

Ms. A 98

Universitäts-Reden

## Erlanger Universitäts-Reden II

# Entwicklung und Leistungen der organischen Strukturlehre

Rede

anlässlich der Übernahme des Rektorats  
gehalten am 4. November 1931

von

Universitätsprofessor Dr. Rudolf Pummerer



1931

Verlag von Palm & Enke in Erlangen

92.42

*[Handwritten signature]*



---

Universitäts-Buchdruckerei von Junge & Sohn, Erlangen

# Erlanger Universitäts-Reden II

---

## Entwicklung und Leistungen der organischen Strukturlehre

Rede

anlässlich der Übernahme des Rektorats  
gehalten am 4. November 1931

vom

Universitätsprofessor Dr. Rudolf Pummerer



1931

---

Verlag von Palm & Enke in Erlangen

## Hochverehrte Gäste, Kollegen und Kommilitonen!

In unseren ersten Tagen berichte ich Ihnen gerne über ein Teilgebiet meines Faches, das nach ruhmreichen Jahrzehnten auch heute noch erfolgreich fortschreitet,

### über Entwicklung und Leistungen der organischen Strukturlehre.

Jeder von uns hat auf der Mittelschule mehr oder weniger Freude darüber empfunden, daß sich die Zeitwörter so schön konjugieren lassen und daß man von demselben Stamm die verschiedensten Formen und Zeiten ableiten kann. Ähnlich läßt sich ein beliebiger organischer Stoff in mannigfacher Weise abwandeln und ergibt dadurch eine Schar zusammengehöriger Abkömmlinge. Diese Erkenntnis haben J. Liebig und Fr. Wöhler vor 100 Jahren in ihrer grundlegenden Arbeit über das Radikal der Benzoesäure gewonnen. Durch Wöhlers Synthese des Harnstoffs im Jahre 1828 war den organischen, d. h. von pflanzlichen oder tierischen Organismen hervorgebrachten Stoffen der Nimbus genommen, daß sie nur unter Vermittlung der geheimnisvollen Lebenskraft zustande kommen könnten. So packte man sie etwas herzhafter experimentell an. Aber noch herrschte das Chaos, man benannte die Stoffe nach zufälligen Vorkommen und kannte keine chemischen Zusammenhänge. Liebig und Wöhler fanden, daß aus dem Bittermandelöl oder Benzaldehyd, wie wir heute sagen, durch Umformung die verschiedenartigsten neuen Körper hervorgehen können, indem ein besonders reaktionsfähiges Wasserstoffatom durch Sauerstoff, Stickstoff, Chlor usw. ersetzt wird. Da der Hauptteil des Benzaldehydmoleküls bei diesen Veränderungen, z. B. beim Übergang in Benzoesäure, nach der Analyse ganz unverändert erhalten blieb, bezeichneten Liebig und Wöhler diesen Teil als die Wurzel, als das Radikal der Benzoesäure, das, gewissermaßen ein zusammengesetzter Grundstoff, den verschiedensten Verbindungen gemeinsam sei. Das Radikal entspricht, wie Sie sehen,

bei unserem anfänglichen Gleichnis dem Stamm des Zeitworts, die charakteristische Gruppe der Endung. Jede organische Verbindung gehört durch ihr Radikal zu einer bestimmten Reihe, durch ihre charakteristische Gruppe zu einer bestimmten Körperklasse, z. B. zu den Säuren, Basen usw. Es gibt Säuren der Fettreihe, der Benzolreihe, der Terpenreihe usw. J. Liebig und seine Schüler suchten und hofften solche Radikale in Substanz zu isolieren — zunächst aber vergebens. Trotzdem wurde die Radikalthorie sofort mit Begeisterung aufgenommen, brachte sie doch der jungen Wissenschaft der organischen Chemie einen fruchtbaren ordnenden Gedanken.

Die gewöhnlichen Grundstoffe oder Elemente waren als solche unveränderlich. Daselbe nahmen Liebig und Wöhler zunächst auch für ihre Radikale an. Doch ließ sich diese Parallele nicht lange halten. Der französische Chemiker Dumas zeigte, daß man auch am Stamm des Radikals chemische Veränderungen vornehmen konnte, ohne daß dessen chemischer Charakter grundsätzlich verändert wurde. Er sowie Laurent und Gerhardt schufen die etwas schematische, aber doch sehr nützliche Typenlehre, in der die organischen Verbindungen durch Eintritt von Radikalen in einfache anorganische Typen abgeleitet wurden. Es blieb dabei aber noch völlig unklar, durch welche Kräfte die Radikale selbst, die doch zum Teil aus zahlreichen Atomen bestanden, in sich zusammenhielten. Mit der in der anorganischen Chemie herrschenden dualistischen Theorie von Berzelius, wonach jedes Molekül aus einem positiv oder negativ geladenen Teil besteht, die sich elektrostatisch anziehen, war hier nicht durchzukommen. Die organischen Körper sind, wie besonders Dumas zeigte, unitarisch gebaut.

Die eigentliche organische Strukturlehre wurde durch Liebigs großen Schüler A. Kekulé, ebenfalls einen gebürtigen Darmstädter, entwickelt. Er sprach vor 75 Jahren zuerst den Gedanken aus, daß die organische Chemie vom Kohlenstoff, vom Typus Methan aus betrachtet werden müsse, und daß der Kohlenstoff vierwertig sei. Das bedeutet, daß ein Kohlenstoffatom vier Atome einwertiger Elemente, z. B. vier Wasserstoffatome im Kohlenwasserstoff Methan der Formel  $\text{CH}_4$  binden könne. Der Begriff der Wertigkeit oder Valenz als der Sättigungskapazität chemischer Elemente und als Grundlage des Zusammenhalts chemischer Verbindungen war kurz

vorher von dem Engländer Frankland entwickelt worden. Wir wissen heute, daß die Wertigkeit von der Zahl der Außenelektronen eines Elements abhängt und daß die Bindung von Kohlenstoff an Kohlenstoff nicht polarer Natur ist im Gegensatz zu den meisten anorganischen Bindungen. Wenn vier andere Atome an einem Kohlenstoffatom haften, so verteilen sie sich gleichmäßig im Raum, indem sie die Ecken eines Tetraeders einnehmen, in dessen Mitte das Kohlenstoffatom sitzt. Wir benützen deshalb Tetraedermodelle des Kohlenstoffs und müssen alle Formeln auch räumlich, nicht nur in der Ebene betrachten.

