

## JOHANNES THIELE

(1865–1918).

Einen Menschen für die Erinnerung festzuhalten, dessen Leben man lange Jahre als viel Jüngerer begleitet hat, ist nicht leicht; erst allmählich verwischt sich der Unterschied der Jahre, und vieles wird jetzt erst dem Rückblickenden verständlich. Es ist deshalb tief zu bedauern, daß nicht, wie es ursprünglich geplant war, Dr. Rudolf Tambach, der vertraute Jugendfreund, das Bild der Persönlichkeit noch gezeichnet hat: Schweres persönliches Leid durch den Krieg hatte seine Kraft aber vorher gebrochen, so daß auch Vorarbeiten für diesen seinen Lieblingswunsch sich nicht vorgefunden haben. So bilden die pietätvoll von ihm aufbewahrten Briefe — leider immer weniger ergiebig, je mehr räumliche Nähe den Freunden ein öfteres Begegnen ermöglichte —, freundliche Mitteilungen der Angehörigen Thieles<sup>1)</sup> und die eigene Erinnerung, ergänzt an der von Schülern und den wenigen noch lebenden Freunden, die Quellen, aus denen geschöpft werden konnte.

### Jugend und Entwicklungsjahre.

Johannes Thiele, Hans hieß er in der Familie, wurde am 13. Mai 1865 in Ratibor in Oberschlesien geboren. Die Familie stammte ursprünglich aus Teutschenthal bei Halle; erst im 18. Jahrhundert kam sie nach Halle, wo auch der Vater von Hans, Friedrich August, im Jahre 1821 geboren ist. Wir finden ihn später als Inhaber einer Verlags- und Sortiments-Buchhandlung in Ratibor; er galt als wohlhabend, bekleidete zahlreiche Ehrenämter und war in der Bürgerschaft und der Loge sehr angesehen. Der frühere Acht- und vierziger hatte sich später bekehrt, und die hohe Vaterlandsliebe und den zu Opfern für König und Vaterland bereiten Sinn hat der Sohn aus dem Vaterhause mitbekommen. Die Mutter, Marie Elfriede, aus dem Brieger Kaufmannshause Koppe, war eine hochbegabte Frau und besaß eine für die damalige Zeit ungewöhnliche Bildung; dabei war sie eine selbstlose, gütige und fromme Natur; in dem außerordentlich pünktlichen und auf breiter Grundlage wohlorganisierten Haushalt sahen die Kinder täglich Arme gespeist, und unbemittelte Schüler kamen jahrelang zum Familientisch.

<sup>1)</sup> Zu besonderem Dank bin ich den beiden Schwestern Thieles, Fr. Direktor Martha Gaebel und Fr. Marie Thiele, und einem nahen Verwandten, Hr. Dr. Willi Schultze in Halle, verpflichtet.

F. Straus.



J. Piell.

Hans war das zweite unter sechs Geschwistern; er blieb seine ganze Jugend hindurch körperlich zart und schwächlich und war, ohne eigentlich krank zu sein, häufigen Ohnmachten unterworfen, deren letzte ihn noch als Privatdozent auf dem Dach des Mailänder Doms befallen hat. Geistig ein sehr früh entwickeltes Kind, denn der Vierjährige buchstabiert sich ohne Anleitung aus der Zeitung die Anfänge der Lesekunst zusammen, und es soll später für die Besucher des väterlichen Ladens ein vertrautes Bild gewesen sein, wie der kleine Kerl lesend auf einer hohen Leiter vor den Regalen mit den ihn gerade interessierenden Büchern hockte. Den ersten systematischen Unterricht vermittelte dann der vortreffliche Kindergarten der „Tante Fülle“, der aber, über seinen Namen hinausgehend, die in Ratibor fehlende Vorschule ersetzte und bis zum Gymnasium vorbereitete, in das er Ostern 1874 aufgenommen werden konnte.

Der Sechsjährige hatte bereits die Mutter verlieren müssen, und als auch deren Schwester, die ihren Platz eingenommen hatte, nach einem Jahre starb, wurde der Vater ein stiller, wortkarger und einsamer Mann, der die Kinder meist sich selbst überließ. Eine Hausdame hatte nicht die Gabe, ihre Herzen zu gewinnen und Mutterstelle zu vertreten, und so ist weiblicher Einfluß für seine Entwicklung fast ganz ausgeschaltet gewesen. Hans suchte und fand später einigen Ersatz für dieses Versagen des Elternhauses in der Familie des Oberamtmanns Hilveti, dessen Sohn, der spätere Forstmeister Alexander Hilveti, der unzertrennliche Freund der Knabenjahre wurde und der Freund fürs Leben geblieben ist.

Durch dieses starke Zurücktreten bewußter erzieherischer Beeinflussung empfängt der sehr selbständig veranlagte Knabe als Entschädigung aber eine seltene Freiheit für seine Entwicklung, und sie erhält ihm eine wundervolle, unverbildete Naturhaftigkeit, die der vielleicht charakterischste Zug auch im Wesen des Mannes geblieben ist. Immer ist bei ihm der Weg von den seelischen Hintergründen zu Handlungen und Äußerungen kurz, fast primitiv, immer geht er gerade auf sein Ziel los, und man irrt stets, wenn man komplizierte Erwägungen oder Umwege bei ihm vermutet. Daneben entwickelt sich ein energischer Wille, der auch die körperliche Schwäche mißachten lernt — er wurde bald ein leidenschaftlicher Schwimmer und Taucher —, und der ihm im Bunde mit den geistigen Gaben unter den Kameraden meist die führende Rolle zuweist. Er blieb aber, wenn man ihn richtig anfaßte, stets lenksam und zeigte, wohl ein Erbteil der Mutter, ein überaus weiches und zartes Empfinden. So zeichnet sich schon in der Jugend diese eigentümliche Mischung von Krafterfüllung und tiefem Gemüt ab, die sich dann auf der Höhe der Entwicklung in der Persönlichkeit so reizvoll auswirkte, so oft aber auch verkannt wurde; denn wie bei allen innerlich vornehmen Naturen, hat sich sein Gemüt kaum je in Worten offenbart.

