

ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEgeben von der GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

78. JAHRGANG

NR. 7 · SEITE 345–400

7. APRIL 1966

Hans Meerweins wissenschaftliches Werk

von PROF. DR. R. CRIEGEE, KARLSRUHE [1]

Mir ist die ehrenvolle, aber schwere Aufgabe zugefallen, das wissenschaftliche Werk von *Hans Meerwein* zu umreißen. Ich stütze mich dabei auf die ca. 70 Publikationen, die er im Laufe von 63 Jahren – von 1903 bis 1965 – herausgebracht hat, sowie auf ein von ihm selbst wohl im letzten Jahr verfaßtes Manuskript, das im Wortlaut in den „Chemischen Berichten“ erscheinen wird. Ich bin zwar kein *Meerwein*-Schüler, habe aber 5 Jahre lang – von 1932 bis 1937 – in seinem Institut als Oberassistent gearbeitet und sein Wirken in dieser Zeit aus der Nähe beobachten können.

Zieht man von den erwähnten 70 Publikationen einige wenige Kurzmitteilungen, einige zusammenfassende Darstellungen sowie diejenigen Arbeiten ab, die abseits der großen Linien stehen, so bleiben etwa 35 wichtige und grundlegende Veröffentlichungen übrig. Jede von ihnen würde einen eigenen Vortrag rechtfertigen. Ich muß mich daher auf ganz wenige beschränken.

Es liegt nahe, zunächst nach den Quellen für *Meerweins* Schaffen zu suchen. Meist ist es bei Wissenschaftlern der Lehrer, der die entscheidenden Impulse gibt. *Meerwein* jedoch trat nicht in die Fußstapfen seines Lehrers *Schroeter*. *Meerwein* schuf aus sich selbst heraus. Natürlich waren die Zeit, in der er lebte, und die Menschen, denen er begegnete, von starkem Einfluß auf sein Werden. Man kann, da er sich darüber auch in seinen Aufzeichnungen nicht äußert, nur vermuten, daß *Anschütz* in Bonn, *Claisen* in Godesberg, *Bredt* in Aachen sowie *Werner* und *Pfeiffer* vor allem diejenigen gewesen sind, die durch ihre Persönlichkeit oder durch ihre Schriften den größten Einfluß ausgeübt haben.

Viele Chemiker – und nicht nur die schlechten – lassen sich in ihrer Arbeit vom Experiment leiten. Sie machen Beobachtungen, gehen diesen nach und versuchen sie zu erklären. Erklärungsversuche regen zu neuen Experimenten an und führen zu neuen Beobachtungen. Anders

bei *Meerwein*. Bei ihm steht am Anfang die Überlegung, das Postulat, die Theorie. Diese lassen ihn bestimmte Voraussagen machen. Das Experiment dient dazu, diese Voraussagen zu bestätigen – und es hat diese Voraussagen fast immer bestätigt. Wie oft liest man daher in seinen Publikationen: „Das Ergebnis war wie erwartet“. So sind die Entdeckungen *Meerweins* zum weitaus größten Teil keine Zufallsentdeckungen, sondern logisches Ergebnis seiner Gedanken. Nur die Trialkyloxoniumsalze fielen ihm bei einem Experiment unerwartet zu. Doch kann man sicher sein, daß er sie auch ohne diesen „Zufall“ wenig später durch überlegte und geplante Versuche gefunden hätte.

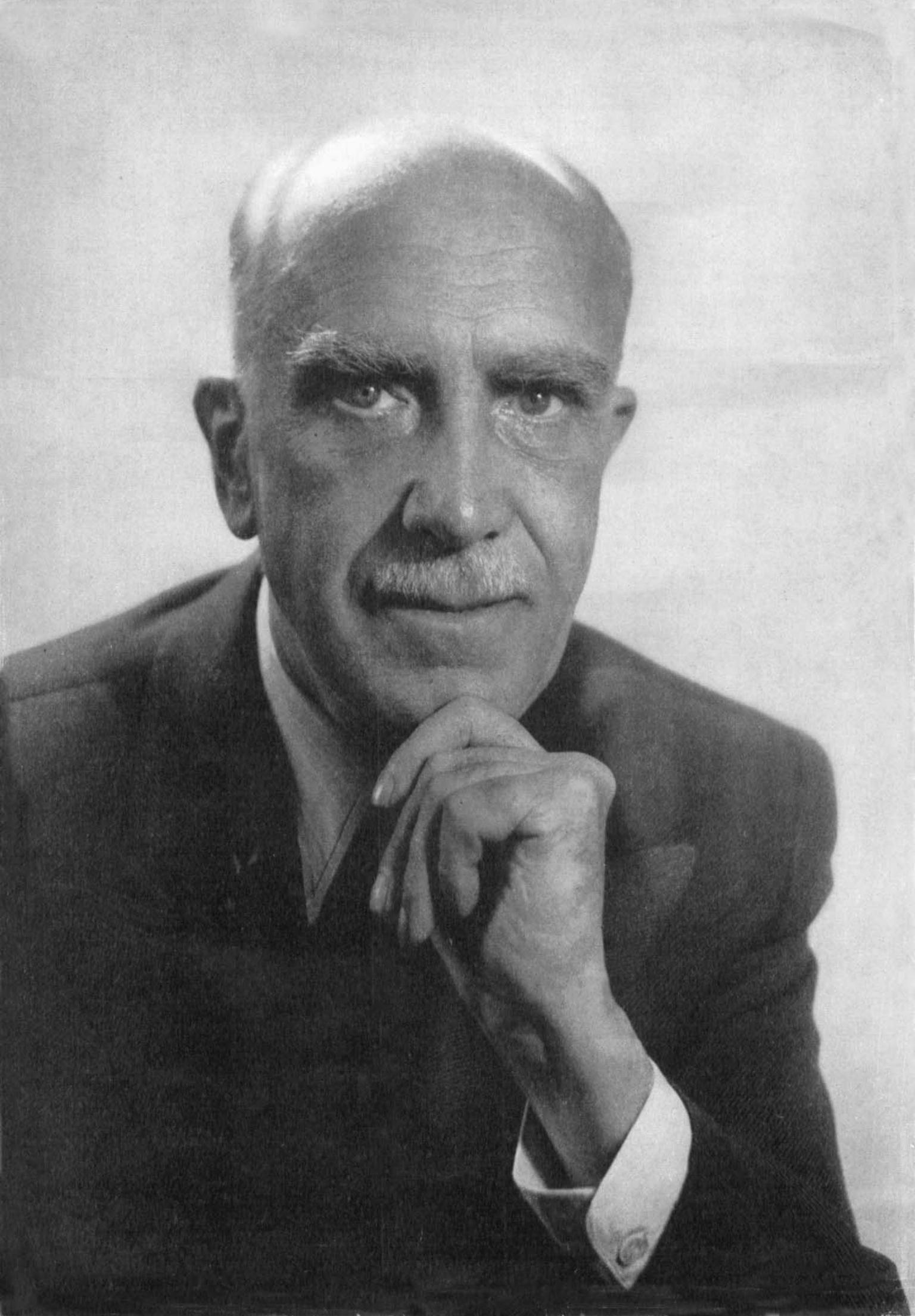
Lassen Sie mich nun an einigen Beispielen die Arbeitsweise, die Gedankengänge und die Resultate der Arbeiten *Meerweins* erläutern.