Kekulé erkannte weiter, daß die unendliche Mannigfaltigkeit der organischen Stoffe, d. h. eben der Kohlenstoffverbindungen, durch die besondere Eigenschaft der Kohlenstoffatome bedingt ist, sich mit ihresgleichen in fester Bindung kettenförmig aneinanderzureihen. Die Bindung zwischen zwei Nachbarkohlenstoffatomen einer solchen Kette wurde zunächst als einfache angenommen. Doch zeigte sich bald, daß man die Annahme der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs nur durchführen kann, wenn man in manchen Fällen auch doppelte und dreifache Bindungen zwischen zwei Kettengliedern annahm. Die außerhalb der Kettenbindungen dann noch übrig bleibende Zahl der je vier Wertigkeiten eines Kohlenstoffatoms stand dann zur Bindung anderer Elemente, wie Wasserstoff, Sauerstoff usw. zur Verfügung. Die Summe der in solcher Weise nach außen noch verfügbaren Wertigkeiten einer Kohlenstoffkette mußte immer eine gerade Zahl sein. So konnte Kekulé, damals Professor in Gent, als erster für viele einfachere organische Stoffe und Radikale rationale Strukturformeln auf Grund der Vierwertigkeit und Kettenbildung des Kohlenstoffs aufstellen. In einem grundlegenden Lehrbuch der organischen Chemie, das hier in Erlangen im Verlag von Enke erschienen ist, hat er so bestimmenden Einfluß auf seine Zeitgenossen ausgeübt. Der Engländer Couper hat den Gedanken der Vierwertigkeit und Kettenbildung gleichzeitig gefaßt. Von ihm stammt die erste Verwendung der Bindestriche in unseren Strukturformeln.

Im Jahre 1865 folgte als weiterer konstruktiver Gedanke Kekulé die Aufstellung seiner Benzolformel, in der er zum erstenmal eine ringförmige Vereinigung von sechs Kohlenstoffatomen annahm, die abwechselnd doppelt und einfach untereinander ge-

bunden sind und deren jedes noch ein Wasserstoffatom trägt. Diese Formel hat der organischen Wissenschaft und Technik auf Jahrzehnte hinaus die Richtung bestimmt durch Anregung zu fruchtbaren Arbeitshypothesen. Noch heute erklärt sie die zahllosen Umsetzungen der Benzolreihe in befriedigender Weise, besonders in der Auslegung, die ihr J. Thiele um die Jahrhundertwende gegeben hat. Es ist ungemein reizvoll Kekulé selber zu hören, wie er recht eigentlich durch Intuition zu seiner Strukturtheorie gekommen ist. Er hat diese Mitteilungen im Jahre 1890 bei der von allen Ländern beschickten 25-Jahrfeier der Benzoltheorie in Berlin gemacht und erzählt folgendes:

„Während meines Aufenthalts in London wohnte ich längere Zeit in Clapham road in der Nähe des Common. Die Abende aber verbrachte ich vielfach bei meinem Freunde Hugo Müller in Islington, dem entgegengesetzten Ende der Riesenstadt. Wir sprachen da von mancherlei, am meisten aber von unserer lieben Chemie. An einem schönen Sommertage fuhr ich wieder einmal mit dem letzten Omnibus durch die zu dieser Zeit öden Straßen der sonst so belebten Weltstadt; outside, auf dem Dach des Omnibus, wie immer. Ich versank in Träumereien. Da gaukelten vor meinen Augen die Atome. Ich hatte sie immer in Bewegung gesehen, jene kleinen Wesen, aber es war mir nie gelungen, die Art ihrer Bewegung zu erlauschen. Heute sah ich, wie vielfach zwei kleinere sich zu Pärchen zusammenfügten; wie größere zwei kleinere umfaßten, noch größere drei und selbst vier der kleinen festhielten und wie sich alles in wirbelndem Reigen drehte. Ich sah, wie größere eine Reihe bildeten und nur an den Enden der Kette noch kleinere mitschleppten. Der Ruf des Conducteurs: „Clapham road“ erweckte mich aus meinen Träumereien, aber ich verbrachte einen Teil der Nacht, um wenigstens Skizzen dieser Traumgebilde zu Papier zu bringen. So entstand die Strukturtheorie.

Ähnlich ging es mit der Benzoltheorie. Während meines Aufenthaltes in Gent in Belgien bewohnte ich elegante Junggesellenzimmer in der Hauptstraße. Mein Arbeitszimmer aber lag nach einer engen Seitengasse und hatte während des Tages kein Licht. Für den Chemiker, der die Tagesstunden im Laboratorium verbringt, war dies kein Nachteil. Da saß ich und schrieb an meinem

Lehrbuch; aber es ging nicht recht, mein Geist war bei anderen Dingen. Ich drehte den Stuhl nach dem Kamin und versank in Halbschlaf. Wieder gaukelten die Atome vor meinen Augen. Kleinere Gruppen hielten sich diesmal bescheiden im Hintergrund. Mein geistiges Auge, durch wiederholte Gesichte ähnlicher Art geschärft, unterschied jetzt größere Gebilde von mannigfacher Gestaltung. Lange Reihen, vielfach dichter zusammengefügt; alles in Bewegung, schlangenartig sich windend und drehend. Und siehe, was war das? Eine der Schlangen erfaßte den eigenen Schwanz und höhnisch wirbelte das Gebilde vor meinen Augen. Wie durch einen Blitzstrahl erwachte ich; auch diesmal verbrachte ich den Rest der Nacht, um die Konsequenzen der Hypothese auszuarbeiten.