Hans war sehr begabt, und die Anforderungen, die das Gymnasium an ihn stellte, waren im Grunde eine Spielerei für ihn; ein sogenannter guter Schüler ist er aber, wenigstens in den Unterklassen, nie gewesen; er war dazu viel zu früh einseitig interessiert. Trockener Schulkrum und trockene Schulmeister waren ihm verhaßt, und er pflegte für eine Reihe von Fächern erst von Weihnachten ab und gerade nur soviel zu arbeiten, daß es für die Versetzung reichte. Dafür verbrachte er seine ganze freie Zeit, wenn es das Wetter irgend gestattete, in der freien Natur, im Schwimmbad oder auf langen Spaziergängen, wo er Pflanzen und Tiere sammelte. Einmal in Ober-

tertia, ist er auch wirklich sitzen geblieben, aber — absichtlich; da machten drei Freunde gegen den wegen seiner Pedanterie besonders unbeliebten Lehrer des Französischen ein Komplott, da die Sage ging, er erhielte bei einer glatten Versetzung der Klasse eine Geldprämie; es ist derselbe Lehrer, von dem er oft lachend den entrüsteten Ausspruch: „Mit Deiner Chemie wirst Du mal keinen Hund vom Ofen locken, wenn Du nicht französisch kannst“ zitiert hat. Ein wirkliches inneres Interesse, auch die größte Begabung, zeigte Hans für Mathematik und Naturwissenschaften. Hier fand er in dem von ihm hoch verehrten Professor Reimann einen Schulmann, wie er sein soll, der, fast mehr Gelehrter, den begabten Jungen auch außerhalb der Schule zu fördern suchte, ihn z. B. an den Beobachtungen für die meteorologische Station in Ratibor teilnehmen ließ, so daß Hans ihn schließlich hier gelegentlich selbständig vertreten konnte. Als während des Abituriums eine der erwähnten Ohnmachten gerade die Vollendung der mathematischen Arbeit verhinderte, erhielt er trotzdem sein „Recht gut“, denn „Thiele hat noch nie eine Aufgabe falsch gelöst“. Diese Schulerfahrungen haben stark in ihm fortgewirkt und den Grund für seine hohe Auffassung von dem Beruf des Lehrers gelegt; er pflegte später zu sagen, daß eine gute Vorbildung zwar unbedingt notwendig, aber weniger von Bedeutung sei, als die pädagogischen Eigenschaften. „Fehlen diese dem jungen Mann, so darf er nicht auf die Menschheit losgelassen werden.“

Seine wirkliche Liebe gehörte aber von frühester Jugend der Chemie, für deren praktische Pflege er sich zuhause einrichten mußte. Retorten und Reagensgläser waren das Beliebteste auf den Geschenktischen, selbst das Erteilen von Nachhilfestunden rang er seiner Freiheitsliebe ab, um seine Mittel für Apparate zu vergrößern. Die Chemikalien verschaffte ihm seine Freundschaft mit dem Provisor der benachbarten Apotheke, der, wenn ein gemeinsamer Spaziergang die beiden am Gefängnis vorbeiführte, gelegentlich doch ängstlich mahnt: „Hans, wenn Du nicht vorsichtig bist, komme ich da hinein.“ Und der kleine Pädagoge läßt dann die jüngste Schwester an der Ammoniak-Flasche riechen und gibt ihr Alaun zu kosten, um ihre Neugierde von seinen chemischen Schätzen sicher abzuschrecken. In der Familie sind naturwissenschaftliche Neigungen nirgends sonst hervorgetreten; man freute sich aber über seine Experimentierkünste und ließ sich in dem Wohlwollen auch durch die gelegentlichen unangenehmen Folgen nicht beirren, die der Chemie nun einmal anhaften, wenn sie am unrechten Ort ausgeübt wird. Die Chemie füllte schließlich das ganze Denken des Knaben in einer Weise aus, daß das immerwährende Erzählen von seinen Versuchen den Geschwistern oft lästig wird; dann flüchtet er wohl zu der alten polnischen Köchin des Hauses, deren Bewunderung für ihn sie im Zuhören nie erlahmen läßt.

Trotzdem siegt bei der Berufswahl zunächst der Einfluß seiner Lehrer, und als er im Herbst 1883 die Universität Breslau bezog, hatte er sich für die Laufbahn des Oberlehrers mit Mathematik als Hauptfach entschieden. Um diese Zeit war das väterliche Geschäft zusammengebrochen und Hans für die Fortsetzung seiner Studien auf die Hilfe von Verwandten angewiesen. Deshalb siedelte er nach zwei Semestern nach Halle über, wo er eine Stütze in der weit verzweigten Familie fand, die den schwächtigen Studenten mit rührender verwandtschaftlicher Liebe aufnahm. Hier findet er dann auch bald zur Chemie zurück. Aber Volhard verweigert ihm den Arbeitsplatz, da er noch keine Vorlesung gehört hatte; in Wirklichkeit sah er diese Um-

stellung von Mathematik auf Chemie als Hauptfach überhaupt nicht gerne. Der junge Studiosus verlangt aber, geprüft zu werden, und erringt einen vollständigen Sieg. Volhard hat bei seinem 70. Geburtstag auf diese erste Begegnung mit den Worten angespielt: „Thiele ist also der Stein, der von den Bauleuten verworfen und zum Eckstein geworden ist.“ Nun stürzt er sich mit Leidenschaft in seine geliebte Chemie. Erinnerungen aus jener Zeit schildern ihn liebenswürdig und bescheiden, fröhlich, so daß er mit seinen Erzählungen oft eine ganze Tafelrunde zu Lachsalven hinreißen konnte, vorbildlich fleißig, aber frei von jeder Streberei, die er haßte.

Da Thiele, um als mittelloser Student vom Kolleg befreit zu werden, sich semesterlichen Prüfungen zu unterziehen hatte, behält ihn Volhard im Auge, und der günstige Eindruck befestigt sich derart, daß er ihn nach drei Semestern zum Vorlesungs-Assistenten macht. Als Vorlesungs-Assistent hat der junge Studiosus auch seinen Einzug in das chemische Schrifttum gehalten und einige Erfahrungen aus seiner Tätigkeit veröffentlicht. Thiele hat seinen Lehrer Volhard nicht nur verehrt; das Verhältnis zwischen den beiden Männern wurde das des Sohnes zum gütigen Vater, und an Volhards Bahre ist Thiele nicht imstande zu sprechen, „weil er der Trauerversammlung nicht das Schauspiel bieten wollte, daß er während des Redens in Tränen ausbräche.“

So wird ihm Halle in der Person Volhards und in der Familie des Fabrikbesitzers August Schultze, des Mannes seiner Kusine Johanna, eine zweite Heimat. Alljährlich hat er hier die Tage um die Jahreswende wieder verbracht, während die Weihnachtstage stets der Familie seiner ältesten Schwester Martha in Greifswald gehörten, mit deren Mann, dem Oberlycealdirektor Gaebel, ihn aufrichtige Freundschaft verband. Echte Dankbarkeit gegen alle, von denen er sich gefördert fühlte, und eine seltene Treue gegen seine Freunde, die vielleicht am schönsten in dem Verhältnis zu Rudolf Tambach zum Ausdruck kommt, lagen tief in seinem Wesen verankert.

