

# Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

74. Jahrg. Nr. 6. — Abteilung A (Vereinsnachrichten), S. 147—170. — 4. Juni.

## ARTHUR HANTZSCH

1857 — 1935

Am 14. März 1935 verschied Geheimrat Prof. Dr. A. Hantzsch\*) in seiner Heimatstadt Dresden, 7 Tage, nachdem er seinen 78. Geburtstag gefeiert hatte. Mit ihm ist einer der bedeutendsten Chemiker und Forscher von uns gegangen, die Deutschland und mit ihm die Welt besessen hat. Verwurzelt und verwachsen mit der Glanzzeit der klassischen Chemie gehörte er zu den wenigen Vertretern unserer Wissenschaft, die, aufgeschlossen für neue Gedanken und Methoden, aus jener Epoche herausführten und Wegbereiter wurden für die moderne Chemie.

A. Hantzsch wurde am 7. März 1857 als der Sohn eines Kaufmanns geboren, der das vom Großvater begründete Geschäft des Weinhandels fortführte. Seine Mutter war die Tochter eines Künstlers, des Professors I. U. Bähr aus Riga. Nach eigenen Berichten war er als Kind leicht erregbar und litt an einem Mangel an Selbstvertrauen. Seine Interessen waren vielseitig. Als Schüler des Kreuzgymnasiums in Dresden trat er nicht besonders hervor, da er nur die Fächer seiner besonderen Neigungen pflegte. Schon frühzeitig erwachte seine Vorliebe für die Naturwissenschaften. Tiere, insbesondere auch die vorsintflutlichen Formen fesselten ihn, und während seiner Schulzeit beschäftigten ihn zuerst zoologische bzw. biologische, erst später chemische Studien. Zur Chemie zog ihn, wie so viele von uns, zunächst das geheimnisvolle Dunkel, was durch Hörensagen in fernerstehenden Kreisen über unsere, in ihren Auswirkungen so imposante Wissenschaft verbreitet wurde. Das Gefühl für die Bedeutung und Besonderheit chemischen Geschehens wurde zweifellos noch gesteigert durch die gleichgültige Einstellung der zünftigen Schulvertreter zu diesem so lebenswichtigen Wissensgebiet. Mehr und mehr

\*) Verfasser hat bereits im Januar 1936 in der Zeitschrift für Elektrochemie einen Nachruf auf A. Hantzsch veröffentlicht. Die Deutsche Chemische Gesellschaft hatte zuerst G. Reddelien gebeten, die Verdienste A. Hantzsches in den Berichten zu würdigen. Ein vorzeitiger Tod nahm Reddelien die Möglichkeit, sein Vorhaben auszuführen. 1939 trat man darauf an mich heran, auch an dieser Stelle meines verehrten Lehrers zu gedenken. Ich nahm an, da in einem ausführlichen Nachruf sich naturgemäß mehr sagen lässt und meine Ausführungen für die Bunsen-Gesellschaft (Ztschr. f. Elektrochemie) sich wunschgemäß mehr auf die physikalisch-chemische Bedeutung Hantzsches bezogen hatten. Die Beendigung dieser Niederschrift wurde dann durch die Sonderverpflichtungen, die der im Sommer 1939 ausgebrochene Krieg mit sich brachte, verzögert.

verdrängten seine chemischen Neigungen die anderen Interessen und regten ihn zu eigenen Versuchen an. Bemerkenswert bei dieser Einstellung waren seine gleichzeitig bestehenden sprachlichen Fähigkeiten, insbesondere seine Vorliebe für das Griechische, dessen Klangschönheit und Formvollendung ihn sogar zu zusätzlicher Beschäftigung damit veranlaßte.

Nach Absolvierung der Reifeprüfung studierte er ab 1875 Chemie an der Technischen Hochschule in Dresden bei Professor R. Schmitt und dem bekannten Gasanalytiker Prof. W. Hempel. R. Schmitt hatte als Schüler Kölbes dessen Salicylsäure-Synthese ins Technische übertragen und gehörte zusammen mit A. W. v. Hofmann zu den Begründern der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Unter der Leitung Schmitts führte A. Hantzsch zum Abschluß seiner Studien auch die Doktorarbeit durch, die sich, wie damals fast allgemein üblich, mit einem organischen Thema befaßte und das Paraoxyphenetol zum Gegenstand hatte. Da zu jener Zeit Promotionen an technischen Hochschulen noch nicht möglich waren, studierte er anschließend noch 1 Semester in Würzburg bei Wislicenus, bei dem er 1880 auch seine Doktorprüfung summa cum laude ablegte. Die Fächer seiner Promotion waren außer Chemie Physik und Mineralogie! Die Würzburger Kommilitonen schilderten ihn als einen äußerst tüchtigen und zielstrebigem Arbeiter, der sehr zurückhaltend war und außer in seiner Wissenschaft ganz in seiner 1879 erfolgten Verlobung mit der ältesten Tochter des Bildhauers Joh. Schilling-Dresden aufging. Seine Braut hatte dank ihrer Schönheit dem Vater das Vorbild für die Germania des Niederwalddenkmals abgegeben.

Während seiner Dresdner Studienzeit hatte Hantzsch übrigens auch sein Einjährigfreiwilligenjahr abgedient.

Im Sommer 1880 weilte er im Institut von A. W. v. Hofmann in Berlin, auf dessen Anregung er einige Untersuchungen durchführte, die ihren Niederschlag in seinen ersten beiden Veröffentlichungen fanden. Im Herbst des gleichen Jahres übernahm er eine Assistentenstelle bei Professor Wiedemann am physikalisch-chemischen Institut zu Leipzig.

Dies war ein Schritt von entscheidender Bedeutung für seine künftige Entwicklung, denn auf diese Weise gelangte er in dauernde Berührung mit dem Aufgabenkreis, den Denkweisen und Arbeitsmethoden des Physikers und erlangte dadurch die Aufgeschlossenheit und Freiheit der Arbeitsmittelwahl, die ihm in der Durchführung seiner späteren großen Untersuchungen so nützlich sein sollte. Wie bewußt er schon damals diese Bereicherung empfand, zeigt das Thema seiner 1882 gehaltenen Probevorlesung: „Die Beziehung zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution.“ Zugleich aber gab ihm die neue Position die Gelegenheit, in höchst selbständiger Weise die Bearbeitung eines selbstgewählten Themas zum Zweck der Habilitation durchzuführen. Bekanntlich gelang es A. Hantzsch, im Verlauf dieser Arbeiten außerordentlich wichtige und weittragende Fortschritte auf dem Gebiete der Pyridinchemie zu erzielen, die ihren Niederschlag in seiner Habilitationsschrift „Synthese von Verbindungen der Pyridinreihe aus Acetessigester und Aldehyden“ fanden. Es ist die berühmte Pyridin-Synthese nach Hantzsch, eine in des Wortes wahrster Bedeutung klassische Arbeit, die ihn sofort unter die ersten jungen Chemiker seiner Zeit rückte und alsbald die Privatdozentur in Leipzig zur Folge hatte. Welche Erwartungen er dadurch hervorrief, beleuchtet sehr hübsch folgende, von ihm selbst erzählte Begebenheit: Kölbe, mit dem er amtlich nichts zu tun hatte, der aber als

der Chemiker und Organiker der Universität Leipzig für die Beurteilung der Habilitationsarbeit zuständig war, gefiel die Arbeit so sehr, daß er sie in seiner Zeitschrift, dem Journal für praktische Chemie, veröffentlicht sehen wollte. Hantzsch lehnte aber ab, da er die Annalen Liebigs für geeigneter hielt. Kolbe in seiner Selbstherlichkeit nahm ihm das so übel, daß er erklärte, dann sind wir geschiedene Leute. Das hielt ihn aber nicht davon ab, Hantzsch eines Tages zu prophezeien, daß er dereinst seinen Lehrstuhl einnehmen würde.