Lernen wir träumen, meine Herren, dann finden wir vielleicht die Wahrheit:

„Und wer nicht denkt,  
dem wird sie geschenkt,  
er hat sie ohne Sorgen“ —

aber hüten wir uns, unsere Träume zu veröffentlichen, ehe sie durch den wachenden Verstand geprüft worden sind.“ So weit Kekulé.

Er sagt ferner von sich, daß er viele Jahre mit 3—4 Stunden täglichen Schlafes ausgekommen sei und treulich den Rat des Altmeisters Liebig befolgt habe: „Wer sich nicht durch Studieren die Gesundheit ruiniert, bringt es in der Chemie zu nichts.“ Außer Liebig hat Kekulé auch noch die großen französischen und englischen Chemiker in entscheidenden Wanderjahren gehört und so einen ausgezeichneten Überblick über den damaligen Stand der organischen Chemie gewonnen, was in jener Zeit keineswegs leicht war. Die konstruktive Richtung seiner Gedanken mag darin mitbegründet sein, daß er ursprünglich Baukunst studiert hat. So ist er der Baumeister des organischen Lehrgebäudes geworden, ohne eigentlich selbst außergewöhnlich viele oder umfangreiche Experimentalarbeiten durchzuführen.

Es ist allbekannt, daß in den letzten Jahrzehnten des vorigen Jahrhunderts die Chemie und Industrie des Steinkohlenteers in größter Breite ausgebaut wurde. Dabei handelte es sich fast ausschließlich um die Benzolreihe, die sogenannten aromatischen Ver-



bindungen. Kekulé's Benzoltheorie war hier der bequeme Wegweiser und die Phantasie der Organiker schwelgte im Entdecken und Aufbauen neuer ähnlicher Ringsysteme. Statt Kohlenstoff konnten auch einzelne andere Elemente als Ringglieder eintreten, wodurch sogenannte heterocyclische Reihen entstanden. Die aromatischen Verbindungen waren zum Teil als Farbstoffe, zum Teil als Arzneimittel von höchstem praktischen Wert und Deutschland errang erst damals die Führung in der organischen Chemie, die es bis heute — wenn auch mit großer Anstrengung — noch hält. Die ersten künstlichen Farbstoffe waren in England und Frankreich durch Zufall empirisch dargestellt worden. Sie, wie die wichtigsten Naturfarbstoffe Krapp und Indigo, konnten erst mit Hilfe der Strukturtheorie in Deutschland planmäßig aufgeklärt werden. Der Weg dazu damals und heute noch bei komplizierteren Naturprodukten ist derselbe. Wenn der Stoff rein dargestellt, seine procentische Zusammensetzung durch Analyse und die Größe des Molekulargewichts auf physikalischem Wege ermittelt ist, dann weiß man erst, welche und wie viele Atome den Bau des Moleküls aufführen, aber noch nichts von ihrer Verkettung. Die gleiche Anzahl Atome kann durch verschiedenartige Verkettung oder Lage im Raum zahlreiche verschiedene Stoffe, sogenannte Isomere, ergeben. Physikalische Messungen z. B. der Lichtbrechung und Lichtabsorption, ferner die Feststellung charakteristischer Gruppen durch chemische Taftversuche können hier weiterführen. Schließlich muß als Schwierigstes immer die Aufklärung der Konstitution, d. h. der Struktur des Kohlenstoffskeletts, erfolgen. Meist wird durch schrittweise Oxydation mit Sauerstoff abgebenden Mitteln ein Kohlenstoffatom um das andere vom Kohlenstoffskelett der Verbindung losgelöst, bis man zu bekannten Stoffen abgebaut hat oder sonst Strukturbeziehungen kombinieren kann. Das Verfahren ist also einigermaßen barbarisch, wie wenn wir ein Kunstwerk zerstören müßten um es zu erfassen. „Dann hat er die Teile in seiner Hand. Fehlt leider! nur das geistige Band. Encheiresin naturae nennt die Chemie, spottet ihrer selbst und weiß nicht wie.“ Wie stehts nun heute mit dieser Kritik Mephistos? In unserer Zeit machen sich die theoretischen Physiker darüber Bedenken, ob man einen Naturvorgang überhaupt beobachten kann, ohne ihn dadurch schon spurenweise zu verändern. Und wir sezieren

unsere Moleküle und wollen dann daraus Schlüsse ziehen! Ist das nicht viel zu plump? Die Aufgabe, das geforderte geistige Band zwischen dem zu klärenden Naturstoff, seinen Reaktionen und Abbauprodukten zu schlingen, ist recht eigentlich der Inhalt organischer Naturforschung und in großem Betrage eine Sache der Phantasie, die aber von Kritik begleitet sein muß. So entsteht das hypothetische räumliche Bild des Naturstoffs, das eine an Sicherheit grenzende oder auch geringere Wahrscheinlichkeit besitzen kann. Unwiderleglich bewiesen wird die Konstitution des Stoffs erst dadurch, daß wir die Probe aufs Exempel machen, d. h. die Verbindung in durchsichtiger Synthese aus bekannten Bausteinen nach unserem Plan aufbauen. Wo das geglückt ist, müssen alle Zweifel verstummen. Die durch Synthese bewiesene Struktur einer Kohlenstoffverbindung ist keine diskutierbare Theorie mehr, sondern eine Tatsache. Auch für synthetische Gedanken ist Phantasie unentbehrlich, ferner das chemische Gefühl, das sich aus praktischer Wesenskennntnis der Stoffe entwickelt, uns die Eigenschaften neu aufzusuchender Zwischenprodukte der Synthese aus ihrer erwarteten Formel ahnen und bei der Arbeit berücksichtigen läßt. Nur die einfachsten Synthesen lassen sich mit Sicherheit wie eine Gleichung lösen. Verwickeltere verlaufen oft wie der Abbau in vielen Reaktionsstufen, aber fast nie kann man den genauen Weg des Abbaus zurückschreiten. Schließlich muß zu allem noch die Kunst des glücklich gewählten und exakt durchgeführten Versuches dazukommen. Dabei darf man nicht steif und herrisch den Stoffen befehlen wollen, sondern muß die Natur geduldig belauschen, jeden ihrer Winke beobachten und gegebenenfalls unter Änderung des Planes ausnützen.