Wir müssen zu der Entwicklung des jungen Chemikers zurück. Unter Volhards Anleitung entsteht eine Dissertation: „Analytische Beiträge zur Kenntnis von Antimon und Arsen“, deren Widmungsblatt bezeichnenderweise Volhards Namen trägt. Es ist eine rein kritisch eingestellte Untersuchung über vorgeschlagene Bestimmungsmethoden der beiden Elemente, die einen sehr gründlichen und ungewöhnlich reifen Eindruck macht, und die in der ursprünglichen kurzen und klaren Darstellung fast unverändert in den Annalen Aufnahme finden konnte; in dem Fehlen von Volhards Namen dürfen wir wohl mit Recht die Anerkennung für die selbständige Arbeit des Verfassers sehen.

Ehe aber, im Februar 1890, *eximia cum laude*, das Examen abgelegt werden kann, bringt das Dienstjahr bei dem Füs.-Regt. Nr. 36 Graf Blumenthal in Halle eine ihm höchst unwillkommene Unterbrechung. Wie er alles, was er tun mußte, ganz tat, ist er aber rasch ein begeisterter Soldat geworden und auch stets geblieben. Später trat er zum 1. Bayr. Infanterie-Regiment über, bei dem er auch Reserveoffizier wurde; der dicke Leutnant und Kompagnieführer genoß als „Kamerad Thiele“ sogar bei seinen bayrischen Soldaten eine gewisse Popularität.

Es ist ihm wesentlichem dem Einfluß seines klugen und weitblickenden Veters August Schultze zu danken, daß Thiele die Lehrer-Laufbahn ganz fallen ließ und sich der reinen Chemie und schließlich, für seine Verhältnisse

immerhin ein gewagter Entschluß, der wissenschaftlichen Forschung zuwandte. Volhard hatte seinem Schüler ein Thema aus dem ihm nahe liegenden Gebiet der gebromten Fettsäuren vorgeschlagen, das aber Thiele, der rasche und eindeutige Resultate wollte, wenig zusagte. Durch Literaturstudien wurde er auf das „Nitroso-guanidin“ Jousseleins aufmerksam, und so ertappt ihn Volhard eines Tages mit einer Schale voll schöner Krystalle dieses Körpers und erhält in aller Geschwindigkeit ein ganzes Programm entwickelt, was sich damit alles machen lassen müsse. „Aber dieses Thema ist ja viel schöner, behalten Sie das bei“, war die großzügige Antwort. Mit dieser Arbeit „Über Nitro- und Amino-guanidin“ hat sich Thiele im Mai 1892 habilitiert. Volhard nennt sie in seinem Referat unter besonderer Hervorhebung der experimentellen Schwierigkeiten „eine hervorragende wissenschaftliche Leistung“ und schließt seine Empfehlung der Persönlichkeit mit dem Hinweis auf die Begabung, den Pflichteifer und die Freudigkeit zum Lehren, „welche die für unseren Beruf unerläßliche Opferwilligkeit verleiht und das Vertrauen der Schüler gewinnt.“ Der Bericht der Fakultät bezeichnet den Kandidaten als „zu ungewöhnlichen Erwartungen berechtigt“. Die Probevorlesung handelte über Alkaloide, die Antrittsvorlesung über das periodische System der Elemente. In den wenigen Semestern, die er noch der Universität Halle angehörte, las Thiele über analytische Chemie und über ausgewählte Kapitel und synthetische Methoden der organischen Chemie.

Wir können gut verstehen, daß diese Erstlingsarbeit über Guanidin-Derivate, der rasch einige ergänzende Mitteilungen folgten, auch außerhalb Halles bald auf den jungen Forscher aufmerksam werden ließ. Ihre Klarheit und Gründlichkeit, die Überfülle der Tatsachen, die durchsichtigen Wege, auf welchen damals so interessierende Verbindungen, wie Hydrazin, Stickstoffwasserstoffsäure u. a. zugänglich wurden, nicht zuletzt das feine und überlegene, echt chemische Können, mit dem die zahlreichen experimentellen Schwierigkeiten immer wieder gemeistert werden, bestechen auch heute noch. Thiele hat sie noch im gleichen Jahre auf der Naturforscher-Versammlung in Halle vorgetragen und durch die Frische seines Auftretens weiter für sich eingenommen. Die Badische hatte bereits sein Verfahren für die Hydrazin-Darstellung erworben<sup>2)</sup>. Adolf Brunck, der ihn damals persönlich empfing, fand großes Gefallen an ihm, und er sondierte wohl wegen eines Übertritts in die Technik; daß Thiele ihn in seiner materiellen Lage ablehnte, zeigt, wie stark in ihm schon die Leidenschaft des Forschens, aber auch das Vertrauen zum eigenen Können gewesen sein muß. Nie hat ihn aber Geld glücklicher gemacht, als die für seine Verhältnisse unerhörte Summe von 3000 Mark, die er empfing. „Euer Hans, Großkapitalist“ unterschreibt er die Meldung nach Hause. Auch das preußische Kriegsministerium interessierte sich für die dargestellten explosiven Verbindungen, und eine Karte Althoffs ersucht um seinen Besuch in Berlin. Der in Universitätsdingen wenig Erfahrene witterte einen Patentanwalt, und es ist nur einem Zufall zu verdanken, daß die urwüchsige Antwort: „Von Halle nach Berlin ist es so weit, wie von Berlin nach Halle, kommen Sie zu mir, wenn Sie etwas wissen wollen“ nicht in die Hände des Allgewaltigen gelangte; sie hätte ihn wahrscheinlich höchlichst amüsiert. Wichtiger war, daß eines Tages angemeldet in Thieles Vorlesung der berühmte Züricher Schulrat Kappeler

<sup>2)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. Nr. 59241; Friedländer, III/16.

saß, der auf der Suche nach einem Nachfolger für Arthur Hantzsch war und ihm nach dem empfangenen Eindruck sehr günstige Aussichten eröffnete. Den Ruf nach Zürich hat dann doch Eugen Bamberger erhalten. Adolf v. Baeyer aber berief den jungen Hallenser Privatdozenten auf das damit frei gewordene Münchner Extraordinariat für organische Chemie.

