern die Atome der Elemente teilen sich nach Maßgabe ihrer räumlichen Verhältnisse in die Affinitätskraft. In den so entstehenden Verbindungen „erster Ordnung“ bleiben noch Komponenten der Affinität an den einzelnen Atomen übrig und zwar auch in den gesättigten Stoffen. Gleichviel ob wir die an allen großen Strukturproblemen der organischen Chemie bewährte Annahme der Einzelvalenzen oder die an den Metallikaten entwickelte Vorstellung der Bindungsflächen vorziehen, die Annahme der Affinitätsreste ist unentbehrlich, um die Substitutionserscheinungen bei den gesättigten Körpern zu erklären. Es ist erkannt worden, daß für die Untersuchung des Substitutionsmechanismus die Waldensche Umkehrung große Wichtigkeit hat. Bei vielen Substitutionen asymmetrischer Kohlenstoffverbindungen beispielsweise bei der Umwandlung von Chlorbernsteinsäure in Äpfelsäure durch Alkalilauge



findet Umkehrung des Drehungswinkels, also eine Platzvertauschung der an den asymmetrischen Kohlenstoff gebundenen Gruppen statt. Das würde nicht verstanden, wenn beim Substitutionsvorgang eine Gruppe einfach eine andere ersetzt. Die reagierenden Verbindungen werden vielmehr nach einer Vorstellung, die schon Kekulé in seinem Lehrbuch der organischen Chemie ausgesprochen hat zunächst zu einem Additionsprodukt zusammentreten, bei dessen Zerfall eine neue räumliche Anordnung der Substituenten am Kohlenstoffatom erfolgen kann. Die Erklärungen des Phänomens, die von E. Fischer, von Werner und von Pfeiffer gegeben wurden, stimmen überein in der Annahme primärer mit Partialvalenzen gebildeter Additionsprodukte. Viele Beobachtungen auf

weit auseinanderliegenden Gebieten, z. B. vor allem die Kupplungsreaktion und die Alkylierung der Enole, lassen sich mit derartigen Vorstellungen verstehen. Um die Methylierung des Acetessigesters und die des Diacetbernsteinsäureesters zu erklären, von denen unter gleichen Bedingungen der erstere bekanntlich am Kohlenstoff, der letztere vorwiegend am Sauerstoff alkaliert wird, ist es nicht plausibel, Sättigung der Doppelbindung im Sinne der Nefischen Zwischenprodukteformel



vorauszusetzen, sondern durch Betätigung der Residualaffinität Bildung von lockeren Additionsprodukten, die in verschiedenem Sinn zu zerfallen vermögen.

Zusammenwirken der Forschung und Industrie.

Ein flüchtiger Überblick über das Gebiet der aliphatischen Chemie läßt uns erkennen, daß wir den künftigen Fortschritt durch Vertiefung unserer Betrachtungen der Affinitätsverhältnisse, durch Annäherung an die Reaktionsbedingungen der lebenden Zelle, durch Verfeinerung der Methodik zur Konstitutionsbestimmung, durch Eindringen in die Natur der Stoffe von kompliziertestem Bau erwarten. Es ist die Methode unserer Hochschullaboratorien, einen großen Teil der Forschung durch gemeinsame Arbeit der Lehrer und der Studierenden zu leisten. So sind die Terpenarbeiten von Wallach, die Ozonarbeiten von Harries, die Eiweißuntersuchungen von E. Fischer zum ansehnlichen Teile in den Doktorarbeiten der Schüler ausgeführt worden. Diese Methode mag noch einige Zeit in Geltung bleiben, bis das System der Chemie noch reicher ausgebaut, und die Forschung noch mehr als heute spezialisiert und an die Peripherie gedrängt und auf die äußerste Vervollkommenung der Methoden angewiesen sein wird. Aber schon jetzt stehen wir oft vor Aufgaben, die für die Ausbildung ungeübter Schüler nicht geeignet sind, und die viel mehr Muße und mehr Mittel erfordern, als die Hochschule dem Lehrer heute gibt. Hand in Hand mit den Instituten der Hochschulen arbeiten nun die Forschungslaboratorien, die glücklichere Bedingungen für große wissenschaftliche Unternehmungen genießen, und zugleich in wachsendem Maße die Laboratorien der Industrie. Die Fabriken haben sich mehr und mehr von der Mitarbeit der Hochschullehrer unabhängig gemacht und sind mit ihren großen Stäben ständiger und ausgewählter Mitarbeiter, mit ihren bedeutenden Mitteln an Material und Apparaten, mit den reichen und wohl behüteten Erfahrungen auf ihren Spezialgebieten in den Wettbewerb wissenschaftlicher Forschung eingetreten. Wir erfahren oft nur aus Patenten von den in der Industrie ausgeführten Untersuchungen, die nach der Größe der Anlage und der Originalität der Ausführung Bewunderung erregen, von manchen wissenschaftlichen Arbeiten der deutschen Fabriken, mit denen heute nicht mehr so leicht ein Hochschullaboratorium konkurrieren kann. Als ein Beispiel stehen mir die Arbeiten unserer großen Fabriken zur Kautschuksynthese vor Augen.

Freilich pflegt die Forschungstätigkeit der Fabriken in ihren Zielen nicht unabhängig zu sein, sie ist auf unmittelbare oder rasche praktische Anwendung gerichtet. Die reine Wissenschaft, freier in der Wahl ihrer Aufgaben und ihrer Wege, darf des Nutzens, den sie stiften wird, sicher sein, wenn sie auch noch so unbekümmert um praktische Wirkung vordringt, und eben dann am meisten. Es ist begreiflich, aber doch sehr zu bedauern, daß die wissenschaftlichen Ergebnisse unserer Kollegen in der Technik zum großen Teile in den Archiven der Fabriken vergraben bleiben. Es wäre möglich und aufs lebhafteste zu wünschen, daß die Leiter der Fabriken in weitblickender Fürsorge für den Fortschritt der Wissenschaft noch mehr als bisher Veröffentlichungen theoretisch wichtiger Untersuchungen zuließen und in die Wege leiteten. Andererseits möge die Industrie, auch wenn ihre methodische Entwicklung sich auf die Tätigkeit der eigenen Laboratorien stützt, ihre frühere Aufnahmefähigkeit für die Anregungen bewahren, die ihr aus den Laboratorien der Hochschulen bereitwillig zuströmen. Unsere Tradition ist das Zusammenwirken der wissenschaftlichen Forschung und der industriellen Arbeit, die einander wechselseitig befrieden sollen. Diese Tradition müssen wir achten, um der Gegenwart zu dienen und die Zukunft der Chemie vorzubereiten.