Wenn die Synthese gelungen ist, eröffnen sich häufig auch praktische Möglichkeiten. Als Adolf Baeyer den König der Farbstoffe, den Indigo, künstlich dargestellt hatte, gelang es auch allmählich durch Variation am Stamm des Moleküls bei gleichbleibender farbgebender Gruppe neue, zum Teil noch echtere Indigofarbstoffe aller Farbtöne zu gewinnen, von denen heute etwa 50 im Handel sind. Aus dem Individuum entstand eine Gattung. Beim Versuch einen Indigo der Anthracenreihe herzustellen erhielt R. Bohn durch eine ganz andere neuartige Reaktion den ersten Vertreter der heute so wichtigen Indanthrenfarbstoffe. Pa-

parallel der Farbenchemie entwickelte sich unter Führung der Strukturtheorie die Kenntnis der natürlichen und künstlichen Arzneistoffe.

Manche wichtige natürliche Heilmittel wie Morphinum sind ihrer Struktur nach zwar erkannt, doch ist die Synthese noch nicht geglückt. Es gibt Formen des Kohlenstoffskeletts, an die wir mit unseren Aufbaumethoden noch nicht heran können. Die Pflanze ist dem Chemiker noch weit überlegen. Dafür lieferten aber synthetische Arbeiten der verschiedensten Richtung Stoffe mit ausgezeichneten Heilwirkungen. Besonders unter der Führung von Paul Ehrlich hat sich die Chemotherapie, wie schon früher die Farbstoffsynthese, bewußt vom Kopieren der Naturprodukte abgewendet und heute werden gefährliche Seuchen wie Syphilis, Malaria, Schlafkrankheit mit Arzneistoffen von sinnreicher, zu diesem Zweck erfundener Struktur behandelt, die den Krankheitserreger töten, ohne den Kranken selbst merklich zu schädigen. Unendlich viel ist hier noch zu tun. Zur Erringung solcher Erfolge müssen in einem Laboratorium zahlreiche Chemiker unter zielbewußter Oberleitung in steter Fühlung mit dem Pharmakologen lange Reihen neuer Stoffe aufbauen, bis im Fall glücklichen Gelingens nach vielfacher Variation in der Anordnung der Radikale und wirksamen Gruppen das gewünschte Heilmittel empirisch erfunden ist. Diese Leistungen der deutschen Chemie und unseres viel gelästerten Zeitalters sind ein Triumph des naturwissenschaftlichen Geistes und leuchten über die ganze Welt als wirklicher Fortschritt der menschlichen Kultur. Wirtschaftlich sind Farben und Arzneimittel heute wieder das Rückgrat unserer chemischen Ausfuhr. Wir müssen aber aufs schärfste arbeiten um den Vorsprung zu behaupten und mit Zähigkeit allmählich auf tausend erfindungsreichen Wegen wieder zu vergrößern. Denn die ausländischen Werke machen fieberhafte Anstrengungen uns den Rang abzulaufen und genießen dabei meist staatliche Unterstützung, seit die große militärische Bedeutung der organischen Industrie für die Herstellung von Sprengstoffen und Kampfgasen erkannt ist.

Bleiern lastet jetzt dagegen die wirtschaftliche Not auf uns, auf den Laboratorien der Industrie wie der Hochschulen. Die Mittel der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die früher für Forschungszwecke reichlich zur Verfügung standen, sind vom Reichstag auf einen Bruchteil gekürzt worden. Die Staatsmittel, Jahr

für Jahr beschnitten, reichen knapp für den Unterricht, keinesfalls für die Bedürfnisse der Forschung. Mit um so heißerem Dank muß unsere Universität jetzt der weitblickenden und großzügigen Männer gedenken, die den Universitätsbund gegründet und den Nürnberger Sonderfond geschaffen haben.

Die chemische Strukturlehre war um die Jahrhundertwende wenigstens im Gebiet der einfachen Ketten und Ringsysteme ziemlich ausgebaut und man untersuchte mehr theoretische Dinge, z. B. feinere Unterschiede im Sättigungszustand der Verbindungen, Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe, molekulare Umlagerungen. Seit 15 Jahren aber wendet sich die organische Forschung in immer breiterer Front den physiologisch wichtigen Stoffen des Tier- und Pflanzenreiches zu, die heute neben den künstlichen Arzneimitteln als das aussichtsvollste Gebiet der organischen Chemie gelten können. Dadurch erlebt jetzt die Strukturchemie eine neue Blütezeit, wenn sie auch nicht immer um ihrer selbst willen gepflegt wird.