### München.

Die Übernahme der Münchner Professur, die bereits zum S.-S. 1893 erfolgte, bedeutete für den 28jährigen einen großen Schritt. Sie entthronte ihn mit einem Schlage aller materiellen Sorgen, verpflanzte ihn in die große Tradition des Münchner Instituts und brachte ihn in die unmittelbare Berührung mit der überragenden Persönlichkeit Adolf v. Baeyers. Ob der Sprung in die volle Selbständigkeit, wie sie der Ruf nach Zürich gebracht hätte, die Entwicklung seines Schaffens günstiger beeinflußt hätte? Er hat in seiner Sachlichkeit das stets verneint, und er hatte wohl recht. So blieb er aller Verwaltungssorgen ledig, fast unbeschwert durch Examenspflichten — erst viel später hat ihm Baeyer einen Teil seiner eigenen Verpflichtungen abgetreten —, in der Ausgestaltung des Unterrichts und in seiner wissenschaftlichen Arbeit aber völlig frei und innerlich und äußerlich gefördert, wo es möglich war. Denn auch ein vorzügliches Material an Mitarbeitern, das sich in München damals vornehmlich zur organischen Chemie drängte, stand ihm zur Auswahl fast unbeschränkt zur Verfügung, da Baeyer das Arbeiten mit Doktoranden immer mehr aufgab und sich mit der Hilfe seines getreuen Villiger begnügte.

Das Münchner Institut nahm sogar damals hier eine Art Sonderstellung ein, weil die Übergangs-Examina vor dem Beginn der organischen Ausbildung und vor der Doktor-Arbeit, die es als einziges schon eingeführt hatte, zweifellos eine Art Auslese züchteten. Für einen Auswärtigen gar war der Versuch, unmittelbar in die organische Abteilung aufgenommen zu werden, ein Wagnis, zu dessen Übernahme schon einiges Zutrauen zum eigenen Können gehörte. Denn es bestand der Ehrgeiz, solchen „Outsidern“ durch einen Durchfall klar zu machen, daß München etwas besonderes sei, und so endeten solche Versuche nur zu häufig mit einer freundlichen Empfehlung zum erneuten Untertauchen in die anorganische Chemie, aus der es vor 1—2 Semestern kein Emporkommen zu geben pflegte. Als gefürchteter Cerberus vor seiner organischen Abteilung wachte hier Thiele, der diesmal anorganisch und analytisch zu prüfen pflegte, auf diesem Gebiet recht unangenehme Kenntnisse mitbrachte und sehr hohe Anforderungen nicht nur an Wissen, sondern vor allem an Auffassungsgabe und Verständnis stellte.

Noch am gleichen Tage, an dem ihm Baeyer die Säle seiner zukünftigen Abteilung feierlich übergeben hatte, hat er mit dem ihm eigenen Temperament den Unterricht in der Weise persönlich an sich gerissen, wie er ihn dann die ganzen Münchner Jahre hindurch auszuüben pflegte: er erschien — es geschah mindestens einmal, häufig aber öfter am Tage — bei jedem einzelnen Praktikanten, auch dem Anfänger, und prüfte über das, was der gerade unter den Händen hatte. Dieses Examinieren hatte aber seine ganz besondere Note. Vor jeden Handgriff, jede einzelne Operation, jede Beobachtung, wurde ein zähes „Warum“ gepflanzt; wehe, wenn einer nur gedankenlos kochte oder sich gar um die Theorie des Vorgangs nicht gekümmert hatte; und dann ein paar geschickt gestellte Fragen, ein freigebiges Spenden aus

dem eigenen reichen Wissen, und von der isolierten Einzeltatsache spannen sich Fäden nach ganz entfernten Gebieten der organischen Chemie, und sie erschien plötzlich als wohl gefügtes Glied einer vieles umfassenden Kette. Das machte die Berührung mit ihm im Laboratorium für den Praktikanten so ungeheuer anregend, erzog uns aber auch von vornherein dazu, überall, auch bei scheinbar recht heterogenen Dingen, das Gemeinsame herauszuholen und nach Zusammenhängen zu suchen. Es macht recht eigentlich das Wesen seiner Schule aus und das Geheimnis ihrer Erfolge. Wenn heute das auf dieser Grundlage aufgebaute Lehrbuch sich neben das systematische zu setzen beginnt, so ist es letzten Endes ein Ausfluß von Thieles Wirken als Lehrer.

In allen mehr äußerlichen Dingen, die mit dem Unterricht zusammenhängen, lag seiner Natur eine straffe Organisation, und er nahm die Zügel fest in die Hand. Kleinere Reibungen sind dabei gelegentlich nicht ausgeblieben; offen und sachlich begründeten Widerstand hat er aber schließlich geachtet.

Ein kleiner Auftritt aus jener Zeit, in dem der damalige Privatdozent Willstätter die Rolle des Gegenspielers hatte, scheint mir wert, in diesem Zusammenhange angeführt zu werden: Nach den Polizei-Vorschriften mußte ein belegter Verbrennungsofen spätestens um 10 Uhr in Betrieb sein; um diese Zeit pflegte aber der Willstättersche Ofen schon wieder erkaltet zu sein und die zweite Verbrennung zu erwarten, und so verhängte der Assistent nach dem Buchstaben des Gesetzes die Strafe. Thiele war merkwürdigerweise gegen die Beschwerde unzugänglich. „Erst kommt der Student, dann noch einmal der Student und dann erst der Privatdozent.“ Es trug ihm allerdings die schlagfertige Entgegnung ein: „Man merkt, daß Sie nicht lange Privatdozent waren.“

Mit diesem Dienst am Studenten, der hier vielleicht etwas übertrieben zum Ausdruck kam, ist es Thiele aber bitter ernst gewesen; unermüdlich stand er uns zur Verfügung, verschwenderisch hat er uns seine Zeit geopfert; das Lehren war ihm nie harte Pflicht, sondern inneres Bedürfnis. So hat er sich in den neuen Verhältnissen nicht durch Nachgiebigkeit oder ein vorsichtiges Einfühlen, sondern durch offenen Einsatz einer schon stark ausgeprägten Persönlichkeit rasch durchgesetzt. Dabei haben ihn körperliche Vorzüge nicht sonderlich unterstützt; er war eher klein, von gedrungenem Körperbau, zeigte bald Neigung zur Körperfülle und hielt wenig auf äußere Eleganz.