Angesichts dieser günstigen Beurteilung nimmt es nicht wunder, daß er schon mit 28 Jahren im Jahre 1885 als ordentlicher Professor nach Zürich berufen wurde. Maßgeblich beteiligt an dieser Berufung war der Schulrat Kappeler, der in dem Bemühen, die durch die Wegberufung Victor Meyers an der technischen Hochschule freigewordene Professur würdigst wieder zu besetzen, sich selbst aufmachte, um nach geeigneten Kandidaten Ausschau zu halten. Die Auskünfte, die er von den verschiedenen angesehensten Vertretern der Chemie erhielt, stimmten nun darin überein, daß sie alle Hantzsch, allerdings erst an 2. Stelle, nannten. Die Erstnennungen standen stets in irgendeiner besonderen Beziehung zu dem betreffenden Professor. Kappeler wußte also Bescheid, setzte sich in Hantzschs Vorlesung und entschied sich alsbald, nachdem er so auch den erforderlichen persönlichen Eindruck erhalten hatte.

Hantzsch, der 1883 geheiratet hatte, verlebte 8 glückliche und schaffensfrohe Jahre in Zürich, wo auch seine 3 Kinder (2 Töchter, 1 Sohn) geboren würden. Sein schnell sich verbreitender Ruhm versammelte Studenten aus vielen Ländern um ihn. Seine künstlerische Natur empfand auch in vollem Umfang die Schönheiten des Landes und der Natur. Die Majestät des Hochgebirges hatte es ihm wie so vielen angetan, und kühne Bergbesteigungen wechselten mit intensivster Forschertätigkeit im neuerrichteten Laboratorium. Er liebte das schöne Land schließlich wie seine zweite Heimat, weshalb es ihn auch später immer wieder dorthin zog und er viele Urlaube dort verbrachte. Auch die Art des Lebens und der Lebensgestaltung sagte ihm, dem Norddeutschen der Wilhelminischen Zeit zu, zumal man ihm die Erfüllung seiner Staatsbürgerpflichten ermöglichte und z. B. die Reserveoffiziersübungen in Deutschland gestattete.

Seine chemische Forschung jener Zeit beschäftigte sich zunächst im Anschluß an die Pyridin-Untersuchung mit der Synthese weiterer heterocyclischer Verbindungen, von denen die Thiazole am wichtigsten waren. Von grundlegender Bedeutung war die zusammen mit seinem ersten und größten Schüler A. Werner durchgeführte Arbeit über die Stereochemie der Oxime. Er stellte sich mit diesen Arbeiten derart in den Vordergrund des wissenschaftlichen Interesses, daß alsbald weitere Berufungen an ihn ergingen. So bemühte man sich in Kiel um ihn, ebenso in Rostock und in Worcester (Mass., Amerika). Aber erst als Würzburg durch die Berufung Emil Fischers nach Berlin frei wurde, vermochte er es über sich zu bringen, Zürich zu verlassen und den größeren Wirkungskreis der behaglichen süddeutschen Universität zu übernehmen. Er hat es nicht bereut und bezeichnete rückblickend die dort verbrachten Jahre als die glücklichste und sorgenfreiste Zeit seines Lebens. Er empfand die freundliche, aufgelockerte Atmosphäre wohltuend, die einen anregenden und zwanglosen sowie lebensfrohen

Verkehr ermöglichte und die Schranken zwischen Professor und Student weitgehend bannte.

Wie in Zürich bestand seine erste Aufgabe darin, den schon länger vorgesehenen Institutsneubau durchzuführen. Zustatten kam ihm dabei der Umstand, daß die Pläne im wesentlichen schon unter seinem Vorgänger fertiggestellt waren. Indessen blieb immer noch ein erheblicher Aufwand an Zeit und Arbeit für ihn, zumal er sich um besonders sorgfältige Innenausstattung gemäß modernsten Ansprüchen bemühte. Besonderen Wert legte er dabei auch auf die spezielle Berücksichtigung der physikalisch-chemischen Arbeitsmöglichkeiten.

Hier in Würzburg erfolgte die Aufklärung der verwickelten Konstitutions- und Isomerieverhältnisse der Diazoverbindungen, auf die Hantzsch die erstmalig an den Oximen erfaßten raumchemischen Erkenntnisse der Stickstoffchemie übertrug. Durch diese Arbeiten wurde er dann auch auf das große Gebiet der Gleichgewichtsisomerie und ähnlicher Erscheinungen geführt, das den größten Teil seiner Lebensarbeit ausgefüllt hat. Einen besonderen Aufpunkt hierzu bildete die Isolierung der (tautomeren) Aciform des Phenylnitromethans, die sich als eine ausgesprochene Säure erwies und zum Ausgangspunkt der Begriffe echte Säure- und  $\psi$ -Säure wurde, denen sich weiterhin die  $\psi$ -Basen im Gegensatz zu den echten Basen zugesellten.

Mitten in diese große wissenschaftliche Entwicklung hinein fiel der Tod von Joh. Wislicenus, dem Nachfolger von H. Kolbe in Leipzig. Nach allgemeiner Ansicht, befürwortet insbesondere durch Wi. Ostwald, kam nur Hantzsch als Nachfolger in Frage. Nach langem Zögern nahm er 1903 die Berufung an, wohl bewußt dessen, was er in Würzburg aufgab, erfüllt aber von den großen, ihn erwartenden Aufgaben und Wirkungsmöglichkeiten.

In Leipzig widerfuhr ihm bald schmerzlichstes Leid durch den unerwarteten Tod seiner nur kurz erkrankten ersten Frau (1904), ein jäher Abschluß einer so glücklichen Lebensgemeinschaft. Erst 7 Jahre später fand er in Hedwig Steiner aus Zürich eine neue Gefährtin und Betreuerin. In Leipzig verheirateten sich auch seine inzwischen herangewachsenen Kinder, und nun erlebte er viel Freude an einer zahlreichen munteren Enkelschar. Tief beschattet wurde das glückliche Familienleben durch die tragischen Todesfälle seines Schwiegersohnes Prof. Löhlein, der sich als Pathologe eine Blutvergiftung zuzog, und seines Sohnes, der, nachdem er den Weltkrieg als Soldat unversehrt überstanden hatte, im Sommer 1921 am Großglockner anlässlich einer Rettungsaktion abstürzte. Es machte den nachhaltigsten Eindruck, mit welcher Fassung er diese Schicksalsschläge trug, immer wieder emporgetragen durch seinen ungebrochenen Forscher- und Schöpferdrang. 1928, 1 Jahr nach seiner Emeritierung, wurde auch seine zweite Frau ihm für immer genommen.

Die Leipziger Schaffensperiode Hantzschs ist gekennzeichnet durch den Ausbau seiner Isomerieforschungen. Je subtiler die Systeme wurden, denen er sich zuwandte, desto mehr benutzte er physikalische Methoden, von denen die optischen, vor allem die Ermittlung der Absorptionsspektren, in seiner Hand große Bedeutung gewannen. Die Krönung seiner Leipziger Forschungen brachten die Arbeiten über die Theorie der Säuren und ihrer Zustände, die, um 1908 begonnen, etwa 1927 ihren Abschluß fanden.

1927 war es ihm vergönnt, in voller Gesundheit und geistiger Aktivität seinen 70. Geburtstag zu feiern. Dank der großen Anteilnahme und Ver-

ehrung seiner Schüler, die in großer Zahl erschienen waren, wurde es eine erhebende und ihn sowie seine Familie sehr beglückende Feier. In Gegenwart der Vertreter von Universitäten und technischen Hochschulen, von gelehrten Gesellschaften und Akademien wurde seine Bedeutung gewürdigt und der Dank zum Ausdruck gebracht, den seine Schüler und Freunde empfanden. Eine besondere Huldigung war die Überreichung eines von Künstlerhand<sup>1)</sup> geschaffenen Bronzereliefs, das über dem Vortragplatz in seinem Leipziger großen Hörsaal angebracht wurde.

Angesichts der zögernden Aufnahme, die sein letztes großes Lebenswerk infolge seiner vorauseilenden Gedanken und der ungewohnten Vorstellungen fand, empfand er die Feier als großes Ereignis seines Lebens und gern erinnerte er sich in seinen letzten Lebensjahren der vielen Beweise der dabei ihm kund gewordenen Achtung und Anerkennung.

