

# Der Kohlenstoff im Haushalt der Natur

Von Prof. Dr. W. NODDACK

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

Festvortrag auf dem Reichstreffen der Deutschen Chemiker in Frankfurt (Main) am 7. Juli 1937

Eingeg. 14. Juni 1937

## I. Die Kohlenstoffverbindungen.

Im Reiche der Chemie nimmt der Kohlenstoff eine Sonderstellung unter den Elementen ein, denn er vermag weit mehr Verbindungen zu bilden als alle andern Elemente zusammen. Diese merkwürdige Eigenschaft des Kohlenstoffs ist auch einer der Hauptgründe dafür, daß man die alte, aus ganz andern Beweggründen gewählte Einteilung der Chemie in anorganische und organische Chemie noch heute weiter bestehen läßt.

Einige Zahlen mögen den Reichtum der Kohlenstoffverbindungen zeigen. Man kann abschätzen, daß die andern 88 bekannten Elemente zusammen etwa 20000—40000 Verbindungen zu bilden vermögen, wobei zu bemerken ist, daß diese Verbindungen noch lange nicht alle dargestellt worden sind. Demgegenüber sind vom Kohlenstoff bereits weit mehr als 300 000 verschiedene Verbindungen bekannt, und die schnelle Entwicklung der präparativen organischen Chemie wird diese Zahl wahrscheinlich in wenigen Jahrzehnten verdoppeln. Theoretisch läßt sich überhaupt noch nicht übersehen, wie groß die Anzahl der möglichen Kohlenstoffverbindungen sein wird.

Wie erklärt sich nun die überaus große Zahl dieser Verbindungen? — Das Kohlenstoffatom vermag fast durchgängig nur vier Valenzen zu betätigen und steht damit hinter manchen andern Elementen des Periodischen Systems an Vielseitigkeit der Wertigkeit zurück. Aber die Kohlenstoffvalenzen haben einen eigentümlich neutralen, unpolaren Charakter, sie wählen ihre Verbindungspartner nicht so sorgfältig aus, wie es die Atome anderer Elemente meist tun. Es können sich viel mehr fremde Atome an die Valenzen des Kohlenstoffatoms hängen, als dies bei den andern Elementen der Fall ist.

Aber die fruchtbarste Eigenschaft der Kohlenstoffatome ist wohl ihre Fähigkeit, sich aneinander zu binden. Durch die Möglichkeit der Ketten- und Ringbildung wird eine unübersehbare Schar von denkbaren Verbindungen erreicht, und die Erfahrung hat gezeigt, daß ein großer Teil der gedanklich konstruierbaren Verbindungen auch wirklich existiert.

Aus dem Aufbau der organischen Molekeln aus nahezu beliebig vielen Einzelatomen ergibt sich eine Eigentümlichkeit der Kohlenstoffverbindungen, die wir in der anorganischen Chemie in diesem Umfange nicht kennen: Durch geringe Änderung der chemischen Zusammensetzung, durch geeignete Substitution einzelner Gruppen oder Atome innerhalb der Molekeln vermag man die Eigenschaften der Verbindungen in feinsten Weise abzustufen. Zu dieser Möglichkeit der Abstufung einzelner Eigenschaften kommt noch die Möglichkeit der Koppelung, die es erlaubt — namentlich bei größeren Molekeln — mehrere heterogene Eigenschaften an ein und dieselbe Molekel zu knüpfen, ohne die Stabilität des Molekülverbandes zu gefährden. Die chemische Technik macht von diesen beiden Möglichkeiten bei der Herstellung der Farben und der Pharmazentika weitgehend Gebrauch.

Es unterliegt für den Chemiker wohl keinem Zweifel, daß in der „sozialen“ Eigenschaft der Kohlenstoffatome, in ihrer Fähigkeit, Gleiches an Gleiches zu binden, und in der hieraus erwachsenden Variationsmöglichkeit der Eigenschaften der Hauptgrund dafür liegt, daß gerade der Kohlenstoff der materielle Träger der schönsten und großartigsten Erscheinungsform der Natur — des Lebens — geworden ist.

## II. Die Geochemie des Kohlenstoffs.

Das erste Problem, das uns beim Studium des Kohlenstoffs im Haushalt der Natur entgegentritt, ist die Frage nach seinem Vorkommen. Als Bewohner des Erdplaneten interessiert uns naturgemäß besonders das Vorkommen des Kohlenstoffs auf der Erdoberfläche. Wir bezeichnen die Gesamtheit unseres chemischen Wissens über dieses Vorkommen als „Geochemie des Kohlenstoffs“.

Bevor wir uns aber mit dem irdischen Vorkommen des Kohlenstoffs näher befassen, wollen wir — wie das in der Geochemie heute üblich ist — unsere Blicke von der Erde weg auf das Weltall richten. Gerade die **außerirdischen Vorkommen** der chemischen Elemente zeigen uns häufig die großen Gesetze von der Zusammensetzung und der Verteilung der Materie viel klarer und eindringlicher, als dies unsere kleine Erde vermag.

Von den 89 auf der Erde bekannten Elementen hat man 55 mit Hilfe der Spektralanalyse auf andern Weltkörpern nachweisen können. Unter diesen 55 Grundstoffen befindet sich auch der Kohlenstoff. Man weiß heute mit Sicherheit, daß die glühende Hülle unserer Sonne — die sog. Chromosphäre — das Element Kohlenstoff in Gasform enthält. Da wir die mittlere Temperatur dieser Sonnenatmosphäre zu 6000° abs. ansetzen müssen, ist die Möglichkeit der Verbindungsbildung für den Kohlenstoff — ich möchte sagen „die organische Chemie“ der Sonne — äußerst beschränkt. Es ist aber vielleicht von Interesse, wenn wir hören, daß das Element auf der Sonne gerade solche Verbindungsformen bildet, die wir auf Erden gar nicht oder nur sehr selten beobachten können. Gut bekannt sind uns auf der Sonne die drei Gase C<sub>2</sub> (Dicarbon), CN (Monocyan) und CH (Methin). Es scheint, als ob in diesen drei Verbindungen des Kohlenstoffs mit sich selbst, mit Stickstoff und mit Wasserstoff, bei denen je drei Valenzen des C-Atoms auf weitere Betätigung warten, schon die ersten Bausteine der organischen Chemie vorbereitet sind. — Über die Häufigkeit des Kohlenstoffs auf der Sonne liegen bereits Daten vor: Nach den photometrischen Messungen von Russell ist er dort etwa vierhundertmal seltener als der Sauerstoff.

