

# A. M. Saytzeff: bleibendes Vermächtnis eines Virtuosen der Synthesechemie

David E. Lewis\*

Alkohole · Geschichte der Chemie · Organische Synthese · Saytzeff, Alexander · Sulfoniumsalze

Das Jahr 2010 markierte den einhundertsten Todestag Alexander Saytzeffs (Aleksandr Mikhailovich Zaitsev, 1841–1910; Abbildung 1), Chemieprofessor an der Universität



Abbildung 1. A. M. Saytzeff (um 1900).

Kasan und ein Pionier der Organoschwefel- und Organozinkverbindungen.<sup>[1]</sup> In Kasan war Saytzeff über einen Zeitraum von 39 Jahren als Professor tätig, und zu seinen Schülern gehörten etliche herausragende Größen der organischen Chemie, darunter Georg Wagner (Egor Egorowitsch, 1849–1903),<sup>[2]</sup> Sergius Reformatsky (Sergei Nikolaewitsch Reformatskii, 1860–1934) und Alexander Arbusow (Aleksandr Ermingel'dowitsch Arbusow, 1877–1968). Er fungierte außerdem zwei Amtszeiten als Präsident der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft und war korrespondierendes Mitglied der russischen Akademie der Wissenschaften. Kasan ist heute die Hauptstadt der russischen Republik Tatarstan. Die Stadt liegt 750 km östlich von Moskau an der Wolga und hat 1.2 Millionen Einwohner. Im Jahr 1804, als die Universität

gegründet wurde, lag die Einwohnerzahl bei 40000; während Saytzeffs Wirken verdreifachte sich die Bevölkerung von 60000 auf über 200000.

Saytzeff war der Sohn von Michail Sawitsch Saytzeff und dessen zweiter Frau Natalija Wasiljewna Ljapunowa, der Schwester von Michail Wasiljewitsch Ljapunow (1820–1868), einem Professor der Astronomie an der Universität Kasan. Saytzeff stammte aus einer Kaufmannsfamilie, die seit der Zeit Iwan des Schrecklichen in Kasan lebte (sein Großvater, Sawa Stepanowitsch Saytzeff, war Kirchenältester der Kasaner Kathedrale, an deren Renovierung zwischen 1824 und 1825 er maßgeblich beteiligt war). Nach dem Willen seines Vaters hätte Saytzeff die Kaufmannstradition der Familie fortsetzen sollen. Es war nur dem Einfluss seines Onkels zu verdanken, dass ihm der Vater den Besuch der Universität erlaubte, wenn auch nur für das Studium der Kameralistik an der juristisch-ökonomischen Fakultät. Er war Ljapunow, der dem jungen Alexander das Latein beibrachte, das er für die Zulassung zur Universität brauchte.

Wie es sein Vater gewünscht hatte, schrieb sich Saytzeff für ein Studium der Kameralistik ein, das seinerzeit auch eine zweijährige Ausbildung in Chemie umfasste. Hierbei begegnete Saytzeff einem der einflussreichsten russischen Organikern des 19. Jahrhunderts, Alexander Michailowitsch Butlerow (1828–1886; Abbildung 2).<sup>[3]</sup> Butlerow war damals Professor für Chemie in Kasan. Er war ein Schüler von Nikolai Nikolaewitsch Zinin (1812–1880), der erstmals die Reduktion



Abbildung 2. Links: A. M. Butlerow (um 1867). Rechts: W. W. Markownikoff (um 1869).

[\*] Prof. Dr. D. E. Lewis  
Department of Chemistry, University of Wisconsin-Eau Claire  
Eau Claire, WI 54702 (USA)  
Fax: (+1) 715-836-4979  
E-Mail: lewisd@uwec.edu  
Homepage: <http://www.uwec.edu/lewisd/homepage/lewis.htm>

von Nitrobenzol zu Anilin beschrieb,<sup>[4]</sup> und von Carl Ernst Claus (Karl Karlowitsch, 1796–1864), dem Entdecker des Rutheniums.<sup>[5]</sup> Butlerow promovierte auf dem Gebiet der Insektenkunde,<sup>[6]</sup> wurde dann aber von der Universität – wohl aufgrund eines Mangels an Chemiedozenten – für Chemievorlesungen abgestellt. Er wurde zunächst Claus' Assistent und übernahm dann dessen Stelle, nachdem Claus nach Dorpat berufen worden war. Seine Magisterarbeit<sup>[7]</sup> stellte über weite Strecken nicht mehr als eine Literaturübersicht dar, enthielt aber auch den ersten Bericht über die Oxidation von Alkenen mit Osmiumtetroxid.<sup>[8]</sup> Auch seine Habilitation, die er als Lehrstuhlinhaber vorweisen musste, war weitestgehend ein historischer Überblick. Erwähnenswert ist, dass die Kasaner Fakultät Butlerows Habilitationsschrift nicht anerkannte und er sie deshalb an der Moskauer Universität verteidigen musste. Bis zu seiner Abberufung nach St. Petersburg im Jahr 1869, wo er den Rest seiner Laufbahn verbrachte, fungierte Butlerow über zwei Amtszeiten als Rektor der Universität. Biographien über Butlerow finden sich in Lit. [3].

Seinen ersten Auslandsaufenthalt in Westeuropa (1857–1858) verbrachte Butlerow in Paris bei Adolphe Wurtz, wo er an Methylenderivaten wie Methyleniodid und Formaldehyd forschte. Während dieser Studien gelang ihm die erste Synthese eines Saccharins, der  $\alpha$ -Acrose.<sup>[9]</sup> Butlerows Hauptbeitrag zur organischen Chemie waren seine Arbeiten zur Strukturtheorie, die er zur Vorhersage neuer Isomere organischer Verbindungen nutzte. Indem er dies tat, entwarf er außerdem Experimente, um die Existenz dieser Verbindungen mittels ihrer Synthese zu bestätigen; hierbei gelang z. B. auch die erste gezielt entworfene Synthese einfacher tertiärer Alkohole.<sup>[10]</sup> Bei einem Vortrag auf der 36. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Speyer im September 1861 benutzte und definierte er erstmals den Begriff der „chemischen Struktur“.<sup>[11]</sup> Vor allem in den 1950er Jahren, zu einer Zeit um sich greifender Politisierung, haben sowjetische Historiker Butlerow die Entwicklung der Strukturtheorie zuzuschreiben versucht.<sup>[12]</sup> Indem sie dies taten, haben sie die entscheidenden Auswirkungen seiner Arbeiten übersehen, die nämlich darin bestanden, eine esoterische Theorie in ein nützliches prädiktives Werkzeug für organische Chemiker zu verwandeln.