Ich beginne mit einem Gebiet aus *Meerweins* jüngeren Jahren, nämlich dem der Michael-Additionen und Esterkondensationen; es ist, weil bereits 1922 abgeschlossen, vielleicht weniger bekannt. Die Untersuchungen führten zu einer allgemeinen Darstellungsmethode für 1,5-Dialdehyde und 1,5-Ketoaldehyde und gipfelten schließlich in einer einfachen Zweistufensynthese des Bicyclo[3.3.1]nonansystems aus Formaldehyd und Malonester^[1].

Methylenmalonester (1) und Methylen-bismalonester (2) kondensieren unter der Einwirkung von Natriumäthylat im Verhältnis 2:1, wobei eine doppelte Michael-Addition, gefolgt von einer zweimaligen Abspaltung von Kohlensäureester zum bicyclischen Diketo-tetracarbon-säureester (3) führt. Dieser ließ sich nicht nur in den unsubstituierten Kohlenwasserstoff (4) umwandeln, son-

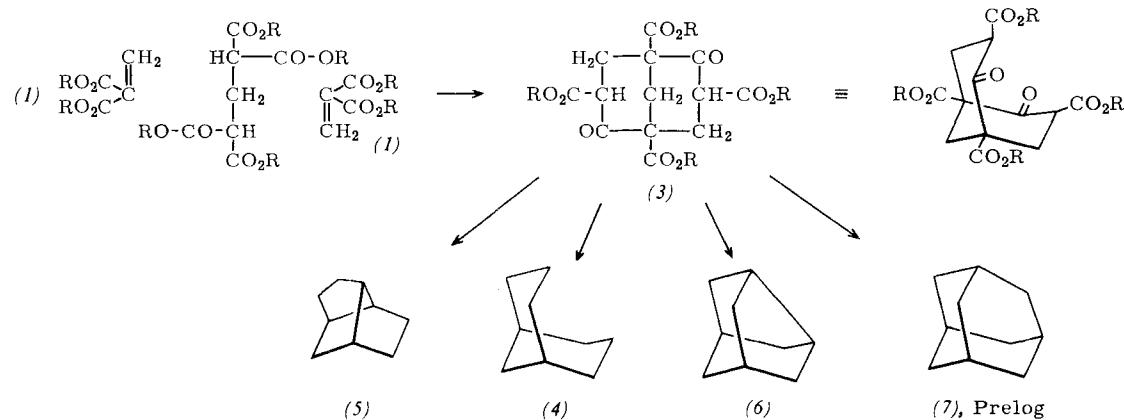
[*] Ansprache bei der Gedenkfeier der Universität Marburg am 15. Januar 1966.

[1] H. Meerwein u. W. Schürmann, Liebigs Ann. Chem. 398, 242 (1913); H. Meerwein, J. prakt. Chem. [2] 104, 161 (1922).



dern ergab durch einfache Umsetzungen auch Derivate von zwei isomeren Tricyclononanen (5) und (6). Bicyclo[3.3.1]nonan (4) ist ein völlig spannungsfreier Kohlenwasserstoff, der sich aus dem Diamantgitter „heraus schneiden“ läßt und beide Sechsringe in der Sesselform enthält. Von den beiden Tricyclen besitzt (6) ebenfalls

Pinakonen (8)–(10)^[2]. Er fand, daß die leicht eintretende Pinakolinumlagerung bei diesen Verbindungen fast stets eine Veränderung des Ringsystems mit sich bringt, und zwar obwohl die Ausgangsverbindungen spannungsfreie Ringe enthalten. Das gleiche gilt für die so genannte Retropinakolinumlagerung, für welche nach

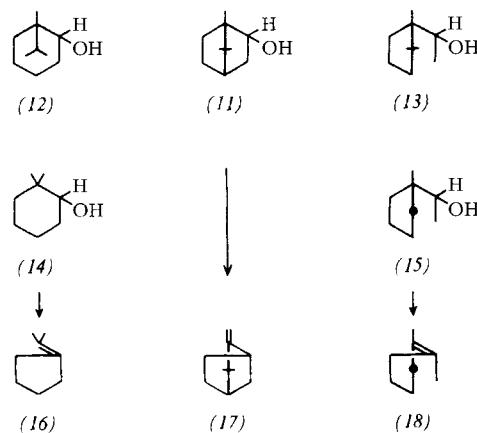


zwei Cyclohexan-Sessel, der andere (5) dagegen zwei etwas verzerrte Cyclohexan-Wannen. Zu einer Zeit, als *Mohr* die Sachseschen Vorstellungen von den spannungsfreien Ringen eben erst wieder zum Leben erweckt hatte, bildeten die Meerweinschen Versuche eine der frühesten Bestätigungen. Auch die Spannungsfreiheit des Cycloheptans sowie die verschiedene Reaktionsfähigkeit von (im heutigen Sprachgebrauch) axialen und äquatorialen OH-Gruppen wurde von ihm damals postuliert und experimentell belegt. Die von ihm versuchte Synthese des Adamantans (7) aus seinem Bicyclonanonan-derivat (3) glückte allerdings erst 20 Jahre später *Prelog*.