In den Atmosphären einiger sonnenähnlicher Fixsterne hat man ebenfalls Kohlenstoff nachgewiesen; er scheint dort wie auf der Sonne als C<sub>2</sub>, CN und CH vorzukommen. Auch die planetarischen Gasnebel der Milchstraße enthalten gasförmigen Kohlenstoff; beobachtet wurde das zweifach ionisierte C-Atom. Besonders merkwürdig ist das Auftreten des Kohlenstoffs in den Kometen. Aus den Linien und Banden der leuchtenden Schweife dieser Weltkörper läßt sich erkennen, daß auch in ihnen elementarer Kohlenstoff C<sub>2</sub>, Cyan und Kohlenwasserstoffe unbekannter Konstitution vorhanden sind. Diese drei Verbindungsformen des Kohlenstoffs scheinen danach im Kosmos außerordentlich verbreitet zu sein.

Zahlreiche Untersuchungen liegen über den Kohlenstoffgehalt der Meteorite vor. In den Eisenmeteoriten ist der Kohlenstoff meist als Eisen-Nickel-Kobalt-Carbid (Cohenit) enthalten. Daneben beobachtet man häufig Graphit und amorphe Kohle, die manchmal Kohlenwasserstoffe adsorbiert hat. Bei der Analyse eines Gemisches von 20 verschiedenen Eisenmeteoriten fanden I. und W. Noddack<sup>1)</sup> einen mittleren Gehalt an Gesamtkohlenstoff

<sup>1)</sup> I. u. W. Noddack, Naturwiss. 18, 757 [1930], Svensk kem. Tidskr. 66, 173 [1934].

von 0,034%. — Auch die Steinmeteorite weisen stets Kohlenstoff auf. Ein Gemisch von 42 Steinen ergab einen mittleren Gehalt von 0,039%, also nahezu denselben Wert wie die Eisenmeteorite. Die Arten der Kohlenstoffvorkommen in Steinmeteoriten sind nahezu dieselben wie die der Eisenmeteorite. Man beobachtete Graphit, Carbide und amorphe Kohle. Sehr merkwürdig ist der Gehalt dieser Kohle an organischen Substanzen, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und z. T. Stickstoff und Schwefel bestehen. Mit der Identifizierung dieser Substanzen stehen wir noch ganz im Anfang, da sich aus dem seltenen und kostbaren Meteoritenmaterial bisher nur sehr kleine Mengen derartiger Stoffe isolieren ließen. Die Tatsache ihrer Existenz aber ist außerordentlich interessant: Da wir keinerlei Anhalt dafür haben, daß die Meteorite einmal Träger des Lebens gewesen sind, müssen sich die genannten Verbindungen aus den Elementen synthetisiert haben. Ihre nähere Untersuchung wird zeigen, wieweit die unbelebte Natur in dem Aufbau derartiger Substanzen zu gehen vermag.

Man könnte glauben, daß wir auf der Erde genügend Gelegenheit hätten, die Bildung organischer Substanzen aus den Elementen ohne Mithilfe der lebendigen Substanz zu beobachten. Aber diese Vermutung ist, wie wir noch weiterhin sehen werden, unrichtig. Auf der Erdoberfläche haben die Organismen seit langem einen derartigen Einfluß auf die Entstehung der Kohlenstoffverbindungen ausgeübt, daß es bei einigermaßen kompliziert aufgebauten organischen Verbindungen kaum noch möglich sein wird, nachzuweisen, ob sie der unbelebten Natur entstammen.

Nachdem wir den Kohlenstoff als verhältnismäßig seltenes kosmisches Element kennengelernt haben, wollen wir uns seinem **Vorkommen im Erdball** zuwenden. Die Erde stellt — als Stern betrachtet — ein kleines Stück des Universums dar, und man darf mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit annehmen, daß der mittlere Kohlenstoffgehalt des Erdballs derselbe sein wird wie derjenige der Meteorite. Sichere Angaben über den mittleren Kohlenstoffgehalt des gesamten Erdballs können wir natürlich nicht machen, da uns das Innere der Erde unzugänglich ist. Unsere chemischen Analysen beziehen sich nur auf die äußere Erdschicht.

Im allg. nimmt man nach dem Vorgang von *F. W. Clarke*<sup>2)</sup> an, daß man die äußere Schale der Erde bis zu einer Tiefe von 16 km gut kennt. In der Geochemie pflegt man diese obere Erdschicht mit Einschluß der Wassermasse der Ozeane und der Lufthülle als die Erdrinde zu bezeichnen. Wir wollen hier auf die einzelnen Hypothesen der Erdentstehung nicht eingehen und es dahingestellt sein lassen, ob sich der Erdball nach *Kant-Laplace* aus einer Gaswolke kondensierte oder ob er sich im Sinne der Vorstellung von *Chamberlain-Moulton* aus Meteorstaub aufgebaut hat. Auf jeden Fall hat sich die uns bekannte Erdrinde einmal vor langer Zeit in glutflüssigem Zustand befunden und ist dann allmählich erstarrt. Aus Bestimmungen des Bleigehaltes radioaktiver Mineralien berechnet man, daß die Erstarrung der Erdrinde vor  $1,6 \cdot 10^9$  Jahren stattgefunden hat. Bei dieser Erstarrung hat sich bereits ein großer Teil der uns heute bekannten Mineralien gebildet. Eine Reihe anderer Mineralien ist aber erst später unter der Einwirkung von Gasen und Wasser entstanden.

Tabelle 1.  
Der Kohlenstoffgehalt der Bestandteile der Erdrinde.

Bestandteile	% der Erdrinde	% CO <sub>2</sub> in Form von Carbonaten	Elementarer C in %
Eruptivgesteine .....	88,41	0,102	0,005
Schiefer .....	3,73	2,63	0,94
Sandstein .....	0,70	5,04	0,04
Kalkstein .....	0,23	41,54	0,05
Meere .....	6,91	0,005	(<10 <sup>-5</sup> )
Luft .....	0,03	als CO <sub>2</sub> 0,04	(<10 <sup>-5</sup> )
Organismen .....	0,0001	als CO <sub>2</sub> —	(4)

<sup>2)</sup> *F. Clarke u. H. Washington*, US. Geol. Surv. Prof. Papers. 127 [1924].