Es ist unklar, ob Butlerow damals Saytzeff als einen seiner Schüler in Betracht zog, sicher ist jedoch, dass Saytzeff bald von der Chemie gefesselt war, obwohl er zunächst sein Studium an der juristisch-ökonomischen Fakultät fortsetzte. Im

Jahr 1862 graduierte er mit einem Diplom in Ökonomie. Kurz zuvor starb Saytzeffs Vater, und das Familiengeschäft wurde verkauft. Mit seinem Anteil am Erlös ging Saytzeff nach Westeuropa, um Chemie zu studieren, wobei er zunächst seinem älteren Bruder Konstantin Michailowitsch (geb. 1840) nach Marburg zu Hermann Kolbe (1818–1884) folgte.<sup>[13]</sup> Saytzeff studierte vier Semester bei Kolbe und ging dann nach Paris, wo er weitere zwei Semester bei Wurtz studierte. Während seiner Zeit in Paris erforschte Saytzeff die Synthese von Diaminosalicylsäure und die Reaktion von Chloressigsäureester mit Kaliumcyanid.<sup>[14]</sup> In April 1865 kehrte er für ein letztes Semester nach Marburg zurück, allerdings waren zu diesem Zeitpunkt seine Ersparnisse fast aufgebraucht. Im September 1865 zwangen ihn seine finanziellen Verhältnisse zur Rückkehr nach Russland, sodass es ihm nicht möglich war, Kolbe im Oktober nach Leipzig zu folgen.

Während seiner Zeit in Marburg musste Saytzeff erkennen, dass er ohne einen akademischen Grad in Chemie keine bezahlte Stelle bekommen würde. In der Hoffnung, seine Situation zu verbessern, reichte er im Februar 1863 eine handschriftliche Dissertation<sup>[15]</sup> von Marburg aus in Kasan ein. Die Arbeit, als deren Prüfer Butlerow eingesetzt wurde, verfocht zentrale Standpunkte Kolbes, der einer der strammsten Gegner der Strukturtheorie war. Wenig überraschend endete das Prüfungsverfahren für Saytzeff in einer Katastrophe – Butlerows ungewöhnlich ätzende Bemerkungen wiesen auf viele ungenaue und unbewiesene Angaben hin, und Butlerow bezeichnete die Arbeit als „eine schlechte Übersetzung aus dem Deutschen.“<sup>[16]</sup> Unnötig zu erwähnen, dass Saytzeff der Abschluss verweigert wurde. Und doch war es Butlerow, der Saytzeff drei Jahre darauf die Rückkehr nach Kasan ermöglichte (indem er ihn als unbezahlten Assistenten in seine Forschungsgruppe aufnahm; Abbildung 3) und der ihn ermutigte, seine Doktorarbeit über die Diaminosalicylsäure und deren Salze (Arbeiten, die er in Marburg durchgeführt hatte) zu schreiben.<sup>[17]</sup> 1865 erhielt Saytzeff den Doktorgrad in Chemie, der ihm den Weg für eine bezahlte Anstellung als Assistent der Agronomie ebnete.

Saytzeff hatte den Ehrgeiz, Professor für Chemie zu werden. Um dies zu tun, musste er zunächst eine Dozentur erwerben, die von der physikalisch-mathematischen Fakultät



David E. Lewis wurde in Südastralien geboren und studierte an der Universität Adelaide (B.Sc., Ph.D.). Nach Postdoktoraten in Arkansas und Illinois wurde er 1981 Assistant Professor an der Baylor University. 1989 wechselte er als Associate Professor an die South Dakota State University, bevor er 1997 zum Chemieprofessor an die University of Wisconsin-Eau Claire berufen wurde. Von 2003 bis 2004 war Direktor der Abteilung für Chemieggeschichte der American Chemical Society, und er ist Mitglied des Royal Australian Chemical Institute.



**Abbildung 3.** Butlerow mit einigen seiner Schüler (um 1867). Hintere Reihe: unbekannt, A. N. Popoff, A. M. Saytzeff, G. N. Glinsky. Vordere Reihe: unbekannt, unbekannt, A. M. Butlerow, A. I. Loman, unbekannt, unbekannt.

der Universität vergeben wurde. Als Absolvent der Kame-  
ralistik besaß er nicht die nötige Qualifikation, um zum Do-  
zenturstudium an der physikalisch-mathematischen Fakultät  
zugelassen zu werden.<sup>[18]</sup> Es bestand aber die Option, mit der  
Promotion an einer ausländischen Universität eine solche  
Zulassung zu erhalten. Mit dieser Aussicht reichte Saytzeff  
die Ergebnisse seiner Marburger Arbeiten bei Hermann  
Kolbe in Leipzig ein. Wahrscheinlich mit Kolbes Hilfe (Say-  
tzeff ist unter Kolbes Praktikanten in Marburg geführt und  
befindet sich auf der Vorzugsliste für Leipzig)<sup>[19]</sup> wurde ihm  
1866 von der Universität Leipzig der Doktor der Philosophie  
verliehen.<sup>[20]</sup> Damit hatte er die nötige Qualifikation, um eine  
Arbeit zur Erlangung der Dozentur in Kasan vorzulegen, war  
hierfür aber immer noch auf Butlerows Unterstützung ange-  
wiesen. Die betreffende Schrift<sup>[21]</sup> enthielt seine Arbeiten zur  
Chemie von Schwefelverbindungen, und die Dozentur wurde  
ihm 1868 zuerkannt.