Einen der größten strukturchemischen Erfolge überhaupt hat Hans Fischer in München mit der Synthese des Hämins, der Farbkomponente des Blutfarbstoffes, errungen. Auf Grund beschränkter Abbauprobe hat Küster 1913 in einer großen intuitiven Leistung die richtige Strukturformel des Hämins aufgestellt, die für die damaligen Verhältnisse recht verwickelt erschien. Sie enthält außer dem Eisenatom vier stickstoffhaltige Pyrrolringe, die durch vier zwischenständige Kohlenstoffatome zu einem noch größeren Ringgebilde, dem Porphin, verbunden sind. Daran sitzen außerdem noch acht Seitenketten, deren Stellung Küster willkürlich gewählt hatte. Nach Vorarbeiten über den Abbau des Hämins und die Aufklärung der Spaltprodukte begann Hans Fischer 1913 seine synthetischen Versuche zuerst in kleinem Rahmen, seit 1921 aber mit ganz großen Mitteln und mit jeweils 30—40 Mitarbeitern, bis die Synthese des Hämins vor drei Jahren zu Ende geführt worden ist. Man kann schätzen, daß dieses Meisterwerk der Experimentierkunst, der Organisation und Zusammenfassung auf ein großes Ziel etwa der Leistung entspricht, die 300 Chemiker in einem Jahr vollbringen könnten. Wohl an die tausend neue Stoffe mit dem stickstoffhaltigen Sünfring des Pyrrols mußten aufgebaut, dann die richtigen ermittelt und nach neuen Verfahren zusammen-

gefügt werden, bis schließlich noch überraschend leicht der vorletzte und wichtigste Schritt zum Mesoporphyrin gelang, das dem Hämin zugrunde liegt. Die am Hämin erhaltenen Abbauergebnisse wären mit fünfzehn denkbaren Mesoporphyrinen in Einklang gestanden, die sich durch die Stellung der Seitenketten unterscheiden. Erst das neunte synthetisch erhaltene Mesoporphyrin war mit dem aus Blut identisch, womit die Synthese des Häminskeletts erreicht war. Das Mesoporphyrin 9 wurde gleichzeitig auf drei verschiedenen Wegen angegangen. Wie sturmreif die belagerte Festung schließlich war, ersehen Sie daraus, daß alle drei Wege in der gleichen Woche zu dem seit 14 Jahren ersehnten Ziel führten. Jetzt folgt als reife Frucht die Aufklärung des nahe verwandten Blattgrüns oder Chlorophylls nach, das noch einen Kohlenstoff-Sünfring mehr enthält als Hämin.

Die Konstitution des Hämins war ohne die Synthese nie mit einiger Sicherheit bestimmbar. Ursprünglich wirkte Küsters Formel deswegen nicht recht überzeugend, weil man so hochgliedrige Ringsysteme damals nicht kannte. Gewöhnlich bilden sich nur Ringe von fünf oder sechs Gliedern leicht. Auch hier war die Natur wieder unsere Lehrmeisterin. Im natürlichen Moschusriechstoff kommt ein Ring von 15 Kohlenstoffatomen vor. Das höchste künstlich erhaltene Ringsystem zählt 30 Kohlenstoffatome, die längste künstlich erhaltene Kette deren 62.

In der Schwierigkeit des Abbaus wird das Hämin fast noch übertroffen von der Gruppe der Sterine. Cholesterin und die Gallensäuren sind in langjährigen Arbeiten von A. Windaus und von H. Wieland fast vollständig aufgeklärt worden. Hier mußte man über 40 Abbaustufen darstellen, um Einblick in das vielverzweigte Gebäude, das aus 27 Kohlenstoffatomen und mehreren Ringsystemen besteht, zu erhalten. Abgesehen von der großen physiologischen Bedeutung der genannten Stoffe beleuchten diese Arbeiten auch den Bau des Ergosterins aus Hefe, durch dessen Ultraviolettbestrahlung seit vier Jahren eine Lösung des heilkräftigen antirachitischen Vitamins D gewonnen wird. Nach vierjähriger angestrebter chemischer Arbeit ist es vor kurzem gelungen, das Vitamin D als Gemisch zweier kristallisierter etwa gleich wirksamer Stoffe aufzuklären.

Das wachstumfördernde Vitamin A aus Dorschlebertran gehört wahrscheinlich in eine andere Reihe, nämlich zu den Carotinoiden. Es ist nahe verwandt mit dem gelben Kohlenwasserstoff Carotin der Karotten, der ebenfalls wachstumsfördernd wirkt und der ganzen Gruppe pflanzlicher Farbstoffe den Namen gegeben hat. Auch in der Tomate, in zahlreichen gelben Blüten und Blättern kommen Carotinoide vor, die alle ein Skelett von 40 Kohlenstoffatomen besitzen und ihre Farbe der Häufung von Kohlenstoffdoppelbindungen verdanken. Der Tierkörper übernimmt die Carotinoide unverändert, das Lutein des Eigelbs stammt aus der Pflanzennahrung der Hühner.

Zur Beschleunigung der biologisch wichtigen Reaktionen verfügt der pflanzliche und tierische Organismus über zahlreiche Fermente oder Enzyme. Keines davon ist noch rein in Substanz dargestellt und daher auch nicht strukturell erforscht. Ihre Trennung voneinander und von ihren Aktivatoren ist aber nach R. Willstätters Adsorptionsmethoden schon sehr weit gediehen. Besonders die enzymatisch reinen Lösungen der eiweißspaltenden Fermente von Darm und Pankreas haben als milde, naturgemäße Abbaumittel bei der Aufklärung der Eiweißkörper entscheidende Bedeutung erlangt. Diese sind, wie schon Emil Fischer durch synthetische Vergleichskörper wahrscheinlich gemacht hat, auch nach den neueren Ergebnissen kettenförmig gebaut. Dabei sind die einzelnen Glieder, die Aminosäuren, jeweils durch die Aminogruppe an den Säurerest des nächsten Gliedes unter Wasseraustritt gebunden. Mittels der obigen Fermente lassen sich diese Bindungen unter Hydrolyse, d. h. Wiederaufnahme von Wasser, schrittweise lösen. Dem früher besprochenen Abbau durch Oxidation steht hier und bei den höheren Zuckern der Abbau durch Hydrolyse gegenüber. Die einfachsten Eiweißkörper, die Protamine des Salm- und Heringrogens, bestehen aus Ketten von 15 bzw. 21 Aminosäuren, kompliziertere Eiweißkörper aus unbekanntem Vielfachen davon.