Die Geochemiker haben die Frage untersucht, aus welchen Hauptteilen die heutige Erdrinde besteht<sup>2)</sup>. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist in Tabelle 1 wiedergegeben. In Spalte 1 stehen die Namen der Hauptbestandteile der Erdrinde und in Spalte 2 ihre prozentualen Gewichtsanteile. Man sieht, daß der weitaus größte Teil der uns bekannten Erdschicht aus Eruptivgesteinen besteht. Die Schiefer, Sandsteine und Kalksteine bilden nur 4,6% der Erdrinde. Sie haben sich sicher durch Umwandlung der Eruptivgesteine gebildet, und man bezeichnet sie als Sedimente. Das Wasser der Ozeane ist mit 6,9% am Aufbau der Erdrinde beteiligt. Man könnte vielleicht glauben, daß die Wassermasse, die ja drei Viertel der Erdoberfläche bedeckt, einen höheren zahlenmäßigen Anteil haben sollte. Man muß aber bedenken, daß die mittlere Tiefe der Meere nur etwa 4 km beträgt und daß demgegenüber die gesamte Erdrinde — laut Definition — eine Dicke von 16 km hat. Sehr klein ist der Gewichtsanteil der Atmosphäre. Als letzten, verschwindend kleinen Anteil sehen wir in Spalte 1 die Organismen. Auf die Berechnung dieses Anteils werden wir später noch zurückkommen.

In allen Hauptbestandteilen der Erdrinde finden wir Kohlenstoff. Die Gewichtsanteile der hauptsächlichsten Verbindungsformen dieses Elementes sind in den Spalten 3 und 4, teils nach den Berechnungen von *Clarke*, teils nach eigenen Untersuchungen angegeben. Die weitaus größte Menge ist in den Carbonaten des Calciums und des Magnesiums gebunden. Spalte 3 gibt den CO<sub>2</sub>-Gehalt dieser Gesteine und außerdem die Kohlendioxidgehalte der Meere und der Luft an. Erheblich geringer ist das elementare Vorkommen des Kohlenstoffs und verschwindend klein sind — massenmäßig betrachtet — seine Vorkommen als Erdöl, Harz, Bitumen usw. Alle Vorkommen von Anthracit, Steinkohle, Braunkohle, Erdöl, Bitumen wurden zusammengefaßt und ihr Gehalt an elementarem C in Spalte 4 angegeben. Zählt man die C-Gehalte der Spalten 3 und 4 — unter Berücksichtigung der Häufigkeit der einzelnen Gesteine in Spalte 2 — zusammen, so ergibt sich für die gesamte Erdrinde ein mittlerer C-Gehalt von  $1,3 \cdot 10^{-3}$ %, also ein Gehalt, der nur wenig größer ist als der mittlere C-Gehalt der Meteorite.

Die Kohlenstoffmineralien, vor allem die Carbonate, finden sich in den Sedimenten z. T. in großen Massen und können ganze Gebirgsstöcke bilden. In den Eruptivgesteinen sind die Carbonate meist als Mikromineralien dispers vorhanden. Der elementare Kohlenstoff und die hier unter dieser Bezeichnung zusammengefaßten kohlenstoffreichen organischen Verbindungen vermögen ebenfalls — vor allem in den Schiefen — große Lager zu bilden, während der elementare Kohlenstoff in den Eruptivgesteinen in kleiner Konzentration dispers verteilt ist.

Genaue chemische Untersuchungen haben ergeben, daß wahrscheinlich alle irdischen Mineralien nachweisbare Mengen von Kohlenstoff (meist als Carbonat) enthalten, daß also der Kohlenstoff, wie alle anderen Elemente, in den Mineralien allgegenwärtig<sup>3)</sup> ist. Seine Allgegenwartskonzentration dürfte bei etwa  $1 \cdot 10^{-5}$  liegen.

Wenn wir nun versuchen, die Geochemie des Kohlenstoffs in derselben Weise zu behandeln, wie wir es bei den anderen Elementen zu tun pflegen, d. h. wenn wir die Verteilungsbahn verfolgen, die das Element bei der Abkühlung und Differenzierung der Erdrinde durchlief, so stoßen wir auf eine Schwierigkeit, die sich durch den dominierenden Einfluß der Organismen auf die Verteilungsbahn des Kohlenstoffs ergibt<sup>4)</sup>.

Bei fast allen anderen chemischen Elementen können wir auf Grund der chemischen und physikalischen Eigenschaften

<sup>3)</sup> *I. Noddack*, diese Ztschr. 49, 835 [1936].

<sup>4)</sup> *W. Vernadsky*: Geochemie, Akad. Verl.-Ges. Leipzig 1930.

der Elemente selbst oder ihrer Verbindungen angeben, ob sie sich vorzugsweise in den Kristallisaten des Magmas angereichert haben oder ob sie stärker in die Mineralien gegangen sind, die sich aus Dämpfen oder wässrigen Lösungen abgeschieden haben. Die richtige Darstellung der geochemischen Verteilungsbahn eines Elementes hängt also von unserer Kenntnis der Siedepunkte, Schmelzpunkte, Löslichkeiten und anderer physikalisch-chemischer Eigenschaften der freien und der gebundenen Atome des betreffenden Elementes ab.

Ganz anders liegt der Fall beim Kohlenstoff. Beim Studium der Vorkommen dieses Elementes in der Erdkrinde entdecken wir meist, daß sie ihre Entstehung der Tätigkeit der Organismen verdanken. Je besser wir die Kohlenstoffminerale untersuchen, um so mehr schrumpft der Anteil von ihnen zusammen, dem wir mit Sicherheit eine „unbelebte“ Entstehungsweise zuerkennen können. Es tritt also bei der Geochemie dieses Elementes neben den üblichen chemischen und physikalischen Faktoren noch eine neue maßgebende Größe auf — das Leben.