Meerwein hatte das Bicyclonanonan auch in Hinblick auf dessen Ähnlichkeit mit dem – allerdings gespannten – Bicyclo[2.2.1]heptan interessiert. Dieses System, nach den Ergebnissen von *Bredt* und anderen dem Campher und seinen Derivaten zugrundeliegend, hatte *Meerwein* schon früh fasziniert: Nicht als Baustein wichtiger Naturstoffe – denn Naturstoffchemie im engeren Sinne blieb ihm zeitlebens fremd – sondern wegen der zahlreichen Umlagerungen, die hier unter tiefgreifender Änderung des Kohlenstoffgerüsts vor sich gehen. Die strukturellen Beziehungen zwischen Pinen, Bornylchlorid, Camphen, Isoborneol usw. waren zwar im wesentlichen geklärt, doch blieb das Wesen der verschiedenartigen Umlagerungen noch weitgehend dunkel.

Meerwein begann seine Untersuchungen auf diesem Gebiet mit Modellreaktionen an einfachen cyclischen

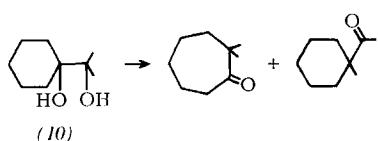
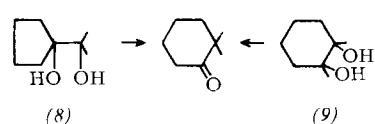
Wagner die Umwandlung von Borneol in Camphen ein Beispiel ist. Denkt man sich das bicyclische System des Borneols (11) an einer von zwei Stellen aufgeschnitten, so kommt man zu zwei monocyclischen „Pinakolinalkoholen“ (12) und (13). Die etwas einfacher gebauten niederen Homologen (14) und (15) dieser „Modellborneole“ ergaben nun bei der säurekatalysierten Wasserabspaltung die Olefine (16) und (18), die – bis auf die Lage der Doppelbindung – dem Camphen (17) völlig entsprachen. Damit war gezeigt, daß diese Umlagerungen keineswegs auf die bicyclischen Systeme beschränkt sind^[3].



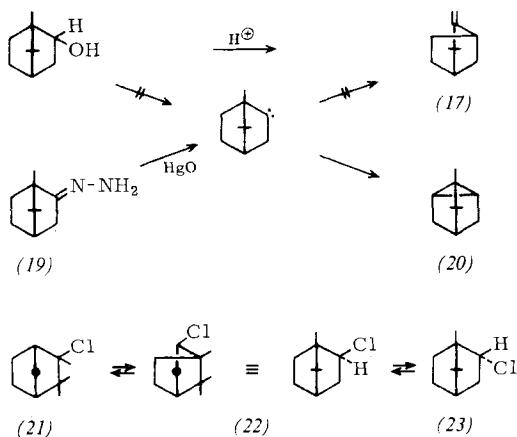
Was nun den Mechanismus dieser Umlagerungen angeht, so konnte zunächst ausgeschlossen werden, daß Epoxide oder Cyclopropane als Zwischenprodukte eine Rolle spielen. Denn diese wandeln sich – wenn überhaupt – langsamer in die gefundenen Endprodukte um als die Pinakone oder Pinakolinalkohole. Auch das Auftreten von „1,1-Diradikalen“ – wir würden heute „Carbene“ sagen – durch α -Eliminierung, wie sie *Tieffeneau* angenommen hat, konnte experimentell

[2] H. *Meerwein*, Liebigs Ann. Chem. 376, 152 (1910); 396, 200 (1913).

[3] H. *Meerwein*, Liebigs Ann. Chem. 405, 129 (1914); 417, 255 (1918).



ausgeschlossen werden: Campherhydrazon (19) sollte bei der Behandlung mit Quecksilberoxid das 1,1-Diradikal ergeben. Es entstand bei der Reaktion aber nicht Camphen (17), sondern fast quantitativ Tricyclen (20)^[4].



Die Lösung des Problems brachte die 1922 mit seinem Freund und langjährigen Mitarbeiter *van Emster* publizierte Arbeit „Über die Gleichgewichtsisomerie zwischen Bornylchlorid, Isobornylchlorid und Camphenhydrochlorid“^[5]. Mit Hilfe einer zunächst ausgearbeiteten analytischen Methode zur Bestimmung der drei nebeneinander vorliegenden Chloride (21)–(23) auf Grund der sehr verschiedenen Reaktionsfähigkeit des Chlors in ihnen, konnten die gegenseitigen Umlagerungen kinetisch verfolgt werden. Sie erwiesen sich durchweg als Reaktionen erster Ordnung und in ihrer Geschwindigkeit enorm von der Art des Lösungsmittels abhängig. Die Extreme waren Kresol auf der einen, Äther auf der anderen Seite. Für die Wirksamkeit des Solvens erwies sich als maßgebend dessen „dissoziierende Kraft“, wie sie *Walden* an den Lösungen von Triphenylchlormethan durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmt hatte. Ebenso, ja noch stärker als ein Lösungsmittel von hoher dissoziierender Kraft wirkten Komplexbildner wie $ZnCl_2$, $FeCl_3$, $SnCl_4$, $SbCl_5$ usw. auf die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung. Etwas später konnte mit *Hamel*, *Serini* und *Voster* gezeigt werden, daß bei den entsprechenden Umlagerungen der Ester des Borneols, Isoborneols und Camphenhydrats auch die Stärke der veresternden Säure einen maßgebenden Einfluß auf die Geschwindigkeit hat.

Der heute naheliegende, damals aber revolutionäre Schluß war der, daß allen diesen Umlagerungen eine Ionisation vorangeht und daß erst in den gebildeten Carbonium-Ionen die Umggruppierung der C-Atome von stattent geht. Lösungsmittel mit hoher Dielektrizitätskonstante, Komplexbildner und starke veresternde Säuren stabilisieren die Ionen und erleichtern damit die zu ihrer Bildung führende Heterolyse.