Es ist ein bedeutender Fortschritt der Strukturchemie, daß im letzten Jahrzehnt auch andere hochmolekulare Naturstoffe als kettenförmige Verbindungen erkannt wurden. Hier handelt es sich nicht um physiologisch bedingte Arbeiten wie oben, sondern um Stoffe, wo das Bauprinzip grundsätzlich zu klären ist, wo also die S t r u k -

turchemie um ihrer selbst willen gefördert und weiter entwickelt wird, wo wir neue Molekülformen kennen lernen. Der Anstoß ging von der röntgenographischen Untersuchung organischer Baustoffe des Tier- und Pflanzenreichs aus, die in überraschendem Umfang als kristallisiert erkannt wurden. Dazu gehören Seide, tierische Sehnen, Cellulose, das Chitin der Hummerschalen, schließlich kam auch noch der gedehnte Kautschuk dazu. Man hat schon gleich anfangs für diese faserförmigen Stoffe auch faserförmige Moleküle für möglich gehalten, in denen die einzelnen Baugruppen, jeweils um  $180^\circ$  gedreht, kettenförmig durch richtige Valenzen verbunden wären. Zwischendurch hat dann aber eine andere Auffassung noch Raum gewonnen. Die kleinste kristallographische Einheit ist der Elementarkörper, durch dessen vielfache Aneinanderreihung nach allen drei Richtungen des Raums der Kristall sich aufbaut. Ein Kubikmillimeter eines Kristalls enthält der Größenordnung nach eine Trillion solcher Elementarkörper. Die organischen Elementarkörper umfaßten in allen Fällen nur wenig chemische Bausteine, z. B. bei der Seide acht Aminosäuren, bei der Cellulose vier Traubenzuckermoleküle, beim Kautschuk acht Isoprengruppen von je fünf Kohlenstoffatomen. Manche Forscher nahmen an, daß die Zahl dieser Bausteine schon das chemische Molekül ausmache und auch im faserförmigen Kristall die Elementarkörper nur durch zwischenmolekulare Anziehungskräfte wie in den meisten anderen Kristallen zusammenhängen. Heute wissen wir u. a. auch durch H. Staudingers Arbeiten, daß das kettenförmige Molekül häufig eine ganze Anzahl solcher kristallographischer Elementarkörper durchzieht und daß es in sich durch richtige chemische Bindungen zusammenhängt. Damit ist die Bedeutung der Röntgenuntersuchung für die Strukturchemie eingeschränkt worden. Als Maßstab der Reinheit und zur Kennzeichnung organischer Stoffe besitzt sie aber doch großen Wert. Die Beschreibung der Molekülstruktur muß durch die der Kristallstruktur ergänzt werden. Wir erfahren daraus z. B., daß sich Kohlenstoffketten gewöhnlich gestreckt nebeneinander in den Kristallbau einfügen, während im Lösungs- oder Gaszustand freie Drehbarkeit um die Verbindungsachse zweier Kohlenstoffatome angenommen wird. Hiernach könnte daselbe Kohlenstoffskelett sehr verschiedene Formen annehmen und es wäre wichtig,

die bevorzugten Lagen wirklich zu kennen. Man hat lange wegen der häufigen Ringschlüsse die Vorstellung spiraliger Aufrollungen der Ketten begünstigt; ob mit Recht, ist heute fraglich. Durch Dipolmessungen und kolloidchemische Untersuchungen mancher Verbindungen wird die physikalische Chemie vielleicht die Kekulé'sche Vision der Kettenbewegungen einmal nachprüfen können. Die Schwingungen einzelner Atome gegeneinander lassen sich aus der Absorption im Gebiet der Wärmestrahlen und aus dem Raman-Spektrum errechnen. So sehen wir heute zahlreiche Ansätze die organische Strukturlehre physikalisch zu verfeinern und zu einer Lehre von der Molekülgestalt auszubauen. Die alte Kekulé'sche Lehre hat aber ohne Änderung allen neuesten Anforderungen der Biochemie und Kristallographie Genüge geleistet.

Es ist heute die brennendste grundsätzliche Frage der Strukturchemie, Methoden zu finden, wie man die Größe sehr langer Kettenmoleküle bestimmen kann. Auf chemischem Wege kann man versuchen, das von der Hauptmasse der Kettenglieder abweichende Anfangs- und Endglied der Kette analytisch zu erfassen und daraus die Kettenlänge auszurechnen. Die Methode ist nicht immer anwendbar und wird mit zunehmender Kettenlänge unsicherer. Die üblichen physikalischen Methoden versagen bei der Größenbestimmung der Kettenmoleküle vielfach aus den verschiedensten Gründen, vor allem auch deshalb, weil man damit nicht entscheiden kann, ob man wirklich Einzelmoleküle oder Molekülpakete, sogenannte Micelle, vor sich hat, wie sie bei hochmolekularen Stoffen oft auftreten und wie sie der Botaniker Nägeli schon bei der gewachsenen Zellulose angenommen hat. Diese Micelle und ihre kolloidchemische Veränderung spielen in der Verarbeitung der Zellulose auf Kunstseide, Cellophan, Cellon usw. eine ebenso große Rolle wie die chemische Umformung der einzelnen Moleküle.

Die Kette der Zellulose besteht abwechselnd aus Traubenzuckermolekülen der Ringform und einem Brückensauerstoffatom, das zum nächsten Traubenzucker hinüberleitet. Die Zahl der Kettenglieder ist, wie meistens bei solchen Stoffen, noch unsicher und wird von manchen auf etwa 60 Traubenzuckermoleküle geschätzt.