Betrachten wir zunächst den „anorganischen“ Teil der Geochemie des Kohlenstoffs. Die in den Eruptivgesteinen vorhandenen Carbonate (Tab. 1, Spalte 3) können bereits bei der Ausbildung der festen Erdkrinde als solche vorhanden gewesen sein. Vielleicht sind sie aber erst später durch Oxydation eines früheren größeren Vorrats an elementarem Kohlenstoff entstanden. Der geringe, heute noch in den Eruptivgesteinen vorhandene Gehalt an freiem Kohlenstoff (Tab. 1, Spalte 4) wäre dann als Überrest eines früheren höheren Gehaltes anzusprechen. Der Befund, daß die Steinmeteoriten einen erheblich höheren Gehalt an Kohle zeigen als die irdischen Eruptivgesteine, macht die letztere Annahme wahrscheinlich. Während der Erstarrung der Erdkrinde wird die freie Kieselsäure einen Teil der Kohlensäure aus den Carbonaten ausgetrieben haben, und diese Kohlensäure wird als gasförmiges Kohlendioxyd in die Atmosphäre gelangt sein. Auch später, nach der Ausbildung der festen Erdkrinde, werden noch beträchtliche Kohlensäuremengen in Form von Gasausbrüchen oder als kohlensäurehaltige Quellen an die Erdoberfläche gekommen sein. Gegenwärtig beobachten wir immer noch einen Zustrom von Kohlensäure in die Atmosphäre aus tieferen Schichten der Erdkrinde. Man bezeichnet diese neu an der Erdoberfläche erscheinende Kohlensäure als juvenile Kohlensäure. Die in der Atmosphäre angesammelten Kohlendioxydmengen werden auf Basen wie Kalk und Magnesia eingewirkt haben unter Bildung von Carbonatgesteinen. Es wird also schon während und nach der Erstarrung der Erdkrinde ein Kohlendioxydaustausch zwischen Atmosphäre und fester Erdkrinde stattgefunden haben. Auch in unserer Zeit beobachten wir die rein anorganische Bindung der Kohlensäure in gewissem Umfange. Diese Reaktion könnte aber niemals zur Anhäufung der großen Massen von Carbonatgesteinen führen, die wir innerhalb der Sedimentschichten unserer Erdkrinde beobachten. Diese Carbonatmassen sind Werke der lebenden Organismen, mit deren Tätigkeit wir uns noch näher befassen wollen.

Aus geologischen Funden wissen wir, daß schon vor sehr langer Zeit, vor einer Zeit, die um etwa  $10^9$  Jahre zurückliegt, eine bedeutende Menge von Organismen auf der Erde vorhanden gewesen sein muß. Es scheint so, als ob das Leben eingesetzt hat, sobald die Erdoberfläche bei ihrer Abkühlung eine Temperatur erreicht hatte, bei der die Existenz von Lebewesen möglich war. Über die erste Entstehung des organischen Lebens und über die Formen, in denen es wohnte, können wir noch keine Aussagen machen. Die Organismen scheinen aber schon in geologisch kurzer Zeit die gesamte verfügbare Erdoberfläche bevölkert zu haben. Mit diesem Anfang des Lebens begann der Kohlenstoff eine neue und für die weitere Entwicklung der Erdoberfläche außerordentlich wichtige

Rolle zu spielen, eine Rolle, in der er sich erheblich mehr Bedeutung für die Gestaltung des Antlitzes unserer Erde verschaffte, als ihm seiner verhältnismäßig geringen Häufigkeit nach zukam. Wir finden also auch geochemisch beim Kohlenstoff das Auftreten singulärer Eigenschaften, auf deren Bedeutung für die Chemie bereits im Abschnitt I hingewiesen wurde.

Da sich die geochemischen Vorgänge unter Mitwirkung der Organismen durch alle geologischen Epochen hindurch bis zur Jetztzeit grundsätzlich in derselben Weise abgespielt haben dürften, wenn auch ihre Intensität in verschiedenen Epochen vielleicht verschieden war, so wollen wir diese Vorgänge, die man unter dem Namen „Der Kreislauf des Kohlenstoffs“ zusammenfaßt, in einem Abschnitt gesondert behandeln.

### III. Der Kreislauf des Kohlenstoffs.

Manche Elemente und Verbindungen, die an der Erdoberfläche vorkommen, haben die Eigenschaft, im Laufe der Zeit eine Reihe von Zuständen mehrfach zu durchlaufen. Man bezeichnet diese Eigenschaft in der Geochemie als Kreislauf. Der einfachste und bekannteste Fall eines Kreislaufes ist der des Wassers. Das in der Atmosphäre in Form von Wasserdampf vorhandene Wasser fällt als Regen oder Schnee auf die Erde. Es gelangt durch die Flüsse zum Meer und kehrt durch Verdunstung des Meerwassers in die Atmosphäre zurück.

Auch der Kohlenstoff durchläuft einen derartigen Kreislauf, den wir mit Hilfe der Abbildung 1 betrachten wollen. Das Hauptmerkmal dieses Kreislaufes ist die Beteiligung der Organismen an den geochemischen Vorgängen.

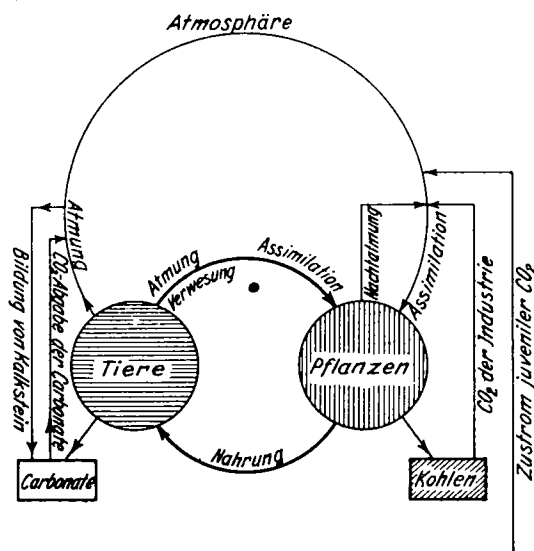


Abb. 1. Kreislauf des Kohlenstoffs an der Erdoberfläche.

Wie wir aus Abb. 1 ersehen, findet sich die an der Erdoberfläche befindliche Kohlenstoffmenge in fünf Reservoiren: In den Carbonatgesteinen, in den Kohlelagern, im Meerwasser, in der Atmosphäre und in den Organismen. Die Organismen sondern sich nach ihrer geochemischen Tätigkeit in Pflanzen und Tiere. Die Pflanzen vermögen im Tageslicht Kohlensäure aus der Atmosphäre aufzunehmen und sie in Sauerstoff und organisierten Kohlenstoff zu spalten (Kohlensäureassimilation). Die Tiere nehmen während ihres Lebens den organisierten Kohlenstoff als Nahrung auf und veratmen ihn wieder zu Kohlensäure. Während der Nacht scheiden die Pflanzen ebenfalls Kohlensäure in die Atmosphäre aus. Nach ihrem Tode verwesen die Pflanzen und Tiere, wobei wieder ein Teil des gebundenen Kohlenstoffs als Kohlensäure ent-

weicht. Wir haben hier also einen von den Organismen regulierten einfachen Kreislauf des Kohlenstoffs vor uns, denn die C-Atome können den Weg durch die Atmosphäre, Pflanzen und Tiere oftmals zurücklegen. Zur genaueren Bestimmung dieses Kreislaufes müssen wir noch hinzufügen, daß ein großer Teil der von den Tieren abgegebenen Kohlensäure gar nicht in die Atmosphäre entweicht, sondern sofort wieder von den Pflanzen assimiliert wird (in der Abbildung durch die starken Pfeile gekennzeichnet). Der hier geschilderte Kreislauf gilt streng nur für die Beteiligung der auf dem Lande lebenden Organismen. Bei den im Wasser lebenden erfährt er insofern eine Änderung, als die Pflanzen ihren Kohlensäurebedarf nicht aus der Luft, sondern aus der im Wasser gelösten Kohlensäure decken. Ebenso scheiden die Tiere des Meeres ihre Kohlensäure wieder in das Wasser ab und auch die bei der Verwesung frei werdende Kohlensäure bleibt im Meerwasser gelöst.