Da die Ionen nur indirekt nachweisbar sind, schuf *Meerwein* für sie den Namen „Krypto-Ionen“.

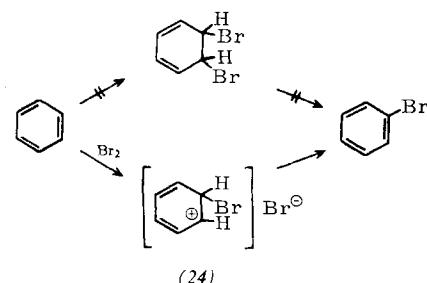
[4] *H. Meerwein u. K. van Emster*, Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 1815 (1920).

[5] *H. Meerwein u. K. van Emster*, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 2500 (1922).

Die Vorstellung von Ionenreaktionen in der organischen Chemie fand zunächst keineswegs allgemein Beifall und Anerkennung. Die Zeit war dafür noch nicht reif. Galten doch Ionenreaktionen als Domäne der anorganischen Chemie. Man muß bedenken, daß damals die Lewissche Elektronentheorie erst gerade entwickelt worden war und noch keinen Eingang in Deutschland gefunden hatte, so daß Begriffe wie einsames Elektronenpaar, Elektronenlücke, Anteiligwerden von Elektronenpaaren, nucleophil und elektrophil noch völlig unbekannt waren. Und doch operierte *Meerwein* – nur in seiner, der Komplexchemie entnommenen Nomenklatur – mit genau diesen Vorstellungen.

Inzwischen ist die Zahl der bekannten Wagner-Meerwein-Umlagerungen, wie man die über ein Elektronensextett am Kohlenstoff ablaufenden Umlagerungen heute allgemein nennt, fast unübersehbar groß geworden. Sie wurden erweitert durch Umlagerungen von Verbindungen mit Sextetten am Stickstoff und am Sauerstoff. Der Streit geht nicht mehr darum, ob solche Umlagerungen Ionenreaktionen sind, sondern nur darum, ob klassische oder nichtklassische Ionen, ob innere oder getrennte Ionenpaare eine Rolle bei der Reaktion spielen. Man vergißt darüber leicht, daß es sich dabei gegenüber den grundlegenden Entdeckungen *Meerweins* nur um Detailfragen handelt.

Die weit über die Umlagerungen in der Campherreihe hinausgehende Bedeutung seiner Vorstellungen erkannte *Meerwein* schon frühzeitig. 1925 hielt er auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Nürnberg einen Vortrag über „Das Orientierungsproblem bei Substitutionsreaktionen aromatischer Verbindungen“^[6]. Darin modifizierte er die Thiele-Wielandsche Theorie der Substitution als Folge einer Addition in der Weise, daß er die Addition nur eines Bromkations an das Benzol annahm, während das Bromanion in der „zweiten Sphäre“ gebunden bleibt (24). Das ist aber nichts anderes als die später von *Pfeiffer* und *Wizinger* ausgebauten und von *Ingold* vollendete Theorie der elektrophilen aromatischen Substitution.

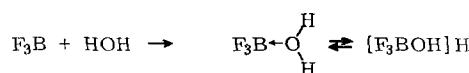
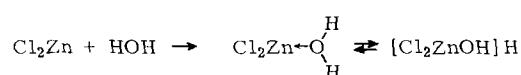
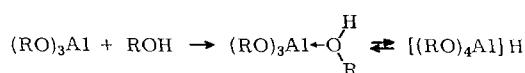


Auch die erwähnte katalytische Wirkung von Metallhalogeniden wie Zinkchlorid oder Antimonpentachlorid wurde 1926 als Beispiel eines allgemeinen Prinzips erkannt^[7]. Diese Halogenide gehören ebenso wie viele andere Verbindungen mit „Elektronenlücke“ zu den An-solvosäuren (die wir heute *Lewis-Säuren* nennen). Durch „Komplexbildung“, d.h. Reaktion mit den nu-

[6] Angew. Chem. 38, 815 (1925).

[7] *H. Meerwein*, Schr. Königsberger Gelehrten Ges., naturwiss. Kl. 3, 129 (1926); Liebigs Ann. Chem. 455, 227 (1927).

cleophilen Zentren von Wasser, Alkoholen oder Carbonsäuren entstehen starke Protonensäuren:



Aluminiumalkoholate bilden so mit Alkoholen Alkoxosäuren, deren Proton sich mit Diazomethan verestern läßt. Man kann auf diese Weise Alkohole, die für sich allein nicht mit Diazomethan reagieren, in Methyläther überführen^[8]. Ebenso ist die katalytische Wirkung von Zinkchlorid bei der Zuckerinversion oder bei der Wasserabspaltung aus Alkoholen mit der Bildung dissoziationsfähiger „Ester“ von komplexen Zinksäuren zu erklären. Salze solcher Säuren konnten zahlreich hergestellt werden. Auch die Löslichkeit von Aluminiumhydroxid in Alkalien erklärte Meerwein damals schon mit der Bildung von Salzen komplexer Hydroxosäuren. Genau so wie die O–H-Bindung in Alkoholen durch Komplexbildung mit Ansolvosäuren ließ sich die C=O-Doppelbindung durch Komplexbildung polarisieren und damit aktivieren. Während Aceton für sich allein nicht mit Diazomethan reagiert, setzen sich seine Molekülverbindungen mit Wasser, mit Alkoholen oder mit Lithiumchlorid schnell mit Diazomethan um, wobei nebeneinander Epoxide und homologe Ketone entstehen^[9]. Diese Befunde wurden neuerdings durch Eugen Müller zu einer Methode zur Darstellung ringhomologer Ketone ausgebaut.

Diese Versuche führten Meerwein auch zur Untersuchung des photochemischen Zerfalls von Diazomethan in Lösung. Mit Rathjen und Werner^[10] fand er, daß sich das hierbei unter Stickstoffentwicklung bildende Methylen in beliebige C–H-Bindungen einschieben läßt und so z.B. aus Diäthyläther ein Gemisch homologer Äther erzeugt. Diese Einschiebungsreaktion ist typisch für „heile“ Carbene. Die Bildung von Tricyclen⁽²⁰⁾ aus Campherhydrazon⁽¹⁹⁾ ist eine intramolekulare Variante dieser Reaktion.