Die Münchner Jahre verteilen sich auf zwei Arbeitsgebiete, die zeitlich und nach Inhalt klar geschieden sind. Zunächst wurden die Fäden weiter gesponnen, die überreich von der Arbeit über Guanidin-Abkömmlinge ausliefen und auf die selbst wir daher jetzt nochmals zurückkommen müssen.

#### Die Arbeiten über Nitramine und Hydrazin-Abkömmlinge der Kohlensäure.

Wir besitzen aus neuer Zeit über sie ein Werturteil aus berufenstem Munde: Heinrich Wieland hat seine Monographie über Hydrazine den Meistern der Hydrazin-Forschung, E. Fischer, Curtius und Thiele gewidmet. Die Arbeiten fallen in die Jahre bis 1899, und wir zählen auch unter Ausschluß der vorläufigen Mitteilungen rund 30 Veröffentlichungen über dieses Gebiet. Da ihre wichtigsten Feststellungen in der erwähnten Wielandschen Monographie ausführlich dargestellt und dem Rahmen der Hydrazin-Chemie eingegliedert sind, auch die Lehrbücher an den Ergebnissen nicht vorübergehen können, wird es genügen, hier nur gleichsam mit Stichworten an ihre Erfolge zu erinnern. Das „Nitroso-guanidin“ Jousseins war

ein überaus glücklicher Griff; das erste, kurz gesteckte Ziel wurde schnell erreicht, der Nitrosokörper als Nitro-guanidin erkannt, und nachdem das knifflische Problem seiner glatten Reduktion und die Isolierung der Amino-guanidin-Salze überaus reizvoll gemeistert ist, lag der Weg zum Hydrazin offen. Der neuartige Hydrazin-Abkömmling ist auch sonst unerwartet wandlungsfähig. Über das Carbamid-imid-azid, das aus ihm mit salpetriger Säure entsteht, geht der Weg entweder zur Stickstoffwasserstoffsäure oder zum Amino-tetrazol. Die Acylderivate der Base vermitteln einen ebenso leichten Zugang zu Amino-triazolen, und von beiden heterocyclischen Aminen aus, deren Ringsystem schon bekannt war, wird wieder vor allem die Chemie ihrer Azoverbindungen, Hydrazine und Diazoverbindungen bearbeitet, die höchst eigenartige Abweichungen von der Norm der Benzol-Derivate zeigen. Mit dem Azido-tetrazol,  $\text{CHN}_7$ , mit fast 90% Stickstoff und dem Azo-tetrazol,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_{10}$ , werden dann hart die Grenzen gestreift, die der Verwendung des Stickstoffs für den Aufbau organischer Moleküle gezogen sind. Das gleiche Carbamid-imid-azid führt, mit Cyankalium umgesetzt, zu den ersten aliphatischen Diazoaminoverbindungen, Abkömmlingen des Triazens<sup>3)</sup> und den ersten Triazan-Abkömmlingen, die den leichten Zerfall der gesättigten Kette dartun; in diesem Gebiet einfachster Stickstoffketten hatte vorher schon die Oxydation des Amino-guanidins an das Diimid, den Azowasserstoff, herangeführt, zu dem Hydrazo- und Azo dicarbonsäure-Derivate den Übergang vermitteln sollten, aber nur seine Unbeständigkeit und die Art seines Zerfalls erweisen.

Soweit hängt alles am Amino-guanidin. Die Nitrierung wird nun auf den Harnstoff und, mit einer glücklichen methodischen Änderung, Einführung von Äthylnitrat für Salpetersäure, auch auf Urethan, Biuret und Dicyandiamid übertragen. Nitro-harnstoff liefert Semicarbazid und Carbamidsäure-azid; dieses Hydrazin, für das schon zwei andere Zugangswege in den Arbeiten vorlagen, erweist, auf breiter Basis untersucht, seine besondere Brauchbarkeit als Reagens auf Carbonyl und besteht die Feuerprobe bei den eben in Gang befindlichen Arbeiten Baeyers auf dem Terpen-Gebiet. Aus Nitro-urethan aber läßt sich das Nitramid, die anorganische Muttersubstanz aller Nitramine, herausspalten, die mit der untersalpetrigen Säure den ersten Isomeriefall rein anorganischer Moleküle verwirklicht. Die Addition von Blausäure an aliphatische Semicarbazone<sup>4)</sup> vermittelt die ersten Hydrazino- und Azidosäuren, und aus ersteren entsteht weiterhin eine Klasse aliphatischer Hydrazo- und Azokörper, die sich von der Isobuttersäure und Propionsäure ableiten, als erste die Azogruppe zwischen aliphatische, wenn auch noch nicht reine Kohlenwasserstoff-Radikale einschließen und durch ihre schwache Färbung und ihre Zerfallsreaktionen das bisher nur an aromatischem Material gewonnene Bild der Azokörper überraschend ergänzen. An diesen letzten Arbeiten war auch Gomberg beteiligt, und seine erste Synthese des Tetraphenyl-methans<sup>5)</sup> ist eine Übertragung hier gewonnener Erfahrungen.

<sup>3)</sup> Diesen Namen hatte Beilstein für die ungesättigte Drei-Stickstoff-Kette vorgeschlagen.

<sup>4)</sup> In Anlehnung an eine von v. Miller und Plöchl, B. 25, 2020 [1892], angegebene Reaktion.

<sup>5)</sup> B. 30, 2047 [1897].