Der Kreislauf des Kohlenstoffs kann an zwei Stellen Störungen erfahren: Manche Tiere vermögen ihre Kohlensäure an Kalk zu binden und geben so Veranlassung zur Bildung der Carbonatgesteine, in denen ein erheblicher Anteil des irdischen Kohlenstoffs aufgespeichert ist. Eine zweite Abzweigung aus dem Kreislauf entsteht bei der Bildung von Kohlelagern, wobei hier unter Kohlelager alle fossilen kohlenstoffhaltigen Substanzen verstanden werden sollen. Die Masse dieser Kohlelager ist viel kleiner als die der sedimentären Kalkgesteine (vgl. Tab. 2). Beide aber nehmen allmählich einen Teil des Kohlenstoffs aus seinem Kreislauf heraus, und es müßte, da sich die einmal gebildeten „Kohlemineralien“ als sehr widerstandsfähig gegenüber chemischen Angriffen erweisen, nach und nach eine Verarmung an „beweglichem“ Kohlenstoff auf der Erdoberfläche eintreten. Das scheint aber nicht der Fall zu sein. Alle geologischen Beobachtungen weisen darauf hin, daß der  $\text{CO}_2$ -Gehalt der Luft und damit auch der des Meeres und sogar die Masse der lebendigen Substanz seit vielen Millionen Jahren annähernd konstant geblieben sind.

Es muß also die Zufuhr an Kohlenstoff, die durch das Einströmen juveniler Kohlensäure und durch die Verwitterung der Eruptivgesteine erfolgt, gerade ausreichen, um den eben geschilderten Verlust aus dem Kreislauf auszugleichen.

Im Zusammenhang mit dem Kreislauf des Kohlenstoffs interessieren uns die Mengen, welche durch diesen Kreislauf in Bewegung gesetzt werden<sup>5)</sup>. Unter Zugrundelegung einer Dicke von 16 km für die Erdrinde, einer mittleren Dichte der irdischen Gesteine von 2,8 und einer Erdoberfläche von 510 Millionen  $\text{km}^2$  finden wir für die Erdrinde ein Gewicht von  $2,28 \cdot 10^{19}$  Tonnen. Mit Hilfe der in Tab. 1 angegebenen Gehalte an  $\text{CO}_2$  und elementarem Kohlenstoff vermögen wir nun einige Daten zu berechnen, die in Tab. 2 angegeben sind.

Tabelle 2.

Kohlenstoffmengen in der Erdrinde.

Gesamter C-Gehalt der Erdrinde .....	$2,9 \cdot 10^{16}$ t
C-Gehalt der Carbonate der Sedimente .....	$1,4 \cdot 10^{16}$ t
Elementarer C der Schiefer .....	$8,0 \cdot 10^{15}$ t
C im $\text{CO}_2$ der Ozeane .....	$2,7 \cdot 10^{13}$ t
C im $\text{CO}_2$ der Atmosphäre .....	$6,0 \cdot 10^{11}$ t
C in den Organismen .....	$2,7 \cdot 10^{11}$ t

Die Tabelle zeigt, daß die Organismen im Laufe geologischer Zeiten etwa die Hälfte des auf der Erde vorhandenen Kohlenstoffs in Carbonat umgewandelt haben, während ein Viertel in kohlenartige Substanzen übergegangen ist. Aus diesem Befund, daß drei Viertel des irdischen Kohlen-

stoffs unter Mitwirkung der lebendigen Substanz umgesetzt wurden, ergibt sich klar die Bedeutung des Lebens für die Geochemie des Kohlenstoffs.

Von den  $8 \cdot 10^{15}$  t Kohlenstoff, die sich in den Sedimenten als Kohle, Bitumen usw. finden, ist allerdings nur ein kleiner Teil für die Technik greifbar, da die Hauptmenge dispers innerhalb der Gesteine verteilt ist. Nach neueren Schätzungen beträgt die Gesamtmenge der nutzbaren Kohlenstoffvorkommen auf der ganzen Erde etwa  $5 \cdot 10^{12}$  t. Da die Industrie gegenwärtig jährlich  $4 \cdot 10^9$  t von diesen Kohlevorräten verbrennt, werden sie höchstens 1200 Jahre reichen. Wir werden im nächsten Abschnitt noch sehen, daß die jährliche Produktion der gesamten Pflanzen der Erde an Kohlenstoff  $4,4 \cdot 10^{10}$  t beträgt. Sie liefern demnach insgesamt 11mal soviel Kohle, wie wir verbrennen.

#### IV. Das Lebensgleichgewicht.

Bei der Betrachtung des Kohlenstoffkreislaufes haben wir gesehen, daß unaufhörlich ein Teil des Elementes durch die Bildung von Kalkstein und Kohle seinem Kreislauf entzogen wird. Als Ersatz für diesen ausscheidenden Kohlenstoff tritt die juvenile Kohlensäure in den Kreislauf ein. Da sich der Kreislauf des Kohlenstoffs und das für ihn notwendige Leben der Organismen seit langen Zeiten unverändert abspielen, scheint ein Gleichgewicht zwischen Kohlenstoffabgabe und -zustrom zu bestehen. Wenn wir dieses Gleichgewicht näher betrachten, so finden wir, daß zu seiner Erhaltung außer der Konstanz des Kohlensäuregehaltes noch eine ganze Reihe von Faktoren notwendig ist, und daß vor allem die Zusammensetzung der lebenden Substanz dieses Gleichgewicht bedingt. Wir wollen es daher im folgenden als das Lebensgleichgewicht bezeichnen.

Die Hauptmasse der jetzt lebenden Organismen besteht aus Pflanzen und Tieren, wobei wir unter Pflanzen alle diejenigen Organismen verstehen wollen, die in der Lage sind, mit Hilfe des Sonnenlichtes die Kohlensäure in Sauerstoff und organisierten Kohlenstoff zu zerlegen. Als Tiere wollen wir die Lebewesen bezeichnen, die den von den Pflanzen hergestellten organisierten Kohlenstoff aufnehmen und ihn bei ihrem Lebensprozeß wieder zu Kohlensäure verbrennen. Da die Pflanzen für ihre Assimilation Sonnenlicht brauchen, so stellt dieses offenbar einen wichtigen Faktor für die Erhaltung des Lebensgleichgewichts dar. Wir wollen daher zunächst den Einfluß dieses Faktors untersuchen.