Nach der Verleihung der Dozentur wurde Saytzeff 1869  
zum Extraordinarius an der chemischen Fakultät ernannt. Ein  
Jahr darauf habilitierte er mit einer Arbeit zur Reduktion von  
Fettsäurechloriden zu primären Alkoholen durch Natrium-  
amalgam in Essigsäure-gepuffertem Diethylether.<sup>[22]</sup> Er wur-  
de zum Professor befördert und hatte den Lehrstuhl bis 1910  
inne (Abbildung 4). Einer seiner Kollegen an der Fakultät

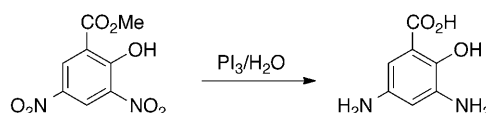


**Abbildung 4.** Saytzeff während einer Vorlesung im Butlerow-Hörsaal  
der Kasan-Universität (späte 1890er Jahre).

war Wladimir Wasiljewitsch Markownikoff (1838–1904), mit  
dem er Zeit seines Lebens in Fehde lag.<sup>[23]</sup> Markownikoff war  
einer der zwei Prüfer seiner Habilitationsschrift. Sein Gut-  
achten las sich augenscheinlich positiv, war aber dazu be-  
stimmt, zwischen den Zeilen als sehr negativ gelesen zu  
werden. Butlerow, der um die gegenseitige Abneigung der  
beiden jungen Männer wusste, vermochte die Fakultät davon

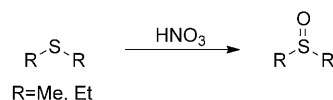
zu überzeugen, dass Saytzeff seinen Abschluss bekommen  
solle. Die Entscheidung war dennoch gespalten, mit am Ende  
19:12 Stimmen für Saytzeff.

Saytzeffs Zeit in Kolbes Laboratorium war produktiv und  
offenbarte seine eindrucksvolle experimentelle Begabung,  
die ein Kennzeichen seiner langer Karriere blieb. Seine  
Synthese der 3,5-Diaminosalicylsäure,<sup>[14]</sup> einer extrem oxida-  
tionsempfindlichen Verbindung, solange sie nicht in Form  
ihrer konjugierten Säure gehalten wird, sowie die Untersu-  
chung ihrer Salze führten zu den ersten Veröffentlichungen  
und bezeugten sein experimentelles Können (Schema 1).



**Schema 1.** Saytzeffs Synthese von 3,5-Diaminosalicylsäure.

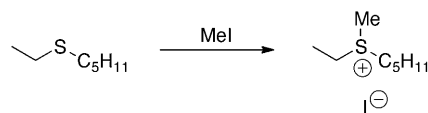
Der erste seiner bleibenden chemischen Beiträge aus  
dieser Zeit war die Entdeckung der Oxidation von Sulfiden  
durch Salpetersäure unter Bildung von Sulfoxiden (Sche-  
ma 2).<sup>[24]</sup> Diese Klasse von organischen Verbindungen war bis  
dahin unbekannt, und Saytzeffs Synthese und Isolierung  
machte die Sulfoxide nun für Untersuchungen zugänglich.



**Schema 2.** Saytzeffs Synthese von Sulfoxiden.

Sulfoxide waren lange Zeit die Domäne einer nur kleinen  
Gruppe von Organikern. Die Situation änderte sich in den  
1960er und 1970er Jahren, als Corey damit begann, die kon-  
jugierte Base des Dimethylsulfoxids – das Dimsylnatrium –  
für die Herstellung von Phosphonium-yliden einzusetzen.<sup>[25]</sup>  
In jüngerer Zeit werden Sulfoxide als wichtige Synthesew-  
zwischenprodukte genutzt, und es gibt eine reichhaltige Literatur  
zur Chemie dieser vielseitigen Verbindungen.<sup>[26]</sup>

Neben den Sulfoxiden entdeckte Saytzeff zur etwa glei-  
chen Zeit auch die Sulfoniumsalze (Schema 3),<sup>[27]</sup> die eben-  
falls lange Zeit nur als Kuriositäten galten. Erneut war es



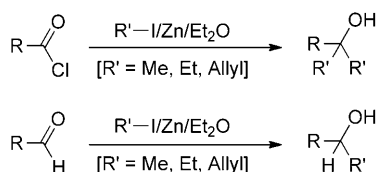
**Schema 3.** Saytzeffs Synthese von Sulfoniumsalzen.

Corey, zusammen mit Chaykovsky, der in den 1960er Jahren  
in einem bahnbrechenden Paper die Synthese und Verwen-  
dung von Sulfonium-yliden beschrieb,<sup>[28]</sup> und auch diese  
Verbindungen gehörten bald zum Standardrepertoire der  
organischen Chemie. Vor allem ihr Einsatz in der Cyclopro-  
panierung und der Epoxidbildung hat die Sulfonium-ylide zu  
einer wertvollen Verbindungsklasse in der organischen Syn-  
these gemacht.<sup>[29]</sup> In neuerer Zeit wurde auch die Verwen-



ding von chiralen Sulfonium-yliden in der Synthese von Epoxiden und Cyclopropanen erforscht.<sup>[30]</sup>

Saytzeffs Forschungen der 1870er Jahre waren vom Einfluss seines Mentors Butlerow geprägt. 1863 hatte Butlerow erstmals die Synthese eines tertiären Alkohols durch die Reaktion zwischen Acetylchlorid und Dimethylzink beschrieben.<sup>[10]</sup> Saytzeff entwickelte diese Reaktion weiter, indem er das pyrophore Dimethylzink durch Zinkmetall und ein Alkyljodid (das das Alkylzinkjodid in situ bildet) ersetzte (Schema 4).<sup>[31]</sup> Damit gelang die Synthese von tertiären 2-



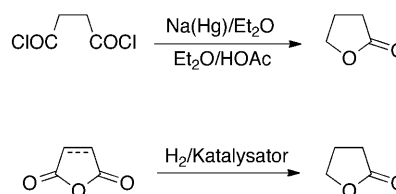
**Schema 4.** Saytzeff-Synthese (oben) und Saytzeff-Wagner-Synthese (unten) von Alkoholen.

Alkyl-2-propanolen und 3-Alkyl-3-pentanol, wohingegen mit Propyljodid anstelle des erwarteten 4-Alkyl-4-heptanols der sekundäre Alkohol erhalten wurde. Für ein Vierteljahrhundert war die Saytzeff-Butlerow-Organozinksynthese die Methode der Wahl zur Herstellung von Alkoholen. Allerdings funktionierte die Reaktion nicht unter allen Bedingungen und wurde um 1900 von der Grignard-Reaktion abgelöst, nachdem Victor Grignard (1871–1935) die Alkylmagnesiumhalogenide und die nach ihm benannte Reaktion entdeckt hatte.<sup>[32]</sup>

In den 1980er Jahren erlebte die Alkoholsynthese mit Organozinkreagentien eine Renaissance, als Noyori die asymmetrische Synthese von sekundären Alkoholen durch Reaktion zwischen einem Aldehyd und einem Dialkylzink in Gegenwart eines chiralen  $\beta$ -Aminoalkohols als Katalysator entdeckte.<sup>[33]</sup> Die Vergabe des Nobelpreises 2001 an Noyori bezeugt die Bedeutung von Organozink-Nukleophilen in der modernen Synthese. Das Wiedererstarken der Organozinkchemie wird durch die Arbeiten mehrerer Forschungsgruppen untermauert und dokumentiert sich auch an einer Anzahl von Übersichtsartikeln, die in den letzten zwei Dekaden zu diesem Thema erschienen sind.<sup>[34]</sup> Allein an der Zahl von Originalarbeiten der letzten zwei Jahre lässt sich ermes sen, wie aktiv dieses Forschungsgebiet ist.