Die in den Leipziger Verhältnissen begründeten Schwierigkeiten der Neubesetzung seines Lehrstuhls brachten es mit sich, daß er nach Erreichung der Altersgrenze noch 2 Jahre amtierte, bevor er sich endgültig zurückzog. Er siedelte dann nach Dresden über, um wieder in der Nähe seiner alten Freunde und Verwandten zu sein und war schließlich nur noch mit der Aufarbeitung seiner reichen wissenschaftlichen Ernte beschäftigt.

Am Leipziger chemischen Institut unterhielt er noch einen Assistenten, dessen Arbeit er in regelmäßigen Besuchen beaufsichtigte. Für uns brachten diese Tage immer wieder ein freudiges Wiedersehen und anregenden Austausch, der sich auch auf persönliche und allgemeine Verhältnisse bezog. Bis zuletzt bewahrte Hantzsch seine geistige Frische und Anteilnahme, und da er nie ernstlich krank gewesen war, bedeutete es für uns eine um so schmerzlichere Überraschung, plötzlich zu hören, daß er einer unbeachteten Grippe erlegen sei. Seinem Wunsche und Wesen entsprechend fand seine Beisetzung in aller Stille statt.

Hantzsch war als Mensch zurückhaltend und sensibel. Natürlich war er sich seines Wertes bewußt, doch war er für seine Person anspruchslos, und er liebte nicht unnötige Aufmachung und förmliches Wesen. Für sein Personal und erst recht für seine wissenschaftlichen Mitarbeiter war er der Professor und nicht der Geheimrat. Er hatte ein starkes soziales Empfinden, hielt aber streng auf Ordnung und verlangte ein gleiches Pflichtgefühl, wie es ihm selbst im höchsten Maße eigen war. Bewundernswert war seine unermüdliche Schaffenskraft und der rastlose Arbeitseifer, der ihm kaum Zeit zu anderen Dingen ließ und in der Tatsache sich ausdrückt, daß über 500 wissenschaftliche Abhandlungen aus seiner Feder stammen und fast ebenso viele Dissertationen unter seiner Leitung entstanden.

Gesellschaftliche Verpflichtungen beschränkte er auf das unumgängliche Maß, und wenige kannten ihn in seinem Heim, wo er in ansprechender Einfachheit als liebevoller Gatte, Vater und Großvater an den Familienfreuden teilnahm. Als Gastgeber bezauberte er seine Gäste durch die lebhafte und natürliche Art seines Wesens. Soweit ihn die Chemie nicht in Anspruch nahm, bekundete er vielseitige Interessen, so vor allem für Kunst und Musik, überhaupt für alle schönen und edlen Dinge.

Bemerkenswert war die scharfe Trennung von Beruf und Privatleben; so erfuhr die Familie eigentlich nie etwas von den wissenschaftlichen Problemen

<sup>1)</sup> Bildhauer A. Thiele in Leipzig.

und Fragen, die ihn beschäftigten, und selten hörte sie von den Dingen, die sich im Laboratorium abspielten. Charakteristisch war die Äußerung eines Verwandten bei der Feier des 70. Geburtstages, daß ihm nie in diesem Ausmaß klar geworden sei, was für ein bedeutender Mann sein Schwager sei. Wie viele Menschen seiner Art war er dem Tabak und dem Trinken abhold. Diese Einstellung und die schon erwähnte Abneigung in bezug auf Förmlichkeiten bedingten auch sein kritisches Verhalten zu den Auswüchsen des Couleurstudententums. Kein geringerer als sein von ihm hochgeschätzter Abteilungsvorstand, der Anorganiker Prof. Dr. Konr. Schaefer, der durch seine Erscheinung und sein Auftreten sofort den ehemaligen Korpsbruder erraten ließ, erzählte humorvoll, wie man ihm seinerzeit bei seinem Eintreffen in Würzburg nahegelegt hätte, wieder zu verschwinden, da er schwerlich Hantzschs Sympathien erwecken könnte. Nun, er blieb und wurde schließlich mit Hantzsch befreundet, ein Zeichen, daß dieser sehr wohl die guten Seiten jener jetzt historischen Institution zu schätzen wußte. Gern hatte er alles, was naturverbunden war und der Gesundheit diente. Dem entsprach auch seine eigene streng eingeteilte Lebensweise, und oft staunten wir, wie jugendlich elastisch er sich bis in seine letzten Lebensjahre hielt. Unvergeßlich seine hohe schlanke Gestalt, sein rascher Gang, sein lebhaftes Minenspiel, die charakteristischen Gesten, überhaupt der Gesamteindruck seiner ganzen lebhaften, fast ungestüm temperamentvollen Persönlichkeit. Er war voll und ganz bei der Sache, was nirgends offenbarer wurde als in seiner Vorlesung. Hier stand man oft völlig im Banne seines fortreißenden und begeisternden Vortrags, seiner impulsiven und eindringlichen Art, mit der er Rede und Experiment verband. In vorbildlicher Weise entwickelte er gleichzeitig an der Tafel in seiner charakteristischen künstlerischen Schrift eine wohlgegliederte Übersicht der behandelten Zusammenhänge, wobei man oft durch die originelle Betrachtungsweise überrascht war und manche sarkastische Bemerkung zu hören bekam. Verlief ein Versuch für sein Tempo zu langsam, so schüttelte er ganze Apparaturen mit aufregender Heftigkeit, um die Trägheit der Materie zu bezwingen. Gefährliche Experimente lagen seinem Naturell ganz besonders, wofür seine wissenschaftlichen Arbeiten ebenfalls zahlreiche Beispiele geben. Mit persönlichem Mut vereinigte er dabei große experimentelle Geschicklichkeit, die ihn oft schwierig erscheinende Versuche mit erstaunlich einfachen Mitteln bewältigen ließ.

Seine lebhafte und intensive Art, sein echt wissenschaftlicher Geist übertrugen sich in lebhaftem Austausch auch auf seine Doktoranden, die er möglichst zweimal am Tage aufsuchte. Hierbei konnte der werdende Chemiker wirklich lernen, was chemisches Denken heißt, und bald schärfte sich der Blick für allgemeine Zusammenhänge sowie die Fähigkeit, von sich aus neue Gedanken zu entwickeln, denn alles was man tat, mußte gut begründet sein. Hantzsch ließ durchaus mit sich diskutieren und würdigte selbständige Meinungsäußerungen voll und ganz. Ungeschickten oder gar ungehörigen Widerspruch konnte er allerdings schlecht vertragen. Es war erstaunlich, wieviel verschiedenartigste Themen er mitunter gleichzeitig bearbeiten ließ, das Material entnahm er souverän dem Gesamtgebiet der Chemie. Er führte über jeden Versuch sorgfältig Buch, und sehr charakteristisch war zudem seine tägliche Gedächtnisentlastung mittels eines Merktäfelchens. Bemerkenswerterweise verfolgte er nicht nur die wissenschaftlichen Arbeiten seiner unmittelbaren Mitarbeiter mit warmem Interesse, sondern auch die selbständigen Unter-

suchungen seiner Assistenten und Institutskollegen, was die Entwicklung einer besonderen wissenschaftlichen Atmosphäre bedingte. Seine Art, mit den Doktoranden umzugehen, förderte sehr die Unabhängigkeit und das Selbstvertrauen der jungen Menschen. Auch experimentell gab er viel; seine Hinweise verrieten den Meister, auch als er selbst nicht mehr über die Zeit verfügte, am Laboratoriumstisch tätig zu sein.