Die Erde erhält jährlich einen Energiebetrag von der Sonne in Form von Strahlung, den wir aus der Intensität dieser Strahlung und aus den Dimensionen der Erde berechnen können. Bezeichnen wir die Solarkonstante mit  $S$  ( $S = 1,94 \text{ cal} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ ), den mittleren Radius des Erdballs mit  $R$  ( $R = 6370 \text{ km}$ ), so ergibt sich die der Erde pro Minute zugestrahlte Sonnenenergie zu

$$\pi \cdot R^2 \cdot S = 2,47 \cdot 10^{18} \text{ cal.}$$

Multipliziert man diese Zahl mit der Minutenzahl pro Jahr, so folgt eine jährliche Einstrahlung von  $1,31 \cdot 10^{24}$  cal.

Diese Strahlung verbleibt nicht vollkommen der Erde, da ein gewisser Anteil reflektiert wird (Albedo = 0,43). Rechnet man den reflektierten Anteil ab, so ergibt sich, daß die Erde von der Sonne jährlich eine Energie von  $7,47 \cdot 10^{23}$  cal aufnimmt.

Von dieser aufgenommenen Energie dient der überwiegende Teil zur Aufrechterhaltung der Oberflächentemperatur der Erde (im Mittel  $+15^\circ$ ) und macht so die Erde für die Organismen bewohnbar. Nur ein geringer Teil, dessen Größe wir noch näher kennenlernen werden,

<sup>5)</sup> Vgl. V. M. Goldschmidt, Fortschr. Mineral., Kristallogr., Petrogr. 17, 112 [1933], Geol. Förening. Stockholm Förhandl. 385 [1934].

wird bei der Assimilation der grünen Pflanzen in chemische Energie umgewandelt.

Zur Berechnung dieses Anteils müssen wir feststellen, wieviel chemisch gebundenen Kohlenstoff die gesamten Pflanzen der Erde jährlich produzieren. Eine Gesamtbilanz des durch Assimilation entstandenen Kohlenstoffs ist in Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3.  
Vegetationsgebiete der Erde.

Oberfläche der Erde .....	510 · 10 <sup>6</sup> km <sup>2</sup>
Wasserfläche .....	371 · 10 <sup>6</sup> km <sup>2</sup>
Landfläche .....	139 · 10 <sup>6</sup> km <sup>2</sup>

Gebiete	Fläche in ha	Produktion von org. C in t/ha · Jahr	Gesamtprodukt. von org. C in t/Jahr
Wald .....	44 · 10 <sup>8</sup>	2,0	8,8 · 10 <sup>9</sup>
Kulturboden .....	27 · 10 <sup>8</sup>	1,6	4,3 · 10 <sup>9</sup>
Steppe .....	31 · 10 <sup>8</sup>	0,6	1,9 · 10 <sup>9</sup>
Wüste .....	24 · 10 <sup>8</sup>	0,05	0,1 · 10 <sup>9</sup>
Vereiste Fläche .....	13 · 10 <sup>8</sup>	0	0
Ozean .....	317 · 10 <sup>8</sup>	0,8	25,4 · 10 <sup>9</sup>
Küstenmeer .....	29 · 10 <sup>8</sup>	1,1	3,2 · 10 <sup>9</sup>
Vereiste Fläche .....	25 · 10 <sup>8</sup>	0	0

Oben in der Tabelle stehen die Größe der Erdoberfläche und die der Ozeane und der Festländer angegeben. Darunter folgen in Spalte 1 die Vegetationsgebiete und die vereisten Flächen der Polkappen der Erde, geordnet nach Land- und Wasserflächen, in Spalte 2 die Größen dieser Flächen in ha. In Spalte 3 sind die Mengen von gebundenem Kohlenstoff in t pro ha und Jahr angegeben, die auf den einzelnen Vegetationsgebieten gespeichert werden. Für die Landpflanzen wurden hierbei Daten von Schroeder<sup>6)</sup> und eigene Messungen<sup>7)</sup> benutzt, für die Wasserpflanzen dienen die Untersuchungen von Boyessen-Jensen<sup>8)</sup> und von Atkins<sup>9)</sup> als Unterlage. In der vierten Spalte sind diese Mengen pro ha auf die Gesamtflächen umgerechnet. Man entnimmt aus der Tabelle, daß der Wald die größte Ausbeute pro ha ergibt, während für die gesamte Produktion der Ozean mit seiner gewaltigen Fläche an der Spitze steht.

Als jährliche Gesamtproduktion an Kohlenstoff ergibt sich als Summe aus Spalte 4 eine Menge von  $4,37 \cdot 10^{10}$  t.

Da 1 g als Polysaccharid gebundener Kohlenstoff einer Verbrennungswärme von  $1,0 \cdot 10^4$  cal entspricht, stellt die jährlich von den Pflanzen der Erde gespeicherte chemische Energie einen Betrag von  $4,37 \cdot 10^{30}$  cal dar. Dieser Energiebetrag ist für unsere Begriffe außerordentlich groß, er stellt aber nur eine geringe Ausnutzung der gesamten von der Erde aufgenommenen Sonnenenergie dar. Wie sich durch Division der oben angegebenen Zahl für die aufgenommene Sonnenenergie durch die für die gespeicherte Energie ergibt, ist die Ausnutzung =  $6 \cdot 10^{-4}$ .

Der jährlich von den Pflanzen gebundene Kohlenstoff stellt natürlich nicht die Gesamtmenge des organisierten Kohlenstoffs dar. Zu dessen Berechnung muß man beachten, daß in den längerlebigen Pflanzen und in den Tieren organisierter Kohlenstoff gespeichert ist. Der Hauptteil dieses Kohlenstoffs befindet sich in den Pflanzen, und zwar in den langlebigen Bäumen, deren Kohlenstoffvorrat ungefähr  $2,2 \cdot 10^{11}$  t, also das Fünffache der jährlichen Produktion aller Pflanzen ausmacht. Der tierische Vorrat ist zurzeit einer genaueren Berechnung noch nicht zugänglich. Zu seiner Abschätzung müßte man wissen, in welcher Zeit die Tiere im Mittel ihre Körpersubstanz veratmen. Setzt man hierfür z. B. 1 Monat an, so ergibt sich die Menge des tierischen Kohlenstoffs zu  $3,6 \cdot 10^9$  t, also ungefähr gleich dem Kohlebetrag, den wir jährlich verbrennen. Insgesamt dürfte die Menge des organisierten Kohlenstoffs die Größe von  $2,7 \cdot 10^{11}$  t erreichen. Er stellt also etwa die Hälfte des in der Atmosphäre als Kohlensäure vorhandenen Kohlenstoffs dar (Tab. 2) und beträgt  $10^{-6}$  vom Gewicht

der Erdrinde (Tab. 1). Die geochemische Leistung dieses organisierten Kohlenstoffs ist — gemessen an seiner geringen Konzentration — außerordentlich hoch.