Auch die ursprüngliche Saytzeff-Synthese von Alkoholen ausgehend von Allyljodid und Zink (vermutlich unter Bildung von Allylzinkjodid) wurde in den letzten zwanzig Jahren wieder neu aufgegriffen, obwohl die Reaktion oft fälschlicherweise Phillippe Antione Barbier (1848–1922) statt Saytzeff zugeschrieben wurde. Die Barbier-Reaktion ist jetzt eine Variante mit Propargylhalogeniden und Zink- oder Indiummetall und kann in wässrigem Medium durchgeführt werden.<sup>[35]</sup>

Wie oben erwähnt, enthielt Saytzeffs Habilitationsschrift die Reduktion von Säurechloriden durch Natriumamalgam in Ether (Schema 5).<sup>[36]</sup> Der entscheidende Aspekt dieser Arbeit war die Beobachtung, dass die Reduktion mit steigendem pH-Wert außergewöhnlich langsam wird und Essigsäure als Puf-



**Schema 5.** Saytzeffs Synthese von Butyrolacton (oben) und der Vergleich mit der modernen industriellen Synthese aus Maleinsäure- und Bernsteinsäureanhydrid (unten).

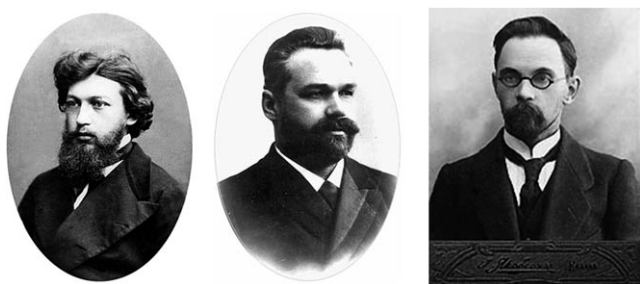
fer verwendet werden muss, um eine gute Ausbeute des gewünschten Alkohols zu erzielen. Im Zuge dieser Forschungen entdeckte Saytzeff das  $\gamma$ -Butyrolacton, das er durch die Reduktion von Succinylchlorid herstellte.<sup>[37]</sup>  $\gamma$ -Butyrolacton ist ein wichtiges Lösungsmittel in der chemischen Industrie, wo es z. B. zum Entfernen von Druckfarben benutzt wird. Die großtechnische Produktion von  $\gamma$ -Butyrolacton erfolgt heute durch katalytische Hydrierung von Succin- oder Maleinsäureanhydrid in der Gasphase. Damit ist das Verfahren überraschend eng an Saytzeffs ursprüngliche Synthese durch Succinsäurereduktion angelehnt.

Der Einsatz von  $\gamma$ -Butyrolacton dient nicht nur harmlosen Zwecken – so hat die Chemikalie durch ihre Verwendung als K.O.-Tropfen unrühmliche Bekanntheit erlangt.<sup>[38]</sup>

In einer kurzen Phase beschäftigte sich Saytzeff auch mit Oxidationsreaktionen. 1886 beschrieb er die Oxidation von Öl- und Elaidinsäuren mit wässrigem Kaliumpermanganat zur Herstellung von Dihydroxystearinsäure.<sup>[39]</sup> Er selbst verfolgte das Projekt nicht weiter, aber einer seiner Schüler, Wagner, befasste sich einige Zeit mit dieser Chemie – mit dem Ergebnis, dass die Reaktion zur Methode der Wahl zur Bestimmung der Lage von Doppelbindungen in Alkenen wurde („Wagner-Oxidation“).

Bei all seinen Forschungen auf den oben beschriebenen Gebieten sind es jedoch nicht die Errungenschaften in der Organoschwefelchemie oder bei der Synthese von Alkoholen, weswegen uns Saytzeff hauptsächlich in Erinnerung geblieben ist. Vielmehr rührt seine Bekanntheit von einer einzelnen Veröffentlichung aus dem Jahr 1875 her, in der er jene Regel aufstellte, die später nach ihm benannt wurde.<sup>[40]</sup> In dieser Veröffentlichung, die – aus irgendeinem Grunde ungewürdigt – Bestandteile der Arbeiten seiner Schüler Wagner und Grabowsky sowie des Butlerow-Schülers Alexander Nikolaewitsch Popoff (1840–1881) enthielt, zeigt Saytzeff, dass die Eliminierung von Halogenwasserstoff aus Alkylhalogeniden zu den Alkenen mit der höher substituierten Doppelbindung führt, was bedeutet, dass die Eliminierung nicht die genaue Umkehrung der Addition ist, wie es Markownikoff in seinen damaligen Studien der Additionsreaktionen spekuliert hatte. Es wurde vermutet,<sup>[23]</sup> dass die Fehde zwischen Saytzeff und Markownikoff mit ein Beweggrund für die Arbeiten war, aus denen letztendlich die Saytzeff-Regel hervorging.