Mit Benzol erfolgte dagegen hauptsächlich Ringerweiterung zum Tropiliden, ein Ergebnis, das mehrere Arbeitskreise zu einer intensiven Beschäftigung mit dem Problem der Tropiliden-Norcaradien-Isomerie geführt hat. Unter den früher genannten Komplexbildnern nimmt Bortrifluorid wegen seines kleinen Molvolumens eine Sonderstellung ein^[11]. Seine zahlreichen, von Meerwein untersuchten Molekülverbindungen zeichnen sich durch

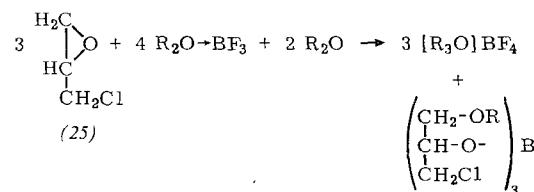
[8] H. Meerwein u. G. Hinz, Liebigs Ann. Chem. 484, 1 (1931).
[9] H. Meerwein u. W. Burnelet, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 1840 (1928); H. Meerwein, Th. Bersin u. W. Burnelet, ibid. 62, 999 (1929).

[10] H. Meerwein, H. Rathjen u. H. Werner, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1610 (1942).

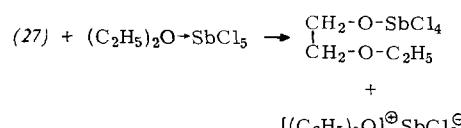
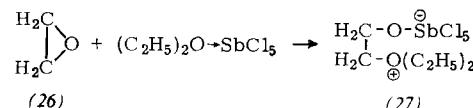
[11] H. Meerwein, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 411 (1933); H. Meerwein u. W. Pannwitz, J. prakt. Chem. [2] 141, 123 (1934); H. Meerwein u. D. Vossen, ibid. 141, 149 (1934).

eine besondere Stabilität aus. Dabei haben die Bortrifluoridhydrate und -alkoholate den Charakter von starken Säuren, die Verbindungen mit Äthern gleichen den Estern starker Mineralsäuren und die mit Estern den Säureanhydriden. Diese Beziehungen ermöglichen viele katalytische Reaktionen wie Veresterungen, Kondensationen, Umlagerungen und Polymerisationen, auf die aber hier nicht weiter eingegangen werden kann. Vielmehr soll die Rolle des Bortrifluorids bei der Herstellung der tertiären Oxoniumsalze etwas näher erläutert werden.

Wohl eine der folgenreichsten und fruchtbarsten Entdeckungen Meerweins war die der Trialkyloxoniumsalze, die ihm 1937 mit Kroning gelang^[12]. Diese lange vergeblich gesuchten Analoga der quartären Ammonium- und der tertiären Sulfoniumsalze entstanden unerwartet bei der Behandlung von Epichlorhydrin (25) mit Bortrifluorid · Äther in einer komplizierten, aber später aufgeklärten Weise, die am Beispiel der etwas einfacheren Reaktion zwischen Äthylenoxid (26) und dem



„Ätherat“ des Antimonpentachlorids erläutert sei. In erster Phase bildet sich unter Öffnung des Epoxidringes ein Zwitterion (27), das nun einen am Sauerstoff gebundenen Äthylrest als Kation auf ein zweites Molekül $\text{SbCl}_5 \cdot$ Äther überträgt.

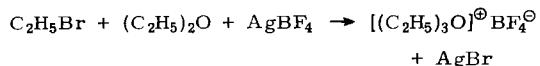
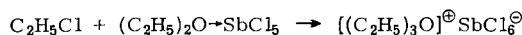
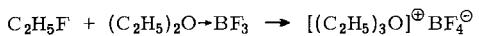


Noch einfacher, aber wegen der geringen Geschwindigkeit präparativ weniger vorteilhaft, ist die Reaktion von Äthylfluorid mit Bortrifluorid · Äther. Bei dieser Umsetzung wird die zur Bildung des Triäthyoxonium-Ions benötigte Energie durch den Energiegewinn beim Entstehen des stabilen BF_4^\ominus -Anions gedeckt. Weitere Wege bestehen in den Reaktionen von Äthylchlorid mit $\text{SbCl}_5 \cdot$ Äther und vor allem von Äthylbromid in Äther mit Silberfluoroborat. Das Gemisch von Äthylbromid und AgBF_4 hat sich auch bei anderen Alkylierungen hervorragend bewährt^[13].

Die äußerlich den Tetraalkylammoniumsalzen sehr ähnlichen Trialkyloxoniumsalze erwiesen sich als die stärk-

[12] H. Meerwein, G. Hinz, P. Hoffmann, E. Kroning u. E. Pfeil, J. prakt. Chem. [2] 147, 257 (1937); H. Meerwein, E. Battenberg, H. Gold, E. Pfeil u. G. Willfang, ibid. 154, 83 (1939).

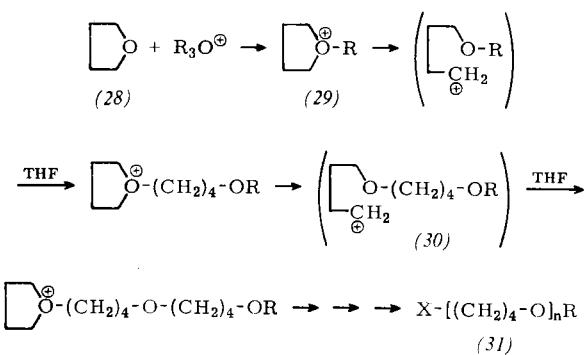
[13] H. Meerwein u. K. Wunderlich, Angew. Chem. 69, 481 (1957); H. Meerwein, V. Hederich u. K. Wunderlich, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 291, 541 (1958).



sten aller bekannten Alkylierungsmittel. Sie reagieren so, wie man es von „freien“ Alkylkationen erwarten sollte; sie sind in demselben Sinne stabilisierte Alkylkationen wie das Hydroxoniumion ein stabilisiertes Proton ist. Daher werden fast alle einfachen Anionen sofort alkyliert, so daß Trialkyloxoniumsalze nur mit stabilen komplexen Anionen beständig sind.