Vergleichen wir die Mengen des von den Organismen im Laufe der geologischen Zeiten festgelegten Kohlenstoffs mit der jährlichen Produktion der Pflanzen, so erscheinen die festgelegten Mengen außerordentlich groß. Zur richtigen Abschätzung ihres Betrages müssen wir aber bedenken, daß die lebende Substanz seit etwa  $10^9$  Jahren auf der Erde tätig ist. Wenn man nun auch annehmen kann, daß sie schon bald (in geologischem Maß) nach ihrer Entstehung von dem ganzen verfügbaren Lebensraum wird Besitz ergriffen haben, so wird sie doch wahrscheinlich nicht immer mit derselben Intensität wie in der Gegenwart gelebt haben. Nehmen wir einmal an, daß sie die jetzige Intensität in einem Viertel der verfügbaren Zeit, also in 250 Millionen Jahren, geäußert hat, und dividieren wir diese Zahl in die Zahlen der vorhandenen Vorräte an Kalkstein und Kohle, so ergibt sich eine jährliche Produktion von  $5,6 \cdot 10^7$  t C im Kalk und  $3,2 \cdot 10^7$  t C in den Kohlen. Diese Zahlen zeigen, daß von dem jährlich in den Pflanzen gespeicherten Kohlenstoff nur ein geringer Bruchteil in die Mineralien wandert, der größte Teil wird von den Tieren als Nahrung verbraucht. Hier stoßen wir auf einen wichtigen Teil des Lebensgleichgewichts. Die Pflanzen produzieren jährlich fast genau so viel Kohlenstoff, wie die Tiere veratmen. Nur ein kleiner Teil, etwa 0,2%, wird in Kalk und Kohle festgelegt. Dieses Gleichgewicht kann nach der Pflanzenseite hin für lange Zeit überschritten werden, denn die im Meer und in der Luft zusammen vorhandene Kohlensäure würde genügen, um eine Verdoppelung des heutigen Pflanzenwuchses für mehr als 300 Jahre zu gestatten. Dieser Zustand würde zur Entstehung von ausgedehnten Wäldern führen, wie wir ihn in verschiedenen geologischen Epochen beobachten. Ein Überschreiten des Gleichgewichts nach der Seite der Tiere kann auf längere Zeit hin nicht eintreten, da den Tieren dann die pflanzliche Nahrung fehlen würde.

Im allgemeinen scheint sich aber das Lebensgleichgewicht mit einer erstaunlichen Präzision zu erhalten. Wir beobachten, daß sich über lange Zeiträume weder eine Verschiebung nach der einen, noch nach der anderen Seite zeigt. Wir finden sogar — was noch merkwürdiger ist — innerhalb des Pflanzen- und Tierreiches eine außerordentliche Konstanz in dem Massenanteil der einzelnen Arten. Gelegentlich auftretende „Lebensfluten“, wie etwa Insekten Schwärme oder Diatomeenwucherungen, werden in kurzer Zeit zurückgedrängt. Damit ist natürlich nicht gesagt, daß nicht allmählich eine Verschiebung in dem Massenanteil der einzelnen Arten eintreten könnte. Dies ist sogar im Laufe der Entwicklung der Organismen sicher der Fall gewesen.

Eine Antwort auf die Frage nach den Ursachen des Lebensgleichgewichts vermögen wir noch nicht zu geben. Es ist zweifellos eine ganze Reihe von Regulatoren vorhanden, von denen wir erst die wenigsten kennen. Wir wissen bisher, daß zum Gedeihen der Organismen außer der groben Nahrung noch eine große Zahl von Wuchs- und Wirkstoffen, von Vitaminen und Hormonen, gehört; wir wissen ferner, daß neben den häufigen mineralischen Bestandteilen auch seltene Elemente für das Leben der Organismen notwendig sind<sup>10)</sup>. Je mehr wir in die Physiologie und in den Chemismus des Lebenden eindringen, um so mehr erkennen wir, daß unzählige Fäden von Art zu Art laufen und daß die Gesamtheit der irdischen Organismen eine große Familie bildet, die unter dem Licht der Sonne dem Mutterboden der Erde entsprossen ist und deren Glieder mit tausend Wurzeln ineinander und in dem Boden unseres Planeten hängen.

<sup>6)</sup> H. Schroeder, Naturwiss. 7, 8 [1919].

<sup>7)</sup> Vgl. W. Noddack u. J. Komor, diese Ztschr. 50, 271 [1937].

<sup>8)</sup> P. Boyessen-Jensen, Rep. Danish. Mar. Biol. Stat. 22, 16 [1920].

<sup>9)</sup> W. Atkins, Sci. Progr. 106, 298 [1932].

<sup>10)</sup> K. Noack, diese Ztschr. 49, 673 [1936].

Zum Schluß wollen wir uns die Frage vorlegen, ob das Lebensgleichgewicht für beliebige Zeiten erhalten bleiben kann. Inwieweit eine Begrenzung dieser Zeit durch die genannten inneren Regulatoren in Frage kommen kann, vermögen wir nicht anzugeben, da wir noch viel zu wenig über ihre Wirksamkeit wissen. Vom Standpunkte der Geochemie können wir aber eine Antwort geben.