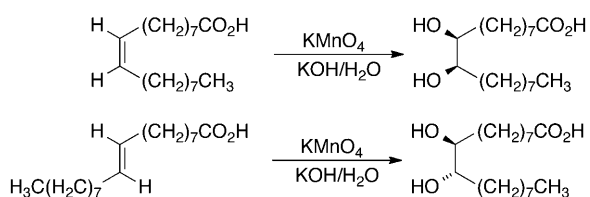
So wie Saytzeffs Karriere von seinem Mentor Butlerow beeinflusst war, übte auch Saytzeff einen enormen Einfluss auf seine Schüler aus. Drei seiner Schüler, die bereits genannt wurden, errangen später auch internationale Bekanntheit: Wagner, Reformatsky und Arbusow (Abbildungen 5). Eine



**Abbildung 5.** Saytzeff-Schüler, die selbst zu Bekanntheit kamen. Georg Wagner (1849–1903), Sergius Reformatsky (1860–1934), Alexander Arbusow (1877–1968).

der ersten Arbeiten Wagners, die er noch als Schüler in Kasan ausführte, war die Erweiterung der Saytzeff-Butlerow-Synthese von Alkoholen durch Verwendung von Aldehyden und Ameisensäureestern als Carbonylkomponente. Die Reaktion ergab eine zuverlässige Methode für die Synthese von symmetrischen und unsymmetrischen sekundären Alkoholen. Wiesen die frühen Publikationen noch Saytzeff als Mitautor aus,<sup>[30a,e]</sup> begann Wagner später, seine Ergebnisse allein unter seinem Namen zu veröffentlichen.<sup>[41]</sup> Die Reaktion, die als Wagner-Saytzeff-Reaktion bekannt wurde, ist mittlerweile als eine wichtige Methode zur Synthese von Alkoholen wiederentdeckt worden, vor allem wegen der oben erwähnten Entdeckungen Noyoris und dank der Entwicklung von Organozinkverbindungen als Ersatz für die herkömmlichen metallorganischen Reagentien. Wie sich im Laufe der Zeit gezeigt hat, sind Organozinkreagentien den Organomagnesium- und Organolithiumreagentien überlegen, vor allem im Hinblick auf die Verträglichkeit mit funktionellen Gruppen.

Wagner leistete später bahnbrechende Arbeiten auf dem Gebiet der Alkenoxidation durch Kaliumpermanganat,<sup>[42]</sup> wo sein entscheidender Beitrag darin bestand, den Einfluss der Permanganatkonzentration auf den Reaktionsverlauf zu bestimmen. Er fand, dass die Konzentration des Kaliumpermanganats unter 4 % gehalten und die Reaktion in basischer Lösung ausgeführt werden muss, um die Überoxidation des Alkens zu vermeiden (Schema 6).

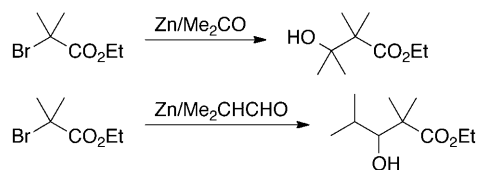


**Schema 6.** Oxidation von Öl- und Elaidinsäure nach Saytzeff (1869) und Wagner (1888).

Das vielleicht bekannteste Konzept, das Wagner in die chemische Literatur einführte, war die Umlagerung von Terpenen.<sup>[43]</sup> Diese Arbeiten wurden später von Hans Lebercht Meerwein (1879–1965) fortgesetzt und vervollständigt.

Reformatsky war derjenige Saytzeff-Schüler, dessen Arbeiten am engsten an die seines Mentors anknüpften. Als Student in Saytzeffs Laboratorium arbeitete er an der Reaktion von Ketonen mit Zinkmetall und  $\alpha$ -Halogenestern,

was eine offensichtliche Fortführung von Saytzeffs Entdeckung war, dass Allylhalogenide und Zink eine Zwischenverbindung bildeten, die durch Addition von Aldehyden und Ketonen zu Homoallylalkoholen führte (Schema 7). Jene



**Schema 7.** Die Reformatsky-Reaktion.

Organozinksynthese von Alkoholen, die allerdings nicht die Grignard-Reaktion zu ersetzen vermochte, veröffentlichte Reformatsky 1887 unter seinem Namen, ohne Saytzeff als Mitautor.<sup>[44]</sup>

Nach der Beobachtung, dass Allyliodide in der Alkoholsynthese weit besser reagierten als ihre gesättigten Gegenstücke, könnte es durchaus der Fall gewesen sein, dass Saytzeff seinem Schüler Reformatsky vorschlug, Organozinkreagentien aus dem Carbonylanalogon eines Allylhalogenids herzustellen. Reformatskys Entdeckung dieser Synthese von  $\beta$ -Hydroxyestern gab organischen Chemikern eine Reaktion an die Hand, die noch heute in Gebrauch ist, obgleich sie ab den späten 1970er Jahren durch die Verwendung von starken Amidbasen für die Erzeugung von Kaliumenolaten Konkurrenz bekam.

Ein schließlich letzter Saytzeff-Schüler war Alexander Arbusow, der an der Synthese von Alkoholen durch Organozinkreagentien forschte. Im Jahr 1900, nur wenige Monate vor Grignards Veröffentlichung der Organomagnesiumhalogenide, schloss Arbusow seine Synthese von Phenyl-2-penten-4-ol-2 durch die Organozinkmethode ab, die er ein Jahr später mithilfe des Grignard-Verfahrens wiederholte.<sup>[45]</sup> Natürlich machte die Grignard-Reaktion sein ursprüngliches Forschungsthema obsolet, und Arbusow wendete sich in der Folge dem zu, was sein Lebenswerk werden sollte. Arbusows Doktorarbeit drehte sich um das einzigartige Wasserstoffatom der Phosphorsäure und markierte den Beginn einer mehr als sechzig Jahre dauernden Beschäftigung mit diesem Thema, die unter anderem die Arbusow-Umlagerung hervorbrachte.<sup>[46]</sup> 1911 übernahm Arbusow die Nachfolge Saytzeffs am Lehrstuhl für Chemie in Kasan.

Vielleicht hatte Alexander Saytzeff das Glück, in einer Ära gelebt zu haben, in der es in der organischen Chemie viel zu entdecken gab – und er entdeckte in der Tat vieles. Etliche dieser Entdeckungen wurden zudem von seinen Schülern weiterentwickelt, um sie noch nützlicher zu machen. Seine Arbeiten hatten ein Jahrhundert lang Bestand, und es ist interessant festzustellen, dass Teile dieser Chemie im letzten Viertel des 20. Jahrhunderts eine Renaissance erlebt haben. Was nicht überdauert hat – ungerechterweise, wie ich finde –, ist die Verbindung von Saytzeffs Namen mit gerade jener Chemie, deren Weg er bereitete.<sup>[47]</sup>