Die ganzen Arbeiten sind durch keine theoretische Zwangsjacke beengt, sind rein getragen von dem Willen, experimentelle Möglichkeiten zu erschöpfen und präparativ in die Chemie des Stickstoffs einzudringen, und in der Unbekümmertheit, mit der das geschieht, in den großen Schwierigkeiten, die zu überwinden waren — man verfolge nur einmal die analytischen Künste — liegt ihr hoher Reiz. Trotz dieser rein systematischen Einstellung haben sich aber bald zwangsweise Berührungspunkte mit den Problemen der Feinstrukturchemie der Stickstoffverbindungen ergeben, die um diese Zeit vor allem durch die Entdeckung der Isodiazoverbindungen und die Isolierung der Isonitroverbindungen aufgerollt wurden. Thiele ist ihnen gegenüber in diesen Arbeiten merkwürdig zurückhaltend, hat jedenfalls nicht, wie z. B. Hantzsch, treibend in die Entwicklung eingegriffen, sondern sich damit begnügt, seine Befunde mit dem jeweiligen Stand der Erkenntnis zu deuten.

So hatte er die Salze des öfters erwähnten Carbamid-imid-azids als Diazosalze  $H_2N.(NH:)C.NH.N:N.X$  aufgefaßt, und diese vermeintlichen aliphatischen Diazosalze sind sicher einer der nach außen wirksamsten Funde in seiner Habilitationsschrift gewesen, wenn sie von ihm auch in keiner Weise besonders hervorgehoben sind. Daß er damals, vor der Zeit der Diazoniumformel, unbekannt mit der leichten Sprengbarkeit des Azidringes, der heute ja überhaupt einer offenen Formel geopfert ist, in seiner sorgfältigen Abwägung aller Argumente schließlich dem Übergang in den Tetrazol-Fünfring die ausschlaggebende Stimme gab und sich daher für seine offene Diazoformel entschied, ist verständlich. Schwerer wird man begreifen, daß er selbst die Formel später nicht wenigstens angezweifelt hat, als er die Bildung anderer Azide aus den zugehörigen Hydrazinen richtig deutete und sogar gelegentlich die Notwendigkeit basischer Eigenschaften für ein Carbamid-imid-azid ausdrücklich voraussieht. So ist eine spätere Richtigstellung erst durch A. Hantzsch<sup>6)</sup> erfolgt, als das stark aus dem Rahmen der Diazochemie fallende Verhalten der Verbindung eine erneute Untersuchung forderte. Thiele mußte damit auch entgehen, daß er mit diesen Umsetzungen charakteristische und verallgemeinerungsfähige Reaktionen der Azide in Händen hatte<sup>7)</sup>.

Dagegen ist er mit dem Nitroso-urethan,  $RO.OC.NH.NO$ , und seinen Salzen, den ersten *i*-Azotaten der Fettreihe, wie er diese Verbindungen später genannt hat, auf dem rechten Wege gewesen. Diese Nitrosoverbindungen primärer Amine sind Zwischenprodukte auf seinem Zugangsweg zu den Hydrazinen, spielen, wie er frühzeitig erkannt hatte<sup>8)</sup>, für das Gelingen der Nitramin-Reduktion durch ihre Unbeständigkeit eine oft verhängnisvolle Rolle und waren mit unglaublicher Kunst in einigen Fällen gefaßt worden; ihr merkwürdiger Zerfall in saurer Lösung hat ihn zudem stark interessiert<sup>9)</sup>. Thiele faßt sie als aliphatische Analoga der nicht lange vorher entdeckten Isodiazoverbindungen auf und bindet die endgültige Formulierung an die

<sup>6)</sup> A. **314**, 339 [1901].

<sup>7)</sup> Auch andere Möglichkeiten, die in dieser Einwirkung der salpetrigen Säure auf Amino-guanidin steckten und durchaus in der Richtung seiner Interessen lagen, sind später erst von anderer Seite gefunden worden. K. A. Hofmann, A. **380**, 131 [1911].

<sup>8)</sup> A. **288**, 267 [1895] und B. **29**, 961 [1896].

<sup>9)</sup> A. **288**, 306 [1895], **302**, 245 [1898] und Adolf Gräter, unveröffentlichte Dissertation, München 1898.

Lösung dieser Streitfrage, die damals die Gemüter zu erregen begann, ohne aber wieder selbst irgendwie Stellung zu nehmen<sup>10)</sup>.

Recht behielt er schließlich mit dem Nitramid, für das er die Formel eines Amids der Salpetersäure und eine tautomere Isonitroform  $\text{NH}:\text{NO}.\text{OH}$ , von der sich die unbeständigen Salze ableiten<sup>11)</sup>, gegen A. Hantzsch zu verteidigen hat, der es als Stereoisomeres der Untersalpetersäure aufgefaßt wissen will und Strukturisomerie für rein anorganische Moleküle damals überhaupt nicht anerkennt. Die ruhig und sachlich geführte Polemik<sup>12)</sup> gibt einen höchst interessanten Einblick in die beiden Temperamente und ihre Einstellung zu theoretischen Problemen, wobei Thiele als der Vorsichtigerere erscheint und viel ängstlicher, den festen Boden des Experiments zu verlassen. Dadurch hat er sich in diesen Fragen nie zu weit vorgewagt, ist eher vielleicht gelegentlich zu langsam mitgegangen. Ganz anders also, wie er sich dem zweiten großen Arbeitsgebiet der Münchener Epoche gegenüber eingestellt hat, das ihn allerdings, wie wir wissen, schon während dieser Jahre stark beschäftigte.

### Die Arbeiten über ungesättigte Verbindungen.

Diese vollkommene Umstellung des Arbeitsgebiets hatte sich fast zwangsläufig aus den lokalen Verhältnissen ergeben. Der junge Extraordinarius mußte über Benzol-Derivate und über Teer-Farbstoffe lesen, für die letztere Aufgabe übrigens vorbereitet durch einen mehrwöchentlichen Aufenthalt in der Versuchsfärberei der Elberfelder Farbwerke, der, über seinen eigentlichen Zweck hinaus, durch die freundschaftlichen Beziehungen bedeutungsvoll geworden ist, die sich mit einer Reihe dort wirkender und fast gleichaltriger Männer, wie Karl Duisberg, Robert E. Schmidt u. a., knüpfen.