Von den Trialkyloxoniumsalzen führen zahlreiche Wege zu neuen Entdeckungen. *Meerwein* erschloß diese im wesentlichen erst nach seiner Emeritierung, also in einem Alter, in dem bei den meisten die Produktivität schnell nachläßt. 15 wertvolle und glänzend geschriebene Publikationen, alle nach seinem 70., die letzte nach seinem 85. Geburtstag erschienen, bezeugen sein auch im Alter leuchtendes Genie. Wiederum mögen einige Beispiele genügen:

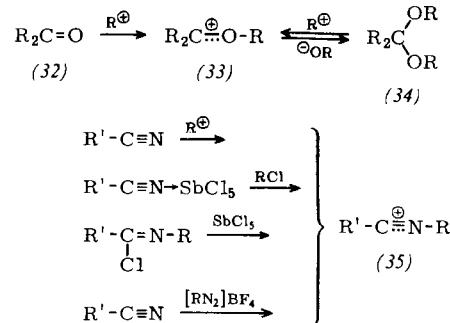
Äther werden von Trialkyloxoniumsalzen zu neuen Oxoniumsalzen alkyliert. So liefert Dimethyläther bei der Äthylierung über das gemischte Oxoniumsalz schließlich das auf diesem Weg am leichtesten zugängliche Trimethyloxoniumsalz. An das O-Atom des Tetrahydrofurans (28) lagert sich ebenfalls leicht ein Alkylkation an. Das entstandene gemischte Oxoniumsalz (29) vermag nun unter Aufspaltung des Ringes ein zweites THF-Molekül zu einem neuen Oxoniumsalz (30) zu alkylieren, das nun seinerseits alkylierend auf ein drittes THF-Molekül einwirkt. So setzt sich die Reaktion unter Bildung makromolekularer Äther (31) fort. Der Ketten-



abbruch erfolgt durch Anlagerung eines fremden Nucleophils, z.B. eines aus dem komplexen Anion stammenden Halogenid-Ions. Je nach der Stabilität der verwendeten komplexen Anionen entstehen also Polyäther mit verschiedener Kettenlänge. Statt fertige Trialkyloxoniumsalze als Initiatoren zu verwenden, kann man diese auch *in situ* erzeugen. Alles in allem handelt es sich um eine typische kationische Kettenpolymerisation, deren einzelne Stufen restlos aufgeklärt werden konnten^[14].

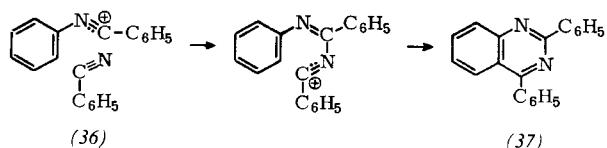
[14] H. Meerwein, D. Delfs u. H. Morsel, Angew. Chem. 72, 927 (1960).

Ketone (32) werden von Oxoniumsalzen zu den Carbonyloxoniumsalzen (33)^[15] alkyliert, deren Kationen mesomeriestabilisiert sind. Für ihre Reaktionsweise ist die Carboniumgrenzform bestimmd. Mit Alkoholaten gehen sie in Acetale (34) über. Umgekehrt können sie mit Trialkyloxoniumsalzen aus den Acetalen gewonnen werden: Das Alkylkation entzieht diesen ein Alkoxid-Ion unter Bildung von Äther.



Ebenso lassen sich Nitrile in Nitriliumsalze (35) umwandeln^[16]. Für diese neue Körperklasse fand *Meerwein* später weitere Darstellungsmethoden. So geben die Antimonpentachlorid-Addukte von Nitrilen mit Alkylchloriden Nitriliumsalze. Diese entstehen auch aus N-substituierten Imidchloriden mit SbCl₅, wobei, wenn am Stickstoff ein Arylrest steht, N-Arylnitriliumsalze gebildet werden. Aber auch eine direkte Arylierung eines Nitrils mit Diazoniumfluoroboraten erwies sich als möglich. Schließlich ließen sich auch Acyl-nitriliumsalze gewinnen, wenn man Säurechloride auf die Molekülverbindungen der Nitrile mit Metallchloriden einwirken ließ. Meist reagieren dabei allerdings zwei Moleküle Nitril mit einem Molekül Säurechlorid, wobei Salze mit einer besonders hohen Mesomeriestabilisierung entstehen.

N-Arylnitriliumsalze (36) können, wenn sie im Benzolkern mindestens eine freie ortho-Stellung haben, mit einem zweiten Molekül Nitril glatt in Chinazoline (37) verwandelt werden^[17]. Der Verlauf der Synthese, bei der man weder die Nitriliumsalze noch die zu ihrer Herstellung benötigten Imidchloride in Substanz herstellen muß, geht aus folgendem Schema hervor:



Aus Benzalid, Benzonitril, Thionylchlorid und Aluminiumchlorid erhält man in einer Eintopfreaktion 86 % an Diphenylchinazolin.

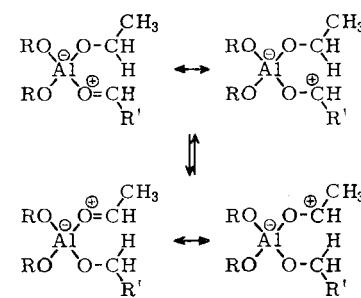
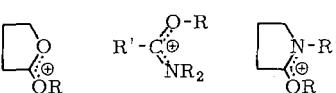
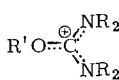
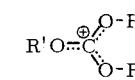
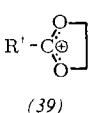
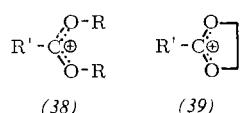
Bei Verbindungen mit mehreren nucleophilen Zentren reagiert das Alkylkation, genau wie das Proton, so, daß das am stärksten mesomeriestabilisierte neue Kation gebildet wird. Von den mit solchen Verbindungen herge-

[15] H. Meerwein, K. Bodenbrenner, P. Borner, F. Kunert u. K. Wunderlich, Liebigs Ann. Chem. 632, 38 (1960).