Eingegangen am 11. Januar 2011

Online veröffentlicht am 15. Juni 2011

- [1] Biographien über Saytzeffs auf Russisch: a) A. N. Reformatzky, „Biografija Aleksandrowitscha Saizewa [Biographie von Alexander Michailowitsch Saytzeff]“ *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1911**, 43, Auszug 6, S. 876; b) A. S. Kljutschewitsch, G. B. Bykow, *Aleksandr Michailowitsch Saytzeff (1841–1910)*, Wissenschaftsverlag, Moskau, **1980**; c) „Pamjati Prof. A. M. Saizewa [Erinnerungen an Professor A. M. Saytzeff]“: S. N. Reformatzky, *Univ. Izv. Kiev* **1910**, Nr. 11, Pril. 2. In *Protokol. Fiz.-Chim. O-va.*, S. 1; d) A. E. Arbusow, *Kratkii otscherk razwitiia organitscheskoi chimii v Rossii [Ein kurzer Abriss zur Entwicklung der organischen Chemie in Russland]*, Sowjetische Akademie der Wissenschaften, Moskau, **1948**; e) autobiographisches Material: *Biograficheskii slovar' professorov i prepodavatelei Kazanskogo universiteta (1804–1904) [Biographisches Wörterbuch von Professoren an der Universität Kasan (1804–1904)]* (Hrsg.: N. P. Zagoskin), Kasan, **1904**, Teil 1, S. 323–325; S. 325–332 enthält eine Auflistung der Veröffentlichungen Saytzeffs. Fremdsprachige Biographien: f) „Alexander Micholajeff Saytzeff“: *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, 43, 2784; g) „Alexander Michailowich Saytzeff“: *Pogg. biogr.-lit. Handwört. Gesch. exact. Wiss.*, Vol. III, S. 1176 (**1898**); Vol. IV, 1310 (**1904**); Vol. V, 1098 (**1926**); h) D. E. Lewis, *Bull. Hist. Chem.* **1995**, 17/18, 21–30.
- [2] Wagner war der Enkel eines deutschen Einwanderers in Russland. Er und sein Vater schrieben sich „Egor“, nicht „Georgii“, um damit herauszustellen, dass sie Russen waren und keine Deutschen. Siehe: A. Semenzov, *Chymia* **1966**, 11, 151–155.
- [3] Biographien über Butlerow auf Russisch: a) „Wospominanija i tscherty ot zhizni i dejatel'nosti A. M. Butlerowa [Memoiren über das Leben und die Arbeiten A. M. Butlerows]“: W. W. Markownikoff, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1887**, 19, 69; b) „A. M. Butlerow. 1828–1928“, Akademija Nauk SSSR, Leningrad, **1929**. Diese Veröffentlichung zum hundertsten Jahrestag der Geburt Butlerows enthält Beiträge von V. E. Tschitschenko, D. I. Konowaloff, A. E. Faworsky, I. A. Kablukoff, I. A. Gorbhoff und A. E. Tschitschibabin. Biographien auf Englisch: c) H. M. Leicester, *J. Chem. Educ.* **1940**, 17, 247; d) G. V. Bykow, Butlerov, Aleksandr Mikhailovich in *Dictionary of Scientific Biography*, Vol. II (Hrsg.: C. C. Gillespie), Scribners, New York, **1970**, S. 620; e) „Butlerov, Aleksandr Mikhailovich“: N. M. Brooks, *Complete Dictionary of Scientific Biography*, Vol. 19, Scribners, Detroit, **2008**, S. 465–468.
- [4] a) N. N. Zinin, *Bull. Sci. Acad. Imp. Sci. St.-Petersbourg* **1843**, 10, 273–285; b) N. Zinin, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1842**, 44, 283–287; c) N. Zinin, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1844**, 52, 361–362; d) N. Zinin, *J. Prakt. Chem.* **1842**, 27, 140–153.
- [5] a) C. Claus, *J. Prakt. Chem.* **1844**, 32, 479–492; b) C. Claus, *Ann. Phys.* **1845**, 140, 192–197; c) C. Claus, *Ann. Phys.* **1845**, 141, 200–221.
- [6] A. Butlerow, *Dnewnie babotschki Volgo-Uralskoy fauny [Tagaktive Schmetterlinge der Wolgaregion]*, Kand. Diss., Kasan, **1849**. Die russische Kandidat-Dissertation entspricht der deutschen Doktorarbeit.
- [7] A. M. Butlerov, *Ob okisleny organicheskikh soedineny [Über die Oxidation organischer Verbindungen]*, M. Chem. Diss., Kasan, **1851**. Der russische *Magistr Khimii* entspricht der deutschen Dozentur.
- [8] a) A. M. Butlerov, *Ob efirnych maslach [Über ätherische Öle]*, Dr. Chem. Diss., Moskau, **1854**; b) A. Butlerow, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1852**, 84, 278–280. Die russische *Doktor Khimii*-Dissertation entspricht der deutschen Habilitation.
- [9] a) A. Boutlerow, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1859**, 49, 137–138; A. Boutlerow, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1861**, 46, 595–597; A. Boutlerow, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1861**, 53, 145–147; b) A. Butlerow, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1858**, 107, 110–112; A. Butlerow, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1859**, 111, 242–252.