Man lernte zu sehen, worauf es ankam, und dieser Blick für das Wesentliche war es auch immer wieder, der ihn in den mannigfachen Kontroversen führte, die sich fast an alle seine großen Arbeiten knüpften. Der Grund waren meist seine neuartigen, ungewöhnlichen Gedankengänge und seine besondere Methodik. Dadurch, daß Hantzsch mehrfach seine neuen Auffassungen von vornherein in bestimmter, geradezu lehrhafter Form vortrug, obgleich die experimentelle Basis noch nicht in dem üblichen Umfang gesichert war, fühlte sich die Kritik natürlich besonders auf den Plan gerufen. Seine Gegner wurden ihm aber oft nicht gerecht, da sie zu sehr an Einzelheiten hafteten und die große Linie seiner Ideen übersahen. Naturgemäß war es bei seiner temperamentvollen Art des geistigen Arbeitens und Publizierens nicht zu umgehen, daß seine ursprünglichen Vorstellungen im Laufe weiterer Abhandlungen weiterentwickelt bzw. modifiziert wurden. Aber sie waren eben lebenskräftig, und selbst seine Irrtümer wirkten letzten Endes so auslösend und anregend, daß sogar die gegenwärtige Auffassung organischer Probleme vielfach mehr oder weniger unbewußt auf Hantzsch zurückgeht.

Charakteristisch für ihn war die weitgehende Verwendung von Induktionsschlüssen und geradezu intuitiven Verallgemeinerungen, die sich öfters auf nur wenige und sehr unzusammenhängende Beobachtungen gründeten. Diese der herkömmlichen Methodik der organischen Chemie fremde Art wurde einmal sehr hübsch mit dem Hinweis gekennzeichnet, daß Hantzsch mehr die Denkweise des Dichters als des Mathematikers zu Gebote stand und daß er so schon richtig empfand, was noch der Beweiskraft zwingender Logik entbehrte.

In Anerkennung seiner Leistungen wurden Hantzsch große Ehrungen zuteil. So wurde er zum Dr. med. h. c. von der Universität Leipzig, zum Dr.-Ing. h. c. von der technischen Hochschule Dresden ernannt. 1908 wurde ihm der Titel eines Geheimen Hofrates verliehen und 1919—1921 war ihm das Amt eines Vizepräsidenten der Deutschen Chemischen Gesellschaft übertragen. 1926 ernannte ihn die Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen zum korrespondierenden Mitglied, 1928 wurde er von der Akademie der Wissenschaften zu Wien zum Mitglied erwählt und 1929 erhielt er die Ehrenmitgliedschaft der Englischen Chemischen Gesellschaft.

#### Wissenschaftliche Arbeiten Hantzschs.

Aus der enormen Fülle der von Hantzsch behandelten Themen kann nur eine Auswahl gebracht werden, die die hauptsächlichen Entwicklungslinien erkennen läßt. Sein erster Arbeitssyklus war im wesentlichen synthetischer Art und befaßte sich, wie schon erwähnt, mit der Darstellung heterocyclischer Ringsysteme. Die Pyridin-Synthese aus Acetessigester und Acetaldehyd-Ammoniak ist hier an erster Stelle zu nennen. Sie ist so bekannt, daß

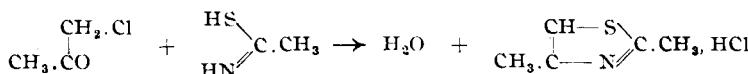
nicht näher darauf eingegangen zu werden braucht, und es genügt, das Schema anzuführen:

Acetessigester + Aldehyd-Ammoniak  $\rightarrow$  Dihydrokollidin-dicarbonsäureester  $\rightarrow$  Kollidin-dicarbonsäureester  $\rightarrow$  Kollidin  $\rightarrow$  Pyridintricarbonsäure  $\rightarrow$  Pyridin.

Die nächsten Untersuchungen dieser Richtung entsprangen dem Bedürfnis, weitere Beispiele für die von Victor Meyer am Paar Benzol-Thiophen erkannte sogen. chemische Mimikri zu finden. Die Tatsache, daß der Ersatz von 2 Methingruppen im Benzol durch ein Schwefelatom eine so geringe Änderung der physikalischen Konstanten herbeiführte, wie sie die Gegenüberstellung von Benzol und Thiophen offenbart, ließ Hantzsch vermuten, daß dann ähnliche Beziehungen zwischen Pyridin und Thiazol bestehen müßten.



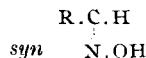
Er synthetisierte daraufhin das damals noch nicht bekannte Thiazol und konnte in der Tat eine entsprechende Übereinstimmung feststellen, die sich auch beim Vergleich analoger Derivate wiederfand. Für die Synthese benutzte er ein neuartiges und ergiebiges Verfahren, indem er von  $\alpha$ -halogenierten Aldehyden bzw. entsprechenden Ketonen und Thiamiden der Fettsäuren ausging:



Die Thiazole und ihre Derivate gleichen nicht nur in bezug auf die physikalischen Eigenschaften sondern auch im chemischen Verhalten weitgehend den entsprechenden Pyridinverbindungen.

Anschließend konnte Hantzsch noch eine Reihe weiterer analoger Heterocyclen synthetisieren, indem er an Stelle des Schwefels Sauerstoff, Selen bzw. den Iminrest einführt und so zu den Oxazolen, Selenazolen und Iminazolen gelangte. Er hatte mit diesen Arbeiten zur Genüge bewiesen, daß er ein Meister der Synthese war, aber, wie schon die Anregung zu diesen Arbeiten bewies, sein Geist ging von weiteren Gesichtspunkten aus und so befaßte er sich hierauf generell mit den grundsätzlichen Fragen der Konstitution und sein Bestreben war, die Strukturformeln so auszustalten, daß nicht nur die Reaktionsweise, sondern auch die Gesamtheit der übrigen Eigenschaften möglichst weitgehend dadurch erfaßt wurde.

Der erste Schritt in dieser Richtung war die Aufhellung bisher ungeklärter Isomeren in der Reihe der Oxime, indem er zusammen mit A. Werner die so fruchtbaren Raumvorstellungen, wie sie Joh. Wislicenus im Anschluß an van't Hoff für die ungesättigten Kohlenstoffverbindungen entwickelt hatte, auch auf die Chemie des Stickstoffs übertrug. Die Schwierigkeiten schwanden, wenn man ähnlich wie bei den isomeren Äthylenderivaten (z. B. Fumarsäure, Maleinsäure) annahm, daß die freie Drehbarkeit innerhalb der Azomethingruppe so weit herabgesetzt sei, daß die extremen Raumanordnungen nicht ohne weiteres ineinander übergehen konnten.



Als Konsequenz dieser Vorstellung ergab sich für das Stickstoffatom die bekannte unsymmetrische Gestalt, die vor nicht zu langer Zeit durch die neuen Methoden der Physik so glänzend bestätigt worden ist.

Diese grundlegende Deutung, deren Konzeption nach Hantzschs Schlußbemerkung in jener "denkwürdigen Arbeit<sup>2)</sup> im wesentlichen auf A. Werner zurückgeht, wurde von Hantzsch in weiteren Arbeiten alsbald derart umfangreich experimentell untermauert, daß die Ablehnung namhafter Chemiker, darunter V. Meyer und A. v. Auwers, nicht durchdrang und daß sie bis heute die Grundlage der Raumchemie des Stickstoffs geblieben ist.

Einzig die Zuordnung der Isomeren zu den Raumformeln, die Hantzsch nach der Regel von Wislicenus, daß nur räumlich benachbarte Gruppen normalerweise miteinander reagieren werden, vornahm, wurde 30 Jahre später auf Grund wichtiger Beobachtungen von F. Meisenheimer geändert. Während also Hantzsch die Aldoxime, die leicht durch Wasserabspaltung in Nitrile übergehen, und ebenso die die Beckmannsche Umlagerung eingehenden Ketoxime als *syn*-Formen auffaßte, bevorzugt man heute für diese Isomeren die *anti*-Form unter entsprechender Einschränkung des Anwendungsbereiches obiger Regel.

In konsequentem Ausbau der bei der raumchemischen Auffassung der Oxim-Isomeren gewonnenen Anschauungen vom Stickstoffatom gelangte Hantzsch zu der Überzeugung, daß auch die der Azomethingruppe analoge Kombination von 2 Stickstoffatomen, die Diazogruppe  $\text{--N}=\text{N}\text{--}$ , in gleicher Weise Anlaß zu Stereoisomeren geben müßte.