Thiele hatte sich demnach vor allem mit der Chemie der aromatischen Verbindungen und ihrem Brennpunkte, der Benzol-Theorie, auseinandersetzen; das hieß aber, bei seiner Art, den Zusammenhängen nachzugehen, sich in die Probleme der Kohlenstoff-Chemie allgemein vertiefen. Dazu kam eine Atmosphäre, die noch von den eben erst zum Abschluß gekommenen gewaltigen Arbeiten Baeyers über das Benzol-Problem nachzitterte, mit ihren überraschenden Wechselbeziehungen zwischen Verbindungen von aromatischem und aliphatisch ungesättigtem Charakter und ihrem letzten Endes theoretisch nicht befriedigenden Ausklang. Thiele hat so häufig Beispiele aus diesen Arbeiten herangezogen, auch ihrer Besprechung in den Vorlesungen einen so breiten Raum eingeräumt, daß daraus schon der tiefe Einfluß, den sie auf ihn ausgeübt haben, gefolgert werden muß, und ich

<sup>10)</sup> Die Nitroso-Formel für das freie Nitroso-urethan, für die er sich vorläufig entschied, ist später überaus wahrscheinlich gemacht und für Lösungen durch ein Gleichgewicht der beiden Formen ersetzt worden; dazu mußte aber erst die Methodik für die Behandlung derartiger Probleme von Grund auf geändert werden (vergl. A. Hantzsch, B. **45**, 3036 [1912]). Seine Formulierung der Salze, ebenfalls als Nitrosamin-Derivate, die der ersten Auffassung der Isodiazotate entsprach, mußte allerdings bald der Azotat-Formel weichen.

<sup>11)</sup> Bei dem glatten Zerfall der so formulierten Salze taucht zum erstenmal die später von ihm vorgeschlagene offene Formel für Stickoxydul auf, wenn er damals auch ihre Verteidigung ablehnt, allerdings auch auf das Unbewiesene der Dreiring-Formel hinweist. A. **296**, 102, Anm. [1897].

<sup>12)</sup> A. Hantzsch: Zur Isomerie der Verbindungen  $\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2$ , A. **292**, 340 [1896]. J. Thiele: Zur Konstitution des Nitramids, A. **296**, 100 [1897].

meine, man darf noch weiter gehen und sagen, daß die für sie so charakteristische, ungewöhnlich enge Verflechtung zwischen Experiment und theoretischer Vorstellung ihn mit seinen nun folgenden Arbeiten recht eigentlich zu ihrem Schüler stempelt. Unter der treibenden Wirkung dieser Kräfte entstand nun in einem Intellekt, der sich nie mit rein rezeptiver Aufnahme begnügte, sondern stets kritisch, aber produktiv gestaltend an die Dinge herantrat, die Theorie der ungesättigten Verbindungen oder, wie sie meist kurz genannt wird, die Theorie der Partialvalenzen, die Thieles Namen am bekanntesten gemacht hat.

Er hat uns selber einen reizvollen Einblick in die geistige Werkstatt hierbei gestattet<sup>13)</sup>, den gelegentliche Äußerungen glücklich ergänzen. A. Naumann hatte im Jahre 1890 die geringe Festigkeit der Äthylen-Bindungen räumlich zu erklären versucht; danach kommt von den vier beteiligten Valenzen jeweils nur die in die Verbindungssachse beider Atome fallende Komponente für ihren Zusammenhalt in Betracht, während die nach dem Parallelogramm der Kräfte sich ergebenden Komponenten senkrecht zu dieser Verbindungslinie in ihrer Wirkung sich aufheben sollen, da sie paarweise an jedem Atom gleich- und entgegengesetzt gerichtet sind. Diese Betrachtung enthält einen physikalischen Fehler, da zwei Kräfte, die von den Atomen ausgehen, sich in ihrer Außenwirkung nicht aufheben können. Es ist nun ein überaus charakteristisches Beispiel für die geschilderte Art seines Denkens, wie Thiele diesen prinzipiellen Fehler erkennt, und wie nun aber die physikalisch berichtigte Naumannsche Überlegung ihn auf das Vorhandensein von Valenzresten, Partialvalenzen, wie er sie später nannte, hinführt, die sich zwar an dem Zusammenhalt der Atome selbst nicht beteiligen, aber nach außen zu wirken vermögen. Damit löst sich ihm gleichzeitig das Rätsel der Additionsfähigkeit, für die er in der üblichen Vorstellung einer Doppelbindung eine Erklärung vermißte, und die er deshalb nie befriedigend empfunden hatte: die Partialvalenzen vermitteln die erste gegenseitige Anziehung der beiden Moleküle. Die allzu mechanische Vorstellung, die sich aus dem Anschluß der Äthylen-Bindung an die Kohlenstoffringe durch die Spannungstheorie ergeben hatte, war auf das glücklichste durchbrochen<sup>14)</sup>.

Daneben bedrängen ihn die Erscheinungen bei mehrfach ungesättigten Verbindungen, wie bei der Piperinsäure und Muconsäure, wo durch Addition von Wasserstoff die beiden Doppelbindungen verschwinden und eine neue in der Mitte entsteht, Dinge, die aus dem stillen Dasein einer vereinzelt beobachtet plötzlich herausgerissen wurden, als Baeyer ihre Bedeutung für die Hydrierung der Benzol-dicarbonensäuren ans Licht zog, und schließlich die Konstitution des Benzols selber. War doch Baeyer in seinen letzten Arbeiten zu einer Wiederaufnahme der Clausschen Formel geführt worden. Dieser stand Thiele stets ablehnend gegenüber, weil die Annahme einer besonderen Bindungsart, die nur in der Dreizahl Bestand haben soll, seinem innersten Wesen widerstrebe. Zwischen „benachbarten Doppelbindungen“, so lautete der von ihm für das System R:R.R:R geprägte Name, müssen irgendwelche Beziehungen bestehen. Der Kurzschluß zwischen diesen beiden Gedankengängen hat sich in einer glücklichen Stunde in der Vor-

<sup>13)</sup> A. **311**, 242 [1900], Über die räumliche Deutung der Partialvalenzen; ferner eine Stelle in der Polemik gegen Erlenmeyer, A. **319**, 133 [1901].

<sup>14)</sup> vergl. Harries, A. **330**, 225 [1904].

lesung vollzogen, als er über die Muconsäure vorgetragen hatte, und weist durch diese typische Art darauf hin, daß in ihm durch lange Gedankenarbeit angehäufte Energien zur Entladung kamen. Die Lösung: Tragen doppelt gebundene Atome Partialvalenzen und sind diese die Ursache der Additionen, so muß bei ihrem Zusammenschluß zu benachbarten Systemen ein Ausgleich der mittleren Partialvalenzen über die einfache Bindung hinweg möglich sein und stattgefunden haben, der die mittleren Kohlenstoffatome ihrer Additionsfähigkeit beraubt. Das benachbarte System ist in ein „konjugiertes“ übergegangen. Additionen an den Enden machen an den mittleren Kohlenstoffatomen Affinitätsbeträge frei, wodurch die ursprüngliche „inaktive Doppelbindung“ wieder Partialvalenzen erhält und in eine gewöhnliche aktive übergeht.