- [10] a) A. Boutlerow, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1863**, 5, 582; A. Boutlerow, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1864**, 2, 106–116; b) A. Butlerow, *Jahresb. Liebigs Ann. Chem.* **1863**, 475; A. Butlerow, *Jahresb. Liebigs Ann. Chem.* **1864**, 496; A. Butlerow, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1867**, 144, 1–32. Die Synthese von  $\alpha$ -Oxybuttersäurederivaten wurde in früheren Arbeiten durch die Reaktion zwischen Dimethylzink und Oxalsäureestern bewerkstelligt [c] E. Frankland, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1863**, 126, 109–113; d) E. Frankland, B. Duppa, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1865**, 135, 25–29], allerdings war Butlerows Synthese die erste, die einfache tetriäre Alkohole lieferte.
- [11] A. Butlerow, *Z. Chem. Pharm.* **1861**, 4, 549–560.
- [12] Die Neigung sowjetischer Wissenschaftshistoriker, Butlerow die Entwicklung der Strukturtheorie in der organischen Chemie anzurechnen, erreichte ihren Höhepunkt während der Politisierung des Streits um die Resonanztheorie in den 1950er Jahren: a) I. Hargittai in *Candid Science: Conversations with Famous Chemists* (Hrsg.: M. Hargittai), Imperial College Press, London, **2000**, S. 8–13; b) *Sostojanie teorii khimitscheskogo stroenija v organicheskoi khimii*, Publishing House of the Soviet Academy of Science, Moskau, **1952**; c) A. J. Rocke, *Br. J. Hist. Sci.* **1981**, 14, 27–57; d) „Atoms in Chemistry: From Dalton's Predecessors to Complex Atoms and Beyond“ (Hrsg.: C. J. Giunta): D. E. Lewis, *ACS Symp. Ser.* **2010**, 1044, 35–57; e) I. Hargittai, *Struct. Chem.* **2011**, 22, 247–251.
- [13] K. M. Saytzeff war der erste einer Reihe von Butlerow-Schülern, die mit Kolbe in Marburg und dann in Leipzig arbeiteten. Nach seiner Rückkehr nach Russland 1863 – nach zwei Semestern bei Kolbe – hielt er Vorlesungen in analytischer Chemie. 1868 erhielt er ein Angebot der Krestownikow-Seifenfabrik, das dortige Forschungslaboratorium zu organisieren. 1872 wurde er zum Laborleiter befördert und hatte diese Stellung dann 35 Jahre lang inne.
- [14] A. Saytzeff, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1865**, 133, 321–329; A. Saytzeff, *Bull. Soc. Chim. Paris* **1865**, 3, 244–250. In diesen Veröffentlichungen berichtet Saytzeff, dass sich die farblose Säure in eine schwarze Masse verwandelt und dass alle Versuche, ein Nitratsalz herzustellen (mithilfe einer oxidierenden Säure), ebenfalls eine schwarze Masse ergeben.
- [15] A. M. Zaitsev, *Teoretitscheskie wzgledy Kol'be na razional'nuju konstituziju organitscheskich soedinenii i ich swjaz' s neorganitscheskimi [Die theoretischen Ansichten Kolbes zur vernünftigen Konstitution organischer Verbindungen und ihre Beziehung zu Anorganika]*. In Lit. [1b] wird auf diese Dissertation verwiesen.
- [16] Lit. [1b], S. 12 und 65–66.
- [17] A. Zaitsev, *O diamidosalitsilovnoi kislote [Über Diamidosalicylsäure]*, Kand. Diss., Universität Kasan, **1866**.
- [18] Lit. [1b], S. 18.
- [19] Siehe: A. J. Rocke, *The Quiet Revolution. Hermann Kolbe and the Science of Organic Chemistry*, University of California Press, Berkeley, **1993**, S. 123, 284.
- [20] A. Saytzeff, „Über eine neue Reihe organischer Schwefelverbindungen“, Dissertation, Universität Leipzig, **1866**.
- [21] A. M. Zaitsev, *O deistvii azotnoi kisloty na nekotorye organitscheskie soedineniya dwuatomnoi sery i o nowom rjade organitscheskich sernistych soedinenii pol'tschenom pri etoi reaktzii prolozhenie [Über die Reaktionen von Salpetersäure mit zweiwertigen Schwefelverbindungen und eine neue Klasse organischer Schwefelverbindungen, die daraus erhalten werden]*, M. Chem. Diss., Universität Kasan, **1867**. Eine Kurzzusammenfassung dieser Dissertation wurde veröffentlicht in „Studentenschriften der Kasan Universität“, **1867**, 3, 2; *Prilozhenie: Iz chimitscheskoi laboratorii Kasanskogo universiteta. s. 1–24 [Anhang: Aus den chemischen Laboratorien der Universität Kasan. S. 1–24]*.
- [22] A. M. Zaitsev, „Novye sposob prevashchenija zhirnych kislot v sootvetstvujushchie im alkogoli. Normal'nyi butil'nyi alkogol' (propilkarbonol)i ego prevashchenie wo wtoritschnyi butil'nyi