Bekanntlich war es ihm möglich, auch hier Beweise für diese Auffassung zu bringen, gleichzeitig boten aber die verwickelten Verhältnisse der Diazoverbindungen ihm eine ausgezeichnete Gelegenheit, mit genialem Einfühlungsvermögen die Natur der verschiedenen, leicht ineinander übergehenden Formen zu erfassen und so ein Gesamtbild der Diazoverbindungen zu entwerfen, das wohl stets eine angemessene Würdigung finden wird.

Als er seine Aufmerksamkeit dieser Verbindungsklasse zuwandte, war der Stand der einschlägigen Forschung etwa folgender:

An sich waren die Diazoverbindungen als technisch wichtige Zwischenprodukte der Azofarbstoffe schon lange in ihren hauptsächlichen Reaktionsweisen bekannt. Es war aber nicht nötig gewesen, die in Substanz oft hochexplosiven Produkte für die Verwendung zu isolieren. Daher war ihre Kenntnis einseitig und mangelhaft. Einige Isomerieerscheinungen waren aufgefunden und strukturrechemisch gedeutet worden. So faßte man beispielsweise die 1890 entdeckten Isodiazotate als Nitrosaminkörper auf, da bei der Alkylierung die Alkylgruppe an den Stickstoff ging (Ar. NR. NO). Die gewöhnlichen Diazoverbindungen wurden entsprechend dem Vorschlag von Kekulé formuliert (Ar. N:N.OH), zu welchem Typ man unter Übergehen der Blomstrandschen Formel Ar.N(X):N auch die Salze starker Säuren ebenso wie die Diazotate Ar.N:N.OK rechnete.

<sup>2)</sup> B. 23, 11 [1890].

Hier griff nun Hantzsch ein, indem er zunächst einmal darauf hinwies, daß der Verlauf der Alkylierung nicht als Argument für die Nitrosaminform gewertet werden dürfte, dafür aber das sonstige Verhalten der fraglichen Substanzen zwanglos mit der raumchemischen Auffassung von *anti*-Diazotaten beschrieben werden könnte.

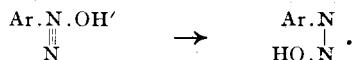


Den gewöhnlichen Diazotaten war dann die *syn*-Form zuzuschreiben. Das Ergebnis der Alkylierung war nach Hantzschs Meinung ähnlich wie z. B. bei den Aldoximen nur ein Zeichen für die Tautomerie-Möglichkeiten, aber kein Beweis für die Konstitution.

In steter Abwehr gegen heftige Kritik, deren schärfster und hartnäckigster Vertreter Bamberger war, entwickelte und belegte er seine Ansichten so umfassend, daß schließlich seine Darlegung der Verhältnisse in den maßgeblichen Zügen allgemein angenommen wurde. Während Bamberger nur mit rein organischen Methoden arbeitete und sich ausschließlich um Isolierung und chemisches Verhalten bemühte, zog Hantzsch zur Untersuchung und Charakteristik auch weitgehend physikalische Verfahren (Kryoskopie, Leitfähigkeitsermittlung, Verseifungskatalyse usw.) heran und war so in der Lage, von allgemeineren Gesichtspunkten aus die Verhältnisse klarer zu übersehen und geeignete Ansatzpunkte für seine experimentellen Begründungen zu finden. Zum ersten Male wurde derart eine zunächst rein organische Fragestellung mittels allgemeinchemischer Methodik entschieden, eine historisch besonders bemerkenswerte Tatsache, die es verdiente, auch in modernen Büchern über theoretische organische Chemie entsprechend gewürdigt zu werden.

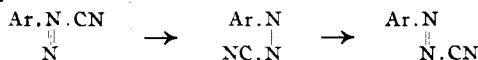
Schon in seiner ersten Abhandlung „Über Stereoisomerie bei Diazo-Verbindungen und die Natur der Isodiazokörper“ äußerte Hantzsch auch allgemeine Bedenken betreffs der Existenz von strukturisomeren Alkalisalzen, wie sie von v. Pechmann und Bamberger diskutiert wurden, als sie den gewöhnlichen Diazotaten  $\text{Ar} \cdot \text{N} \cdot \text{NO}$  die Isodiazotate als Salze der Nitrosaminform  $\text{Ar} \cdot \text{NK} \cdot \text{NO}$  gegenüberstellten. Nach seiner Auffassung ist das unmöglich, da ionisierbare Gruppen bzw. Atome, wie hier die K-Ionen, nie an verschiedenen Stellen des Moleküls fixiert werden, sondern höchstens dem elektronegativsten Atom des Verbandes, hier also dem Sauerstoff, gegenüberstehen. Es ist das ein wesentliches Prinzip, daß selbst heutzutage mitunter noch nicht genügend beachtet wird. Bamberger, derart in Bedrängnis gebracht, wechselte nochmals seine Formeln, schlug aber immer nur wieder Strukturbilder vor, die z. Tl. sehr wenig dem Allgemeinverhalten bzw. Verbindungstyp entsprachen. So griff er ebenso wie andere plötzlich wieder die Blomstrandsche Formel  $\text{Ar} \cdot \text{N}(\text{X}) \cdot \text{N}$  auf und legte sie den normalen Diazotaten bei. Hantzsch wies nach, daß das nur für die sich wirklich salzartig analog den Ammoniumsalzen verhaltenden Diazoderivate starker Säuren zutreffen konnte, die Diazotate dagegen gemäß dem Kekuléschen Vorschlag  $\text{Ar} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{OMe}$ , raumchemisch erweitert, zu formulieren seien. In welchem Umfang die Diazoniumsalze den quartären Ammoniumsalzen vergleichbar sind, konnte er durch den wiederum elektrochemisch und auch durch Verseifungskatalyse geführten Nachweis erbringen, daß die vorsichtig

mit AgOH präparierten Lösungen der Hydroxyde Basen von der Stärke der Alkalien enthalten, was in bester Übereinstimmung mit der neutralen Reaktion der Diazoniumsalze war. Aber noch etwas anderes stellte sich bei diesen Untersuchungen heraus, nämlich, daß die Alkalität dieser Lösungen sich mit der Zeit verringerte und schließlich der schwach sauren Reaktion der normalen Diazohydroxyde wichen. Ein neuer Fall von Tautomerie, für den Hantzsch alsbald eine Reihe von Analoga auffinden konnte, und der klar die Sachlage beleuchtete:



Ebenso wie die Nitrosamin-Formel war nun auch die Diazonium-Formel für die normalen Diazotate widerlegt, und Hantzsch konnte abschließend wahrscheinlich machen, daß diesen entsprechend ihrer geringeren Stabilität und größeren Reaktionsfähigkeit die *syn*-Form zuzuschreiben ist. Dazu paßt auch ihre besondere Fähigkeit zur intramolekularen Stickstoff-Abspaltung und zur inneren Anhydridbildung sowie die bevorzugte Kuppelungstendenz.

Entsprechende Beobachtungen wurden auch an den Diazosulfonaten  $\text{Ar.} \text{N:N.SO}_3 \cdot \text{Me}$  und insbesondere an den Diazocyaniden gemacht, wo es sogar möglich war, alle 3 Isomeren an einem geeigneten Beispiel ( $\text{CH}_3 \cdot \text{O.C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CN}$ ) zu verifizieren.



Als Hantzsch späterhin die Ultraviolettabsoption zur Konstitutionsaufklärung heranzog und auch die Diazoverbindungen in dieser Richtung untersuchte, fand er seine Auffassungen dadurch gleichfalls weitgehend bestätigt (1912).

Abgerundet wurde das verwirrend mannigfaltige Bild schließlich durch die Feststellung, daß in einigen Fällen außer dem isolierbaren *anti*-Diazohydroxyd auch die zugehörige desmotrope Nitrosaminform existiert. Die besondere Stabilität der aromatischen Diazokörper im Gegensatz zur Unbeständigkeit der entsprechenden aliphatischen Verbindungen, die seinen Deutungen entgegengehalten wurde, erklärte er mit einer besonderen Wechselwirkung zwischen dem aromatischen Rest und der ungesättigten  $\text{N}_2$ -Gruppe, die formelmäßig nicht angebar ist, im Prinzip aber auf das hinauskommt, was man heutzutage unter Resonanz versteht<sup>3)</sup>.