[16] H. Meerwein, P. Laasch, R. Mersch u. J. Spille, Chem. Ber. 89, 209 (1956).

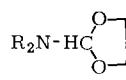
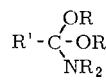
[17] H. Meerwein, P. Laasch, R. Mersch u. J. Nentwig, Chem. Ber. 89, 224 (1956).

stellten Salzen zeigt das Schema 1 die wichtigsten Typen [18]:



Sie entstehen aus Kohlensäureestern, Lactonen, Säureamiden, Lactamen oder substituierten Harnstoffen durch Alkylierung mit Trialkyloxoniumsalzen. Die beiden ersten Typen (38) und (39) können auch durch Abstrahieren von Alkoxid-Ionen mit Hilfe von Alkylketionen aus Orthoestern gewonnen werden. Als besonders stabil – wohl wegen des zwangswise ebenen Baues – erwiesen sich die Dioxoleniumsalze (39).

Die Konstitution dieser Salze ließ sich durch Reaktion mit Alkoholat ermitteln, wobei durchweg Orthosäurederivate entstanden, von denen die Verbindungen (40) bis (43) neuartig waren.



Die große Bedeutung der zahlreichen Reaktionen mit Alkylketionen liegt vor allem darin, daß sie Modellreaktionen für säurekatalysierte Umsetzungen sind. Während sich die Produkte der Protonierung der entsprechenden Substrate meist nicht fassen lassen, sind die Alkylierungsprodukte in Form von beständigen Salzen leicht zu isolieren [19].

Zum Schluß seien noch einige Reaktionen betrachtet, deren gemeinsames Merkmal die Übertragung eines Hydrid-Ions (manchmal auch eines Alkoxid- oder eines Cyanid-Ions) auf ein Carbonium-Ion ist. Hierher gehört die bekannte Meerwein-Ponndorf-Reaktion, entdeckt 1925 von Meerwein und Schmidt [20], erweitert später von Ponndorf und Verley.

Es handelt sich um den Austausch der Oxidationsstufen zwischen einem Aldehyd oder einem Keton mit einem primären oder sekundären Alkohol unter der katalytischen Wirkung eines Aluminiumalkoholats. Dieses bildet mit der Carbonylkomponente einen Komplex; die „Aktivierung durch Komplexbildung“ besteht in der Schaffung eines latenten elektrophilen Zentrums am Carbonyl-C-Atom, in das sich das Hydrid-Ion intramolekular und reversibel, vermutlich nach einem cyclischen Mechanismus, einlagert:

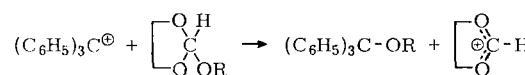
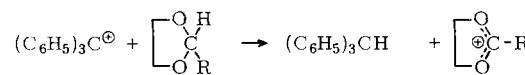
[18] H. Meerwein, Angew. Chem. 63, 480 (1951); H. Meerwein, W. Florian, N. Schön u. G. Stopp, Liebigs Ann. Chem. 641, 1 (1961).

[19] H. Meerwein, Angew. Chem. 68, 356 (1956); H. Meerwein, P. Borner, O. Fuchs, H. J. Sasse, H. Schrotte u. J. Spille, Chem. Ber. 89, 2060 (1956).

[20] H. Meerwein u. R. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. 444, 221 (1925).

Auch die Umkehrung der Reaktion hat als Oppenauer-Oxidation Bedeutung erlangt.

Vielseitiger noch sind intermolekulare Anionenverschiebungen [21]. Als Akzeptoren dienen Carbonium- oder Diazonium-Ionen, während der Donator durch Abgabe des Anions in ein mesomeriestabilisiertes Kation übergeht. Einige Beispiele mögen den Reaktionstyp veranschaulichen:



Bemerkenswert ist die zuletzt aufgeführte Reaktion [22] insofern, als die altbekannte Reduktion von Diazoniumsalzen statt mit Alkoholen hier mit Äthern oder Acetalen durchgeführt wird. Die Ausbeuten sind erheblich besser, weil keine Phenoläther als Nebenprodukte entstehen können.

Vieles konnte in diesem Bericht nur angedeutet, vieles (z. B. die Meerwein-Reaktion, d. h. die Arylierung α,β -ungesättigter Nitrile, Ester, Ketone usw. mit Diazoniumsalzen [23]) nicht einmal erwähnt werden. Aber es ist auch gar nicht so wichtig, daß Meerwein vieles, als daß er Wesentliches geschaffen hat. Das Wesentliche ist die Kenntnis vom Ablauf vieler Reaktionen, die Aufdeckung ionischer Vorgänge in der organischen Chemie, die Erkenntnis der Rolle von Komplexbildnern als Katalysatoren und Initiatoren und die Erweiterung unserer Kenntnisse von den Carbonium-, Oxonium- und Diazonium-Ionen. Meerwein wird mit Recht als einer der Schöpfer der theoretischen organischen Chemie genannt. Zugleich bewies er, daß nichts praktischer ist als eine gute Theorie, kam er doch durch seine Theorie zu einer Fülle von neuartigen Methoden, ja sogar zu technischen Verfahren.

Die Schilderung des wissenschaftlichen Werkes und auch der Hinweis auf die umfangreiche literarische Tätigkeit

[21] H. Meerwein, K. Wunderlich u. K. Zeuner, Angew. Chem. 74, 807 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 613 (1962).

[22] H. Meerwein, H. Allendörfer, P. Beekmann, F. Kundert, H. Morschel, F. Paweleck u. K. Wunderlich, Angew. Chem. 70, 211 (1958).