Eine reine Kohlenstoffkette von außerordentlicher Länge enthält wahrscheinlich der Kautschuk. Die wiederkehrende Periode besteht hier aus der sogenannten Isoprengruppe, einer verzweigten Kette von fünf Kohlenstoffatomen, deren vier mit einer Doppelbindung in der Kette liegen. Die Isoprengruppe ist im Pflanzenreich als Baustein sehr verbreitet und baut auch Terpentinöl, Campher und Carotinoide auf. Die Phantasie der Strukturchemiker hat auf dem Gebiet der pflanzlichen Synthese noch ein offenes Feld, während der Abbau im Tierkörper schon besser strukturchemisch geklärt ist.

Die ganze Gruppe der langkettigen Naturstoffe hat nahe und wichtige Beziehungen zu den Kunstharzen und sonstigen Kunststoffen, einem immer wichtiger werdenden Zweig der organischen Industrie. Auch der künstliche Kautschuk gehört hierher. Der Kohlenwasserstoff Isopren ist für die technische Gewinnung von künstlichem Kautschuk zu teuer, der während des Krieges dargestellte Methylnkautschuk hat keine günstigen Eigenschaften. Dagegen kann man aus Calciumcarbid über das sehr billige Acetylen den gasförmigen Kohlenwasserstoff Butadien gewinnen, einen sehr reaktionsfähigen, labilen Körper, der aus vier Atomen Kohlenstoff und sechs Atomen Wasserstoff besteht. Dieser läßt sich unter dem Einfluß von Wärme, Licht oder am besten Natriummetall zu einem hochmolekularen Stoff polymerisieren, der dann recht stabil ist. Auch dabei geht in der primären Reaktion eine Kettenbildung aus zahlreichen Butadienmolekülen vor sich, indem ein Molekül, irgendwie über das erträgliche Maß aktiviert, sich an ein zweites hängt, dieses dadurch wieder aus dem Gleichgewicht bringt, so daß es sich auf ein drittes stürzt usw. Der Butadienkautschuk ist also nicht dasselbe wie Naturkautschuk, er ist diesem aber in gewisser Beziehung, in der Abnutzung z. B., sogar überlegen. Nur der im Lauf der letzten Jahre erfolgte enorme Preissturz des Naturkautschuks von einigen Mark auf 50 Pfennige pro Kilogramm verhindert das Aufkommen des deutschen Kunstkautschuks. Die Pflanze der Tropenzone setzen sich heute gegen den Wettbewerb der Industrie viel wirksamer zur Wehr, als sie das früher gekonnt hätten, und steigern ihren Ertrag an Kautschukmilch durch Zucht und Samenwahl der Heveabäume aufs mehrfache. Daß wir aber grundsätzlich im Lande guten und ziemlich billigen Kautschuk

machen können, bleibt äußerst wertvoll, wenn wir an die furchtbare Abschmürung vom Rohstoffmarkt denken, die wir während der Kriegszeit erleben mußten.

Das gleiche gilt für die Gewinnung von Petroleum und Benzin in Deutschland. Wir mußten bisher jährlich für 400 Millionen Mark Erdölprodukte, vor allem Benzin, einführen. Eines der ganz wenigen glückverheißenden Ereignisse der letzten Jahre ist die Erschließung wirklich ergiebiger deutscher Erdölquellen, die in wachsendem Ausbau begriffen sind. Auch das Erdöl enthält kettenförmig gebaute Stoffe und zwar die einfachsten Kohlenwasserstoffe mit Ketten aus 5—30 Kohlenstoffatomen. Wir nennen sie Kohlenwasserstoffe der Fettreihe, weil ähnliche Kohlenstoffketten auch in den Fetten vorkommen. Es ist heute fast sicher, daß die Petroleumlager aus Anhäufungen fettreicher Algen früherer Erdperioden durch Veränderung unter Luftausschluß entstanden sind. Das Erdöl wird durch Destillation in Produkte verschiedener Flüchtigkeit und Kettenlänge zerlegt, vom niedrigsiedenden Benzin mit 6—7 Kohlenstoffatomen über das Leuchtpetroleum zu den hochsiedenden Anteilen. Diese enthalten beim russischen Petroleum die wertvollsten, hitzebeständigen Schmieröle, beim amerikanischen und deutschen Petroleum Paraffinöl, Vaseline und festes Paraffin. Der Grund für diese Verschiedenheit ist strukturchemischer Art und mittels strukturchemischer Überlegungen ist jetzt auch die Synthese von Schmierölen erfolgreich in Angriff genommen. Auch die Umformung der Paraffinöle in Fettsäuren, hochmolekulare Alkohole und Wachse hat technische Bedeutung.

Das Hauptgewicht liegt aber auf dem praktisch für den Automobilmotor so wichtigen Benzin. Die Erdöle enthalten davon 5—20%. Auch die Qualität der Benzine ist, wie man heute weiß, strukturchemisch bedingt. Benzine, die das normale Oktan, den Kohlenwasserstoff mit der geraden Kette von acht Kohlenstoffatomen enthalten, zeigen im Motor die unangenehme Eigenschaft des Klopfens. Ein Isooktan dagegen mit dreifach verzweigter Kohlenstoffkette zeigt diesen Übelstand nicht und kann sogar als Antiklopfmittel verwendet werden, ähnlich wie Benzol. Wenn man Erdöl auf 500° erhitzt, dann wird es verkrackt, d. h. die längeren Kohlenstoffketten zerreißen durch die lebhaftere Wärmebewegung der Moleküle zu kleinen Bruchstücken. So kann man 50—60%

des Erdöls in Benzin überführen. Verkrackt man nach dem Verfahren der I.G.-Farbenindustrie schonender bei  $420-450^{\circ}$  und unter hohem Wasserstoffdruck in Anwesenheit schwefelhaltiger Katalysatoren, dann steigt die Benzinausbeute gegen 90%, die restlichen 10—15% lassen sich noch als Kraftgase verwerten. Das Thüringer Erdöl von Volkenroda, das dort sehr nahe unter den tiefsten Kalistollen liegt und deshalb sehr billig zu erbohren ist, wird jetzt in den nahegelegenen Leunawerken fast restlos in Benzin verwandelt. Grundsätzlich kann man dasselbe Benzingemisch auch erhalten, wenn man von Braunkohlenteer, Steinkohlenteer, Braunkohle oder Steinkohle ausgeht. Im nächsten Jahre kann vielleicht ein Viertel unseres Benzinbedarfs im Lande gedeckt werden. Die Verwendung der Kohle selbst zur Herstellung von Benzin oder Heizöl, die sogenannte Kohleverflüssigung von Bergius, ist unter ungeheuren Geldopfern von der I.G.-Farbenindustrie schon sehr weit entwickelt worden, aber unter den heutigen schlechten Bedingungen noch nicht wirtschaftlich. Doch wird sie wohl z. B. für England, dessen Flotte auf Ölheizung gestellt ist, militärische Bedeutung erlangen.