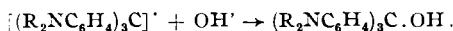
Seine Auffassung, daß die stabilen Azoverbindungen *anti*-Konstitution  $\text{Ar.} \text{N:N.Ar}$  besitzen, wurde in jüngster Zeit noch bestätigt durch die Beobachtung, daß das Azobenzol das Dipolmoment  $\mu = 0$  besitzt.

Bei der experimentellen Durcharbeitung der Diazoverbindungen und der Aufklärung der verwickelten Verhältnisse erforderte der häufige Konstitutionswechsel bei der Salzbildung der tautomeriefähigen Substanzen besondere Aufmerksamkeit. Die daraus erwachsende Vertrautheit mit diesen Erscheinungen ermöglichte Hantzsch alsbald (1896) die wichtige Entdeckung der Aciform

<sup>3)</sup> Ob die elektronischen Strukturformulierungen E. Müllers (vergl. Neuere Anschauungen der organischen Chemie [1940], S. 247 usw.) künftig die Raumdeutung der Diazoisomerie von Hantzsch zu ersetzen vermögen, dürften wohl erst weitere Untersuchungen erkennen lassen.

des Phenylnitromethans bzw. *p*-Bromphenylnitromethans. Aus der Farbe und der neutralen Reaktion der Natriumsalz-Lösung schloß er ebenso wie Holleman, daß das Salz unmöglich die gleiche Konstitution wie das ursprüngliche Phenylnitromethan haben könnte. Von der Diazochemie her auf Zeitreaktionen vorbereitet, konnte Hantzsch tatsächlich durch einfaches Ansäuern die Aciform  $C_6H_5 \cdot CH \cdot N(O) \cdot OH$  zur Ausfällung bringen. Die isolierte Substanz erwies sich erwartungsgemäß als eine starke Säure, was um so auffallender war, als das Phenylnitromethan selbst, das er jetzt sinngemäß als Pseudosäure bezeichnete, völlig neutral reagierte. Die für gewisse Nitrokörper und verwandte Stickstoffverbindungen bis dahin nur vermutete Tautomerie war durch diese Erfassung der desmotropen Formen endgültig sichergestellt, und damit für die gesamte Tautomerieforschung eine ganz andere Basis gewonnen worden. Das erhellt vor allem auch die Tatsache, daß zu jener Zeit die desmotropen Formen des Acetessigesters noch nicht isoliert worden waren. Anschließend erläuterte Hantzsch 1899 in einer allgemeinen Abhandlung die experimentellen Kriterien, die auf eine Konstitutionsänderung bei der Salzbildung schließen lassen. Als wesentlich erwiesen sich die abnorme Neutralisation, der langsame Ablauf dieser Reaktion und der damit verbundene Farbwchsel.

Das letztgenannte Charakteristikum führte ihn in konsequenter Fortentwicklung seiner Ideen zu der Isomerie der Farbbasen und Farbsäuren. So konnte er z. B. feststellen, daß Farbsalze der Triphenylmethanreihe auf Zusatz von Alkali nicht momentan, sondern in typischer Zeitreaktion ihre Farbe verlieren unter Übergang in das zugehörige, von ihm Pseudobase benannte, Carbinol:



Leitfähigkeitsmessungen ergaben eine im gleichen Tempo und Ausmaß verlaufende Widerstandszunahme, und bei Abänderung der Farbsalz- und Hydroxyl-Ionen-Konzentrationen konnte gezeigt werden, daß der Vorgang in dem von Hantzsch vorausgesagten Sinn und Umfang einer Reaktion 2. Ordnung entsprach. Wie bei den Diazoerbindungen konnten analoge Beobachtungen auch gemacht werden, als anstatt der Hydroxyl-Ionen Cyan-Ionen zu den Farbsalz-Lösungen gegeben wurden. Die Isomerisation ergab dann das dem Carbinol analoge Nitril.

Die Acridinium-Farbsalz-Lösungen lieferten sogar mit  $SH^-$  und  $SC_6H_5^-$ -Ionen entsprechende Effekte.

In Substanz dargestellt wurden die desmotropen Formen einer Farbbase schließlich von Noelting aus dem Hexamethyltriamino-diphenyl-naphthyl-methylchlorid, von denen die Farbbase als echte Base momentan das Farbsalz lieferte, während die farblose Pseudobase dies entsprechend der Regel von Hantzsch nur langsam tat.

In vielen ähnlich gelagerten Fällen konnten so zwei und mehr isomere Formen nachgewiesen und ihre Existenzbedingungen ermittelt werden, wo bisher nur eine bekannt bzw. diskutiert worden war.

Im Zuge dieser Untersuchungen war Hantzsch auch bemüht, die Aciformen durch Darstellung entsprechender Ester zu belegen. Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang dies bei den Nitrophenolen durch Umsetzung der Silbersalze mit Jodalkyl unter vorsichtigen Bedingungen. Die Ausbeuten waren stets schlecht, da die im Gegensatz zu den farblosen bzw. schwach farbigen Nitrophenoläthern intensiv farbigen und darin den Salzen ähnlichen Produkte sich sehr leicht in die isomeren Nitrophenoläther umlagern. Diese

chemisch durch besonders leichte Verseifbarkeit auffallenden Verbindungen formulierte Hantzsch als Aciester in der chinoiden Form



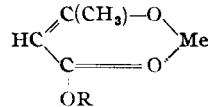
womit, wie bei den entsprechenden Salzen, zugleich eine einleuchtende Deutung der intensiven Farbe gegeben war.

Der damit wiederum betonte Zusammenhang zwischen Farbänderung und Konstitutionswechsel wurde nun ebenso wie die obige Auslegung in Zweifel gezogen, als H. Kauffmann zeigen konnte, daß der Nitrohydrochinon-dimethyläther je nach dem Lösungsmittel farblose (in Hexan) bzw. farbige (in Alkoholen und anderen Medien höherer Dielektrizitätskonstante) Lösungen liefert. Hantzsch sah sich daraufhin veranlaßt, auf breiterer Grundlage den Gültigkeitsbereich seiner Farbe-Konstitutionsregel abzustecken.

So entstanden seine besonderen Studien über Farbe und Konstitution, die sich nicht nur auf den sichtbaren Spektralbereich, sondern vor allem auch auf das Ultraviolettgebiet erstreckten (1912). Dabei stellte er fest, daß valenzmäßig wie auch koordinativ gesättigte Substanzen bezüglich ihrer charakteristischen Lichtabsorption in weiten Grenzen unabhängig von Konzentration und Lösungsmittel sind. Soweit dabei Elektrolyte wie Chromate, Permanganate, Blutlaugensalze und andere stabile Komplexe untersucht wurden, ergab sich auch die Unabhängigkeit von den farblosen Partner-Ionen in Übereinstimmung mit früheren Befunden Wi. Ostwalds. Geringfügige Verschiebungen der Absorptionskurven bzw. -banden, die aber den charakteristischen Kurventyp nicht berührten, führte er auf lose Solvatbildungen zurück. Nur wenn sich bei Abänderung der äußeren Bedingungen die Kurvenform änderte, schloß Har茨sch auf eine Veränderung der maßgeblichen Atomgruppierung und damit auf einen Konstitutionswechsel. Seine Auffassung von der typischen Kurvenform unterschied sich von denjenigen Hartleys und Balys insofern, als er weder Ähnlichkeit schlechthin darunter verstand, noch unverrückbare Lage und konstante Persistenz des Bandenmaximums für maßgeblich hielt.