Wie oben dargelegt wurde, ist die Existenz des organischen Lebens von außen her durch zwei Faktoren bedingt: Durch die Strahlung der Sonne und durch die Anwesenheit freier Kohlensäure im Wasser und in der Luft. Was die Konstanz der Sonnenstrahlung betrifft, so haben wir bisher keinen Anhalt dafür, daß die Intensität dieser Strahlung innerhalb geologischer Zeiten größere Schwankungen erfahren hätte. Es sieht eher so aus, als ob die Sonne seit dem Beginn des Lebens auf der Erde mit immer gleicher Stärke gestrahlt hat. Daher haben wir auch keinen Grund zu einer Annahme, daß die Sonnenstrahlung sich in Zukunft verändern wird. Anders liegt aber der Fall bei der freien Kohlensäure. Da die Organismen im Laufe ihrer

Entwicklung — in  $10^9$  Jahren — drei Viertel des in der Erdrinde vorhandenen Kohlenstoffs als Kalkstein und Kohle festgelegt haben und da von diesem Kohlenstoff nur ein kleiner Teil in den Kreislauf zurückkehren kann, steht in der Erdrinde maximal nur noch ein Viertel ihres gesamten Kohlenstoffs für die Bildung juveniler Kohlensäure zur Verfügung, d. h. die Erde steht — geochemisch gesehen — im letzten Viertel ihrer Vegetationsperiode und die Organismen haben — bei gleicher Kreislaufgeschwindigkeit des Kohlenstoffs wie bisher — noch etwa 200 bis 300 Millionen Jahre vor sich. Ob die lebendige Substanz in der Lage sein wird, diese Klippe zu überwinden, indem sie einen Angriff auf die von ihr selbst geschaffenen Vorräte an Kalkstein und Kohle unternimmt, vermögen wir natürlich nicht zu sagen. Bei der Zähigkeit, die die Organismen während ihres  $10^9$  Jahre langen Daseinskampfes bewiesen haben, und bei der Bedeutung, die sich der ziemlich seltene Kohlenstoff gegenüber andern häufigen Elementen in der Geochemie zu verschaffen wußte, darf man der lebendigen Substanz dieses chemische Meisterstück vielleicht zutrauen. [A. 76.]

## Untersuchungen über den Verlauf der Diensynthese.

Von Prof. Dr. KURT ALDER, Leverkusen,  
und Dr. habil. GERHARD STEIN, Oppau

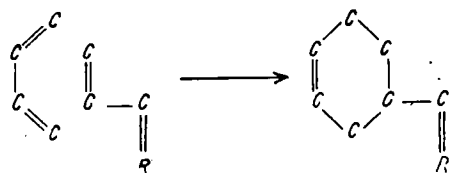
Eingeg. 8. Juni 1937

Inhalt: Einleitung. — A. Das „cis“-Prinzip. — B. Das allgemeine Orientierungsschema. 1. Formulierung. 2. Die Konfigurationsbeweise. 3. Grenzen der Gültigkeit; die Diensynthese der Fulvene, Zusammenhänge mit der Reaktionskinetik. — C. Diensynthese und asymmetrische Synthese. 1. Addition an die Bicyclo-(1,2,2)-hepten-Doppelbindung. 2. Die Bis-Dienchinone.

### Einleitung.

In den 10 Jahren, die seit der Auffindung der Diensynthese verfloßen sind<sup>1)</sup>, hat sich das neue Verfahren zu einer Standardreaktion entwickelt, die heute ein wichtiges und häufig angewandtes Hilfsmittel der organischen Methodik bildet.

Das allgemeine Strukturschema der Diensynthese läßt sich kurz in die folgende Fassung<sup>2)</sup> kleiden: Eine durch die Nachbarschaft einer ungesättigten Gruppe ( $>C=R$  bzw.  $-C\equiv R$ ) aktivierte  $C=C$ -Doppelbindung oder  $C\equiv C$ -Dreifachbindung addiert ein System von konjugierten Doppelbindungen in 1,4-Stellung unter Bildung eines Sechsrings:



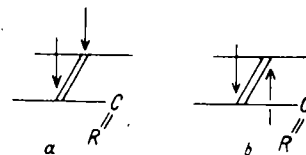
Bemerkenswerterweise besteht also die Reaktion in einer unmittelbaren Addition von C-Atom an C-Atom, wobei außerdem lediglich Doppelbindungen aufgehoben oder verlagert werden. Dieses Strukturschema ist heute durch zahlreiche Beweise exakt begründet. Von diesen Untersuchungen soll in der folgenden Abhandlung nicht die Rede sein. Vielmehr wird der Versuch unternommen, einen Überblick zu geben über diejenigen Beobachtungen, die dazu berufen sind, unsere Vorstellungen von dem Wesen dieses Additionsvorganges über das rein Strukturmäßige hinaus zu erweitern und zu vertiefen.

Den ersten Schritt in dieser Richtung haben wir bereits vor einigen Jahren<sup>3)</sup> getan, als das Studium der thermischen

Polymerisation des Cyclopentadiens<sup>4)</sup> unsere Aufmerksamkeit zwangsläufig auf die stereochemische Seite dieser Vorgänge lenkte. Dabei trat uns zum ersten Male eine charakteristische Eigentümlichkeit der Diensynthese entgegen, nämlich ihre ausgesprochene stereochemische Selektivität: Von mehreren theoretisch möglichen Formen entsteht normalerweise nur eine einzige. Im Verlauf der weiteren Entwicklung hat sich gezeigt, daß diese stereochemische Auslese keineswegs etwa ein Reservat der Polymerisation des Cyclopentadiens vorstellt, sondern daß sie ganz allgemein für alle Diensynthesen charakteristisch ist.

Mit dieser Erkenntnis war die Notwendigkeit gegeben, die Gesetzmäßigkeiten abzuleiten, nach denen sich eine solche sterische Auswahl vollzieht. Die Lösung dieser Aufgabe ist gleichbedeutend mit der Beantwortung von drei Fragen, die den sterischen Verlauf der Diensynthese betreffen und die sich direkt aus dem allgemeinen Strukturschema ablesen lassen.

1. Die Diensynthese ist ein Additionsvorgang, der sich an einer Doppelbindung abspielt. Hiermit ist die erste Frage gegeben: Verläuft der Vorgang nach dem Schema der „cis“ (a)- oder der „trans“ (b)-Addition, oder verlaufen beide Vorgänge stets nebeneinander her?



Es läßt sich zeigen (Kap. A), daß die Diensynthese stets einen reinen „cis“-Additionsvorgang (a) vorstellt, eine Erkenntnis, die sofort zur 2. Frage überleitet:

2. Wird das Dien auf der Seite der (aktivierenden)  $>C=R$ -Doppelbindung addiert (c) oder auf der „anderen“ (d)? Mit dem Nachweis, daß die erste der beiden Möglich-

<sup>1)</sup> Diels u. Alder, Liebigs Ann. Chem. 460, 98 [1928].

<sup>2)</sup> K. Alder: Die Methoden der Dien-synthese im Handbuch der biolog. Arbeitsmethoden, Berlin 1933.

<sup>3)</sup> Alder u. Stein, Liebigs Ann. Chem. 504, 216 [1933].

<sup>4)</sup> Diese Ztschr. 47, 837 [1934].