- alkogol' (mefil-efil-karbinol) [Eine neue Methode zur Umwandlung einer Fettsäure in den entsprechenden Alkohol. Normaler Butylalkohol (Propylcarbinol) und seine Umwandlung in sekundären Butylalkohol (Methylethylcarbinol).]“ Dr. Chem. Diss., Universität Kasan, **1870**. Die Arbeit wurde unter dem gleichen Titel veröffentlicht in: A. M. Saizew, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1870**, 2, 292–310.
- [23] Für einen Kommentar zu den möglichen Ursachen dieser Fehde und deren Rolle bei der Entwicklung der Saytzeff-Regel, siehe: D. E. Lewis, *Bull. Hist. Chem.* **2010**, 35, 115–124.
- [24] A. Saytzeff, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1866**, 139, 354–364; A. Saytzeff, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1867**, 144, 148–156.
- [25] E. J. Corey, M. Chaykovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 1345.
- [26] Führende Beiträge: a) M. C. Carreno, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1717–1760; b) I. Fernández, N. Khair, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 3651–3706; c) E. Wojaczyńska, J. Wojaczyński, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 4303–4356.
- [27] A. Saytzeff, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1867**, 144, 145–148.
- [28] E. J. Corey, M. Chaykovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 1353.
- [29] a) B. M. Trost, L. S. Melvin, Jr., *Sulfur Ylides*, Academic Press, New York, **1975**; b) A. W. Johnson, *Ylide Chemistry*, Academic Press, New York, **1966**; c) C. R. Johnson in *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: D. H. R. Barton, W. D. Ollis), Pergamon, Oxford, **1979**, S. 247–260; d) Yu. G. Gololobov, A. N. Nesmejanow, V. P. Lysenko, I. E. Boldeskul, *Tetrahedron* **1987**, 43, 2609–2651; e) A.-H. Li, L.-X. Dai, V. K. Aggarwal, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2341–2372.
- [30] a) V. K. Aggarwal, *Synlett* **1998**, 329–337; b) L. X. Dai, X. L. Hou, Y. G. Zhou, *Pure Appl. Chem.* **1999**, 71, 369–376; c) V. K. Aggarwal, C. L. Winn, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 611–620; d) S. L. Riches, C. Saha, N. Fontán Filgueira, E. Grange, E. M. McGarrigle, V. K. Aggarwal, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 7626–7630, zit. Lit.
- [31] a) G. Wagner, A. Saytzeff, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1875**, 175, 351–374; G. Wagner, A. Saytzeff, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1875**, 179, 302–313; b) J. Kanonnikoff, A. Saytzeff, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1875**, 175, 374–378; J. Kanonnikoff, A. Saytzeff, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1877**, 185, 148–150; c) M. Saytzeff, A. Saytzeff, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1877**, 185, 151–169; d) A. Saytzeff, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1877**, 185, 175–183; A. Saytzeff, *J. Prakt. Chem.* **1885**, 31, 319–320; e) E. Wagner, A. Saytzeff, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1874**, 6, 290–308; E. Wagner, A. Saytzeff, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1875**, 7, 293–302; E. Wagner, A. Saytzeff, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1875**, 7, 302–312; E. Wagner, A. Saytzeff, *Zh. Russ. Khim. O-va. Fiz. O-va.* **1876**, 8, 290–308; f) I. Kanonnikow, A. Saytzeff, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1874**, 6, 308–312.
- [32] a) V. Grignard, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1900**, 130, 1322–1324; V. Grignard, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1901**, 132, 336–338; V. Grignard, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1901**, 132, 558–561; V. Grignard, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1902**, 134, 849–851; V. Grignard, *Chem. Zentralbl.* **1901**, II, 622; V. Grignard, *Ann. Chim. Phys.* **1901**, 24, 433–490; b) V. Grignard, L. Tissier, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1901**, 132, 835–837; V. Grignard, L. Tissier, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1902**, 134, 107–108.
- [33] M. Kitamura, S. Suga, K. Kawai, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6071–6072.
- [34] Ausgewählte Übersichtsartikel: a) R. Noyori, M. Kitamura, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 34–55; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 49–69; b) K. Soai, S. Niwa, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 833–856; c) P. Knochel, R. D. Singer, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2117–2188; d) *Organozinc Reagents: A Practical Approach* (Hrsg.: P. Knochel, P. Jones), Oxford University Press, Oxford, **1999**; e) P. Knochel, S. Vettel, C. Eisenberg, *Appl. Organomet. Chem.* **1995**, 9, 175–188; f) P. Knochel, J. Almerna, P. Jones, *Tetrahedron* **1998**, 54, 8275–8319; g) E. Erdik, *Organozinc Reagents in Organic Synthesis*, CRC, Boca Raton, **1996**; h) K. Soai, *Enantiomer* **1999**, 4, 591–598; i) D. E. Frantz, R. Faessler, C. S. Tomooka, E. M. Carreira, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 373–381; j) A. Boudier, L. O. Bromm, M. Lotz, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4584–4606; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4414–4435; k) L. Pu, H.-B. Yu, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 757–824; l) P. Knochel, N. Millot, A. L. Rodriguez, C. A. Tucker, *Org. React.* **2001**, 58, 417–731; m) P. Knochel, *Science of Synthesis*, Vol. 3, Thieme, Stuttgart, **2004**, S. 5–90. Neuere Beispiele zur Verwendung von Organozinkreagentien in der Synthese: n) A. Metzger, M. A. Schade, P. Knochel, *Org. Lett.* **2008**, 10, 1102–1110; o) S. H. Wunderlich, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7829–7832; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7685–7688; p) S. H. Wunderlich, P. Knochel, *Org. Lett.* **2008**, 10, 4705–4707; q) Z. Dong, F. Pillar, P. Knochel, *Chem. Eur. J.* **2008**, 15, 457–468; r) A. Metzger, F. Pillar, P. Knochel, *Chem. Commun.* **2008**, 5824–5826; s) A. Metzger, L. Melzig, P. Knochel, *Synthesis* **2010**, 2853–2858; t) M. A. Schade, G. Manolikakes, P. Knochel, *Org. Lett.* **2010**, 12, 3648–3650.
- [35] a) C. J. Li, *Tetrahedron* **1996**, 52, 5643–5668; b) Y. S. Cho, J. E. Lee, A. N. Pae, K. I. Choi, H. Y. Koh, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 1725–1728; c) S. H. Kim, E. H. Han, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 6479–6482.
- [36] A. Saytzeff, *Z. Chem. N. F.* **1869**, 5, 551–552; A. Saytzeff, *Z. Chem. N. F.* **1870**, 6, 105–108; A. Saytzeff, *J. Prakt. Chem.* **1871**, 3, 76–88, 427.
- [37] A. Saytzeff, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1874**, 171, 258–290; A. Saytzeff, *J. Prakt. Chem.* **1882**, 25, 61–72.
- [38] M. A. ElSohly, S. J. Salamone, *J. Anal. Toxicol.* **1999**, 23, 141–146.
- [39] A. Saytzeff, *J. Prakt. Chem.* **1885**, 31, 541–542; A. Saytzeff, *J. Prakt. Chem.* **1886**, 33, 300–318.
- [40] A. Saytzeff, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1875**, 179, 296–301.
- [41] a) E. Wagner, *Zh. Russ. Khim. O-va. Fiz. O-va.* **1876**, 8, 37–40; E. Wagner, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1884**, 16, 283–353; b) G. Wagner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, 27, 2434–2439.
- [42] G. Wagner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1888**, 21, 1230–1240; G. Wagner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1888**, 21, 3343–3346; G. Wagner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1888**, 21, 3347–3355; G. Wagner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1888**, 21, 3356–3360.
- [43] a) G. Wagner, W. Brickner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1899**, 32, 2302–2325; b) G. Wagner, W. Brykner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1900**, 33, 2121–2125; c) E. E. Wagner, V. O. Brykner, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1903**, 35, 534–537; E. E. Wagner, V. O. Brykner, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1903**, 35, 537–538.
- [44] a) S. Reformatsky, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1887**, 20, 1210–1211; S. Reformatsky, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1895**, 28, 2842–2847; S. Reformatsky, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1895**, 28, 3262–3265; b) S. Reformatsky, B. Plesconsoff, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1895**, 28, 2838–2841.
- [45] A. E. Arbusow, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1900**, 32, 753; A. E. Arbusow, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1901**, 33, 38–45.
- [46] a) A. E. Arbusow, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1906**, 38, 687; A. E. Arbusow, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1910**, 42, 395, 549; b) A. Arbuzow, *Chem. Zentralbl.* **1906**, II, 1639; A. Arbuzow, *Chem. Zentralbl.* **1910**, II, 453.
- [47] Sämtliche Photographien sind von der Internetseite des Museums der Kasan School of Chemistry wiedergegeben; Kandidat Tamara Dmitriewna Sorokina, Direktorin; <http://www.ksu.ru/museums/chmku/eng/index.htm>. Namen und Buchtitel im Literaturteil sind aus dem Kyrillischen transkribiert. Das Weichheitszeichen (ь) ist in der Wortmitte als Apostroph (') transkribiert; es wurde am Ende des Wortes Kasan weggelassen. Die Vokale й, ю und я sind als i, ju und ja transkribiert, die Konsonanten x und ч als ch und tsch. Deutsche Übersetzungen russischer Veröffentlichungen sind in eckigen Klammern angegeben.