An Hand dieser durch Untersuchung zahlreicher Verbindungen gewonnenen Erkenntnis war es ihm nun möglich, sichere Aussagen über das Auftreten von konstitutiven Änderungen bei Salzbildung und in ähnlichen Fällen zu machen. Erwähnenswert ist u. a. die Feststellung, daß der Acetessigester keine einheitliche Substanz, sondern ein allelotropes Isomeren-Gemisch darstellt, dessen Komponenten sich im Gleichgewicht befinden. Das deckte sich mit den Ergebnissen Knorrs, der das eine Isomere aus dem Gemisch ausfrieren konnte, und mit den späteren bromometrischen Enol-Titrationen K. H. Meyers. Nur die Lage des Gleichgewichtes war wegen der lediglich halbquantitativen Methodik von Hartley-Baly nicht befriedigend anzugeben.

Die außerordentliche Änderung der Absorptionskurve bei der Salzbildung erklärte Hantzsch mittels einer konjuguierten Aciform:



in Anlehnung an die innerkomplexen Farblackformulierungen A. Werners. Dies erwies sich als eine sehr fruchtbare Gedankenentwicklung, die auch

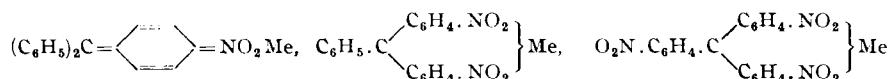
in anderen Fällen, z. B. bei Dinitroparaffinen, Nitroketonen, Nitrophenolen usw. erfolgreich benutzt werden konnte und generell für die Salzbildung von Substanzen mit mindestens 2 reaktiven Gruppen in passender Stellung zueinander zutraf.

Bei einer Reihe derartiger Verbindungen, insbesondere den Oximino-ketonen, wurde die Sicherheit der Deutung dadurch erschwert, daß nicht nur ein sondern mehrere farbige Salze entstanden. Hantzsch hat in geistreicher Weise versucht, auch für diese Chromoisomere plausible Formelbilder zu entwerfen, doch hier wurden die Grenzen erst recht sichtbar, die für die Ausdrucksmöglichkeiten der üblichen Valenzformeln nicht überschreitbar sind. Außer der Natur des Metalles machte sich auch der Charakter des jeweiligen Lösungsmittels geltend<sup>4)</sup>.

Mit großem Erfolg konnte er den Begriff der konjuguierten Bindung auch auf die Salze von Stoffen übertragen, in denen die reaktiven Gruppen ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$  usw.) vom aktivierten Zentrum durch Einschieben von Phenylresten und ähnlichen Radikalen weiter entfernt stehen:



Die Gegenüberstellung der Salze der verschiedenen Nitrotriphenylmethane ließ dabei in besonderer Weise den entscheidenden Einfluß der zweiten Nitrogruppe erkennen, deren Eintritt überhaupt erst das Auftreten der Konjugation ermöglicht.

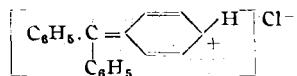


Während die Mononitroverbindung nur verhältnismäßig schwach farbige, chinonähnlich absorbierende Salze liefert, ist der Übergang zur Dinitroverbindung mit einer außerordentlichen Farbvertiefung verknüpft, im Vergleich zu der die Wirkung der dritten Nitrogruppe nur noch belanglos ist. Die Formel besagt nun nicht etwa, daß die dritte  $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ -Gruppe nicht auch an der Konjugation beteiligt sein kann, sondern lediglich, daß zur gleichen Zeit jeweils nur 2 derartige Gruppen davon betroffen werden. Mit diesem Vorbehalt hat Hantzsch dann auch die Formel  $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2)_3\text{Me}$  vorgeschlagen, was einen prinzipiellen Verzicht auf feste Zuordnungen bedeutete. Gleichzeitig wurde damit zum Ausdruck gebracht, daß nicht etwa ein Gleichgewicht verschiedener Formen angenommen werden kann, vielmehr ein bestimmter Molekülzustand, dessen Auftreten an gewisse strukturelle Vorbedingungen gebunden ist. Diese Vorstellungen Hantzschs decken sich in gewisser Weise mit der rhythmischen Schwingungshypothese A. v. Baeyers und der merichinoiden Theorie von P. Pfeiffer, kommen aber den modernen Deduktionen der physikalischen Molekültheorie am nächsten. Sein erweiterter Konjugationsbegriff besagt nämlich im wesentlichen das gleiche wie die heutigen Vorstellungen der Resonanz bzw. Mesomerie.

Es ist bezeichnend, daß diese Erkenntnis erst heute in ihrer grundsätzlichen Bedeutung anerkannt wird, während zur Zeit ihrer Formulierung kein richtiges Verständnis dafür aufgebracht wurde.

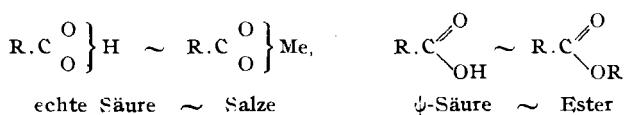
<sup>4)</sup> Vergl. hierzu auch die bemerkenswerten Arbeiten von E. Hertel, Ztschr. Elektrochem. 45, 401 [1939].

In Erweiterung seiner Anschauung übertrug Hantzsch diese auch auf andere Farbsalze und schließlich ebenso auf die einfachen Triarylcarboniumverbindungen und die bekannten Halochromierscheinungen. Dem gewöhnlichen, farblosen und esterartig sich verhaltenden  $[(C_6H_5)_3C]Cl$  von  $\psi$ -Salzcharakter stellt er das in geeigneten Lösungsmitteln durch Umlagerung daraus entstehende farbige und den elektrischen Strom leitende Triphenylcarboniumchlorid  $[(C_6H_5)_3C]Cl$  als echtes Salz gegenüber, dessen Sonderverhalten er durch folgende Konjugationsformel zu deuten versuchte:



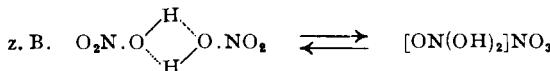
ein Bild, das auch wieder an die heutige Resonanzformulierung eines derartigen Ions erinnert.

Im Verlauf dieser Untersuchungen, insbesondere der Lichtabsorptionsmessungen, war Hantzsch auch auf die merkwürdige Tatsache aufmerksam geworden, daß die Säuren (speziell Carbonsäuren) je nach ihrem Lösungszustand verschieden absorbieren. Im Grenzfall entsprach die Absorptionskurve derjenigen der Salze einerseits bzw. der Ester andererseits. Hantzsch vermutete auf Grund seiner bisherigen Erfahrungen, daß diese Erscheinung wiederum durch Unterschiede konstitutiver Art bedingt sind, die weder durch eine der üblichen Formulierungen noch durch Dissoziation schlechthin deutbar waren. Bestärkt wurde er in dieser Auffassung durch analoge Beobachtungen, die K. Schaefer in seinem Laboratorium an anorganischen Säuren wie Salpetersäure, Unterchloriger Säure und Schwefliger Säure machte. Die Untersuchungen vieler anderer Säuren bestätigten immer wieder diesen Befund, dem Hantzsch nun auch durch Konjugationsformeln bzw. Komplexformeln nach Werner Ausdruck verlieh:

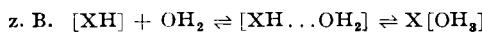


Zwischen beiden Formen sollten, insbesondere im homogenen Zustand, Gleichgewichte existieren, die sich z. B. in Wasser zugunsten der echten Säure, in Äther und Alkohol dagegen bevorzugt nach der  $\psi$ -Form verschieben. Diese Folgerungen aus dem optischen Verhalten prüfte er danach zunächst durch die Einwirkung auf Diazoessigester mit dem Ergebnis, daß dieser z. B. durch Trichloressigsäure zwar in Wasser stürmisch zerstetzt wurde, die ätherischen esterartigen Lösungen aber keine Reaktion zeigten. Auch andere Methoden wie Messung der Mol.-Refraktion, der Leitfähigkeit in den verschiedensten Lösungsmitteln, Untersuchung der Salzstabilität mittels Indicatorbasen, der Stabilität der Hydrate, Alkoholate, Ätherate, ebenso die Ermittlung der katalytischen Wirkung durch Zuckerinversion erwiesen das unterschiedliche Verhalten der Säuren je nach dem Zustand, in dem sie sich befanden. Indessen sah sich Hantzsch veranlaßt, insbesondere nach Einbeziehung der Halogenwasserstoffe in den Bereich seiner Untersuchungen, seine ursprüngliche Deutung zu modifizieren (1927). Er erkannte, daß homogene Säuren nicht Gleichgewichte von echter Säure und  $\psi$ -Form enthalten, vielmehr stets, soweit sie monomolar sind, ausschließlich der  $\psi$ -Form  $[HX]$ , die identisch

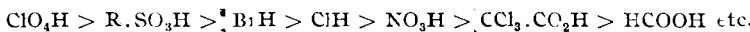
mit der klassischen Strukturformel ist, entsprechen. Komplikationen treten hier nur infolge Assoziation ein, insbesondere dann, wenn die Assoziate, z. B.  $[HX]_2$ , infolge Isomerisation in die von ihm in diesem Zusammenhang erstmalig gesehenen Acidiumsalze übergehen.