Die Verkrackung von Erdöl zu Benzin ist ein theoretisch sehr bemerkenswerter Vorgang. Wir können uns das Zerreißen der langen Kohlenstoffketten hypothetisch so vorstellen, daß zunächst unbeständige Bruchstücke mit weniger Kohlenstoffatomen entstehen, die an den früheren Verkettungsstellen freie Kohlenstoffvalenzen aufweisen. Solche labile Moleküle, die freie Valenzen enthalten, nennen wir „freie Radikale“. So kehren wir schließlich wieder zu den Radikalen von Liebig und Wöhler zurück. Seit 1900 kennt man wirklich bestehende freie Radikale, in denen ein Atom mit abnormer Valenzzahl wirkt, z. B. solche mit dreiwertigem Kohlenstoff, mit zwei- und vierwertigem Stickstoff, mit einwertigem Sauerstoff. Anfangs schienen diese sehr unbeständigen, komplizierten, mit zahlreichen Benzolringen beschwerten Radikale mehr theoretisch interessante Laboratoriumsprodukte einer hochgezüchteten Experimentierkunst zu sein. Neuerdings gewinnen aber die einfachsten Radikale als mögliche Zwischenprodukte bei Reaktionen und besonders bei der Aufklärung der Crackverfahren und der Verbrennungsvorgänge im Explosionsmotor auch praktische Bedeutung.

Vom einfachsten Kohlenwasserstoff, dem Methan  $\text{CH}_4$  ausgehend, kann man durch schrittweisen Entzug der vier Wasserstoffatome wasserstoffärmere Radikale ableiten. Die vorübergehende Existenzfähigkeit des freien Radikals Methynl  $\text{CH}_3$  ist sichergestellt. Das freie Radikal  $\text{CH}$  spielt vielleicht bei der wichtigen Verkrackung von Erdöl zu Benzol eine Rolle.

In geladenem Zustand, als Gasionen, kann man die genannten Radikale mittels der zugehörigen Massen photographisch nachweisen, wenn man hochverdünntes Methan in eine Kanalstrahlentröhre einbringt. Auf gleiche Weise läßt sich aus dem Benzolmolekül  $\text{C}_6\text{H}_6$  Wasserstoff abspalten, wobei alle Ionen von  $\text{C}_6\text{H}_5$  bis herunter zum wasserstofffreien Kohlenstoff-Sechsring auftreten. Die gefürchtete Nebenreaktion der Krackprozesse ist die Bildung von elementarem Kohlenstoff in Form von Ruß. Es ist wahrscheinlich, daß die obigen Radikale hierbei auch eine Rolle spielen. Im Raumgitter des Rußes bestehen wie in dem des Graphits lauter parallele Ebenen, die bienenwabenartig aus Kohlenstoff-Sechsringen zusammengesetzt sind. Ruß und Graphit sind Abkömmlinge des Benzolrings.

Sie ersehen aus unseren Betrachtungen die vielfache Bestätigung der bekannten Tatsache, daß abstrakte, ausschließlich zu theoretischen Zwecken angestellte Überlegungen auch den Entwicklungsgang der Technik entscheidend beeinflussen können. Am tiefsten schürft nie, wer Gewinn sucht, sondern wer aus lebendigem Forschungsdrang seine ganze Persönlichkeit einsetzt. Möge es jedem von Ihnen, meine jungen Freunde, die Sie an unsere Hochschule kommen, vergönnt sein, wirklich wissenschaftliche Forschung zu erleben oder mindestens nachzufühlen. Eignen Sie sich nicht totes Wissen an, sondern suchen Sie die lebendige Berührung mit dem Wesen, den Problemen, den Menschen Ihres Faches, damit auch Ihr Wissen lebendig, d. h. produktiv werde.

Sehen Sie auch zu, wie Ihr Fach und Sie selber zum praktischen Leben stehen. Unsere Zeit braucht vielseitige, raschentschlossene und organisatorisch tüchtige Menschen, die fähig und willens sind überall anzupacken. Ich begrüße und anerkenne aufwärmste den freiwilligen Arbeitsdienst der Studenten. Kein Diplom garantiert Ihnen in unserer schweren Zeit die ausschließliche

Verwendung im Bereiche Ihrer fachlichen Ausbildung. Was aber der deutsche Akademiker von seiner Hochschule außer den uns teuren Idealen noch mitnehmen und wodurch er sich überall bewähren kann, das ist die Erziehung zum selbständigen, kritischen Denken, die Gründlichkeit und Wahrheitsliebe der Forschung, die besonnene Festigkeit des Mannes, der gelernt hat auch schwierige Aufgaben zu meistern.

Wir älteren Mitglieder der alma mater haben das Vertrauen zu unserer von Tatkraft und Vaterlandsiebe erfüllten akademischen Jugend, daß sie in diesem Sinne ihren Mann stellen wird, und hoffen, daß sie es auch trotz der uns umdräuenden Gefahren verstehen wird, das deutsche Land und die deutsche Seele gegen die von Westen und Osten heranrollenden Wogen zu halten.