[23] H. Meerwein, E. Büchner u. K. van Emster, J. prakt. Chem. 2/152, 237 (1939).

beleuchten zwar auch die Persönlichkeit *Meerweins*, geben aber noch kein vollständiges Bild. Man muß ihn bei Diskussionen erlebt, ihn bei seinen spannungsvoll aufgebauten, in jedem Satz klar formulierten und bis zu Ende packenden Vorträgen gehört haben, um das Mitreißende seines Wesens voll zu erfassen. Allen Freunden,

Mitarbeitern und Schülern wird er so unvergessen in Erinnerung bleiben. Möge die Flamme der Begeisterung für unsere Wissenschaft, die er in ihnen allen entzündet hat, gleich dem olympischen Feuer an die kommenden Generationen weitergereicht werden.

Eingegangen am 28. Januar 1966 [A 504]

Hans Meerwein als Mensch und Lehrer

VON PROF. DR. K. DIMROTH, MARBURG [*]

Unter dem Wenigen, das sich nach dem plötzlichen Tod von *Hans Lebrecht Meerwein* am 24. Oktober 1965 in seinem Arbeitszimmer im Chemischen Institut der Universität Marburg an Privatem und Persönlichem fand, war ein kleines schwarzes Notizheft. Es lag zusammen mit einigen der Medaillen und Auszeichnungen, mit denen er in den letzten Jahren in reichem Maße bedacht worden war, in der Schublade seines Schreibtisches.

Dieses Notizbuch stellte die bis zu seinem letzten Lebensende lebendige Verbindung mit seinem Elternhaus in Hamburg her. In wundervoller, klarer Schrift enthält es die Aufzeichnungen seines von ihm stets besonders verehrten Vaters, *Wilhelm Emil Meerwein*. Er schildert darin das Schicksal der Familie Meerwein. Wie ein spannender Roman liest sich die Niederschrift des Vaters und dessen eigener Werdegang von dem an seinem Fach zuerst nur wenig interessierten Studenten der Architektur bis zu dem später hoch geachteten und geehrten Baumeister und Bürger der Hansestadt Hamburg. 59 Jahre war *Meerweins* Vater alt, als er diese Chronik der Familie begann, mit 81 Jahren hat er, nach Ergänzungen im Abstand von jeweils 5 oder 10 Jahren, die Feder aus der Hand gelegt. Die letzten zwei Seiten sind, offenbar nach seinem Tode, von fremder Hand nach noch vorgefundenen Aufzeichnungen ergänzt.

Zu Beginn finden wir einen Satz, der mir so typisch für das Verhältnis der Generationen zueinander zu sein scheint, daß er hier zitiert werden soll:

„Wenn auch meine Kinder derzeit kein größeres Interesse zeigen, sich in der Vergangenheit ihres Geschlechtes zu unterrichten, so möchte doch bei dem einen oder anderen später noch einmal die Zeit kommen, daß sie gerne aus der Vorzeit erfahren.“

Als sein Vater dies im Jahre 1905 niederschrieb, war *Hans Meerwein* gerade 26 Jahre alt. Zu Beginn des Jahres hatte er seine erste Anstellung als Unterrichtsassistent am Bonner Chemischen Institut bei *Richard Anschütz* erhalten, worüber sein Vater schrieb:

„Das Gehalt war zwar klein, aber ich habe ihm doch dazu geraten, da ich meine, daß er besser für den wissenschaftlichen Beruf paßt als für das praktische Leben.“

Seine Jugend hat *Hans Meerwein*, der sich stets als Hamburger fühlte, in seiner Vaterstadt verbracht. Sein aus dem Badischen stammender Vater war erst 1873 in die Hansestadt gekommen, wo er mit seinem früheren

Studienkollegen *Bernhard Hanßen* ein Architekturbüro eröffnete. 1877 heiratete er *Mathilde Schmilinsky*, die Schwägerin seines Teilhabers *Hanßen*, mit der er eine lange und sehr glückliche Eheführte. Der Großvater mütterlicherseits war Besitzer einer bekannten Eisengießerei gewesen, die Familie gehörte zu den alteingesessenen Hamburger Bürgern. Ihr Name ist durch die großherzige Stiftung, die leider im 2. Weltkrieg ihr großes, vom Vater *Meerwein* erbautes Waisenhaus verlor, und durch die dem Stifter (einen Onkel der Mutter *Meerweins*) zu Ehren benannte Schmilinsky-Straße wohl jedem Hamburger bekannt.

Noch während seines Schulbesuches in der Hamburger Gelehrtenschule Johanneum richtete der Vater seinem Sohn im elterlichen Hause ein kleines chemisches Laboratorium ein, in dem *Hans Meerwein*, wie er selbst erzählte, bereits alle wesentlichen Versuche der damals üblichen chemischen Praktika ausführte. Trotzdem besuchte er nach seinem Abitur 1898 noch nicht sofort die Universität, sondern erlernte zunächst an der von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* in Wiesbaden geleiteten Chemieschule drei Semester lang die Kunst und Praxis des Analysierens. Hier wurde eine Saat gesät, die später noch reiche Früchte bringen sollte. Die sorgfältige Ausarbeitung einfacher analytischer Nachweis- und Bestimmungsmethoden sind geradezu ein Charakteristikum vieler wissenschaftlicher Arbeiten von *Hans Meerwein*, durch die ihm erst die umfassende Einsicht in den oft komplizierten Ablauf chemischer Reaktionen gelang.

Im Sommersemester 1900 immatrikulierte sich *Hans Meerwein* an der Universität Bonn. Schon bald meldete er sich bei dem etwa 10 Jahre älteren, erst kurz zuvor habilitierten Privatdozenten *Georg Schroeter* zur Doktorarbeit. Sie wurde nach knapp 6 Semestern Universitätsstudium im Februar 1903 mit dem mündlichen Examen abgeschlossen und trägt den Titel „Über nitrierte β -Phenylglutarsäuren“. Nach einem Studienaufenthalt in Berlin-Charlottenburg kehrte er dann zu Beginn des Jahres 1905 auf Grund eines Angebotes des damaligen Direktors des Bonner Chemischen Institutes, Professor *Richard Anschütz*, auf die schon erwähnte Unterrichtsassistentenstelle nach Bonn zurück.

Bis 1923 ist *Hans Meerwein* in Bonn geblieben. In den ersten Jahren war es ein anregender, fröhlicher Kreis von

[*] Ansprache bei der Gedenkfeier der Universität Marburg am 15. Januar 1966.