Nur diese Acidiumsalze sind die Ursache der Eigenleitfähigkeit der homogenen Säuren, die nun gerade bei den hochassoziierten Sauerstoffsäuren sehr beträchtlich werden kann. Die homogenen Säuren nehmen damit den Charakter  $\psi$ -homogener Systeme an. Die freie Echt-Säureformel, entsprechend der Wernerschen Komplexformel der Säuren  $[X]H$ , ließ er ganz fallen, da freie Protonen nicht für sich in Lösung bzw. zweiter Sphäre auftreten können und die Herausbildung des damit symbolisierten Säurezustandes stets eine primäre Solvatation zur Voraussetzung hat.;



Erst das Solvat kann sich analog dem Assoziat in eine Salzform (Oxoniumsalz) isomerisieren, die dann in bekannter Weise zum Ausgangspunkt der elektrochemischen Erscheinungen, z. B. der Leitfähigkeit wird. Das Oniumsalz repräsentiert gewissermaßen die durch das Lösungsmittel stabilisierte Echtform der Säure:  $X[H \cdot OH_2]$ . Je stärker nun eine Säure ist, um so mehr neigt sie zur Solvatbildung und speziell zur Ausbildung des Oniumsalzes. Hantzsch gelangt damit wieder zu der alten Berzeliuschen Definition, wonach die Stärke einer Säure, d. h. ihre Acidität, durch ihre Tendenz zur Salzbildung charakterisiert ist. Er wurde auf dieser Basis zu einer Einstufung der Säuren geführt, die sich z. Tl. sehr von der herrschenden, auf die Leitfähigkeit der Lösungen gegründeten Rangordnung unterschieden:



Syntakt mit dieser Reihenfolge fallen u. a. auch die Hydratationswärmen ab. Die wirklich starken Säuren bis einschließlich  $HBr$  vermögen auch mit Äther Oxoniumsalze  $X[H \cdot OR_2]$  zu bilden, während  $ClIH$  und  $NO_3H$  praktisch nur katalytisch inaktive, esterartig absorbierende Ätherate  $XH \dots OR_2$  liefern.

Eins der schönsten Ergebnisse dieser Säurearbeiten war die Herstellung wohldefinierter Acidiumsalze in Substanz, als Hantzsch zu der Überzeugung kam, daß die Kombination schwächerer mit besonders starken Säuren diese Art von Salzen vor allem begünstigen müßte. So wurden hergestellt die Acidium- bzw. Hydracidiumsalze der Salpetersäure mit Perchlorsäure  $[ON(OH)_2]ClO_4$ ,  $[N(OH)_3](ClO_4)_2$  bzw. Pyroschwefelsäure  $[ON(OH)_2]S_2O_7H$ , der Essigsäure und Flußsäure mit Perchlorsäure  $[CH_3C(OH)_2]ClO_4$  bzw.  $[FH_2]ClO_4$  und das Borfluorid der Flußsäure  $[FH_2][BF_4]$ , alles feste typisch salzartige Produkte, die z. Tl. eine erhebliche Stabilität besitzen und in geeigneten Medien den elektrischen Strom leiten. Dies konnte Hantzsch insbesondere für die Perchlorate der Salpetersäure in Nitromethan nachweisen, woraus das eine der beiden Salze auch umkristallisierbar war. Überführungsmessungen ergaben zudem, daß die Salpetersäure in der Tat in diesen Lösungen als kationischer Bestandteil fungiert. Im übrigen zeigten die Nitracidiumsalze nur eine schwache Lichtabsorption im Gegensatz zum sonstigen optischen

Verhalten der Salpetersäure, womit einer der Ausgangspunkte seiner Acidiumsalzerkenntnis — die schwächere Absorption der absoluten Salpetersäure im Vergleich zur ätherischen Lösung bzw. zum Ester bei erheblicher Eigenleitfähigkeit — vollauf bestätigt ward.

Sehr bedeutsam erwies sich auch die von Hantzsch im Laufe dieser Untersuchungen gewonnene Erkenntnis, daß die Acidität nicht aus dem Verhalten der wäßrigen und ähnlicher Lösungen ohne weiteres erschlossen werden kann, da das Wasser selbst ebenso wie analoge Löser als Basenanhydrid bei der Salzbildung (z. B. mit Indicatorbasen) als Konkurrent auftritt und damit nivellierend wirkt. Nur ganz indifferente Medien sind für diese Zwecke wirklich geeignet.

Die Übertragung dieser Auffassungen auf die Metallderivate der Säuren führte Hantzsch zu einer analogen Zweiteilung in echte und  $\psi$ -Salze. Nur Metalle, die positiver als Wasserstoff sind, liefern danach echte Salze in wasserfreiem Zustand, während die anderen ausschließlich  $\psi$ -Salze geben, die erst durch Solvatation in die Echtform übergehen können. Auch in diesen Darlegungen steckt ein richtiger Kern, wie allein die Gegenüberstellung von  $\text{NaCl}$  und  $\text{HgCl}_2$  lehrt, nur die Grenze läßt sich nicht so scharf ziehen, da noch andere Faktoren mitbestimmend sind.

Das sind in großen Zügen die wesentlichen Ergebnisse der hauptsächlichen Arbeitsgebiete von Hantzsch. Er hat außerdem noch viele andere Probleme in zahlreichen Einzelabhandlungen behandelt. Erwähnt seien u. a. die kryoskopischen Messungen an Schwefelsäure als Lösungsmittel, wobei er 1908 schon klar die Fähigkeit von Wasser, Alkohol und Äther zur Oxoniumsalzbildung erkannte und die Idee aussprach, daß nahezu alle Oxyde als Basen fungieren könnten. Es ist das die Auffassung, die erst später in Brönstedts Säure-Basen-Theorie wiederkehrt und die von Hantzsch selbst so fruchtbar in den Acidiumsalzen dokumentiert wurde.

Mehrfach hat sich Hantzsch auch mit ausgesprochen komplexchemischen Fragen befaßt und wertvolle Beiträge geliefert. Erinnert sei vor allem an die Gleichgewichte in Kobaltsalzlösungen, die ihn in bezug auf die Umwandlung  $\psi$ -Salz-Echtsalz interessierten.

Bemerkenswert aus der letzten Zeit ist noch die Untersuchung der Chromoxydhydrate, die in chemisch deutlich verschiedenen Formen existieren und sich gut charakterisieren lassen.

Diese Auswahl der wesentlichsten Arbeiten muß hier genügen. Sie gibt einen Begriff von dem Umfang seiner Produktivität, Ursprünglichkeit und Aktivität, und spricht nicht nur durch die Probleme zu uns, die Hantzschs Interesse in besonderem Maße in Anspruch nahmen, sondern ist gleichzeitig ein Ausdruck seiner ganzen geistigen Kraft und lebendigen Persönlichkeit.

Hantzsch war ein Pionier seiner Wissenschaft in des Wortes wahrster Bedeutung, der nicht nur direkt, sondern auch mittelbar in der vielseitigsten Weise die chemische Forschung und Erkenntnis gefördert und angeregt hat. Möge die deutsche chemische Wissenschaft auch fernerhin solche Führer aufweisen.

Fr. Hein.