Nun muß in stiller Kammer eine machtvolle geistige Arbeit eingesetzt haben, die das Schrifttum über ungesättigte Verbindungen durchackerte, Anwendbarkeit und Nützlichkeit der Vorstellung prüfte und nach Folgerungen suchte, die dem Experiment Angriffsmöglichkeiten boten. Er muß damals wie in einem Rausch gewesen sein, selbst erstaunt über die Fruchtbarkeit der Ideen. Einige Stellen aus den Briefen an den Freund aus dieser Zeit sind so bezeichnend, daß ihre wörtliche Wiedergabe sich rechtfertigt.

„31. 12. 96. Im übrigen komme ich endlich mit dem experimentellen Beweis meiner Theorien voran, auf der Naturforscher-Versammlung hoffe ich dieselben vorzutragen. Volhard, dem ich sie schon auseinandersetze, ist völlig überzeugt von ihrer Richtigkeit und ist der Meinung, ich hätte die endgültige Lösung der Benzol-Frage gefunden. Doch das ist nur ein Nebenresultat, die Sache umfaßt so ziemlich alles, worüber man sich bisher vergeblich die Köpfe zerbrochen hat, Benzol, Naphthalin, Chinone, Acetessigester, Isomerie der vier Zimtsäuren, Ita- und Aticonsäure usw. Nach Neujahr hoffe ich Phenole zu erhalten, welche nicht ringförmig sind, einen Körper, der ihnen sehr nahe steht, habe ich schon erhalten; nachdem ich zuerst seine Eigenschaften meinem Assistenten prophezeit, stellten wir ihn dar und siehe, er war gut. Volhard hat fast mehr Angst wie ich, daß mir jemand dazwischenkommt. Es wäre auch schlimm, einen so schlaunen Gedanken habe ich jedenfalls in meinem ganzen Leben nicht mehr.“ Und ein halbes Jahr später: „Meine Arbeiten schreiten langsam fort. Ich habe jetzt ein paar hübsche Beweise für meine Ansichten, aber ich möchte gern noch mehr. Ich bin gespannt, was Du zu meinen abenteuerlichen Theorien sagen wirst, welche die gewöhnlichen Ansichten über Valenz und Vierwertigkeit des Kohlenstoffs ganz umwerfen. Aber ich kann damit viel beweisen, und das ist die Hauptsache.“ „Dezember 97. Meine Arbeiten gehen sicher, aber langsam voran; aber es ist doch eine Schinderei, einem bestimmten theoretischen Ziele nachzujagen, während ringsumher schöne Themata liegen bleiben. Aber die Sache wird sich schließlich lohnen.“

Man staunt über diesen Reichtum des auf eine bestimmte Idee Eingestellten, der außerdem noch die Kraft aufbringt, das frühere Arbeitsgebiet in einer Reihe von Arbeiten allmählich ausklingen zu lassen. Gelegentlich tauchte wohl auch wieder die Idee auf, vor die Naturforscher-Versammlung zu treten, „obgleich ich mich ein bißchen fürchte. Es wäre doch sehr böse, wenn ich mich blamierte.“ Aber dieser zähe Kampf gegen das menschlich so verständliche Drängen von innen und außen wird standhaft durchgehalten; er bezeichnet ja letzten Endes Thieles innerste Einstellung zu Theorie und Experiment. Zu Ende kommt er erst im Frühjahr 1899, nachdem ein Jahr vorher dem Freunde die Reduktion des Benzils und der geglückte Nachweis der Addition von Brom in 1.4-Stellung hatte gemeldet werden können. Immer wieder zögert er von neuem, arbeitet um oder hält noch ein paar experimentelle Ergänzungen für nötig; es ist unzweifelhaft der von Ostwald

geprägte klassische Typus des Forschers, der hier zum Ausdruck kommt. Die große, 178 Annalen-Seiten umfassende Arbeit „Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen“ trägt als Einlaufdatum den 7. März 1899. Außer Volhard wußte wohl nur Baeyer wirklich, um was es sich handelte, und es ist sicher, daß der junge Stürmer an seinem kühlen und klaren Denken seine Anschauungen erprobt hat. Wir Mitarbeiter, und damit das übrige Institut, ahnten höchstens, daß hinter den konkreten Dingen, die wir unter den Händen hatten, viel weiter Gehendes stecken müsse. So prägte der Laboratoriumswitz für die Stimmung das Wort von der „Offenbarung Johannes“, die alle mit Spannung erwarteten. Es ist zu ihrer mündlichen Übermittlung aber nicht gekommen, weil der Tod W. von Millers den Ausfall der hierfür bestimmten Sitzung der Münchner Chemischen Gesellschaft bedingte.

Trotz der überaus klaren Disposition der Arbeit wird es nicht leicht sein, die Probleme, die sie mit der geschilderten Grundanschauung in Beziehung bringt, kurz zu umreißen. Wir müssen es aber versuchen, weil fast alle späteren Thieleschen Arbeiten mit ihr durch sehr durchsichtige Zusammenhänge verbunden sind, und vielleicht läßt gerade die Kürze den erstaunlichen Reichtum an Gedanken besonders plastisch hervortreten und hilft so zu ihrer besseren Charakterisierung.

Er war ursprünglich von der Äthylen-Bindung und ihrer Hydrierung ausgegangen; jetzt betrifft die Theorie doppelte Bindungen jeder Art, ohne Rücksicht auf die qualitative Natur der durch sie zusammengehaltenen Atome, die alle Träger von Partialvalenzen sind. Damit rückt das Carbonyl stark in den Vordergrund, und wird das umfangreiche Tatsachenmaterial, das es mitbringt, vor allem auch als Bestandteil des Carboxyls, für die Theorie nutzbar. Spezifische Verwandtschaft zwischen den Elementen kann Additionen erschweren, wie z. B. zwischen Stickstoff und Halogen, oder sie begünstigen, und bestimmt weiterhin zwischen ungleichartigen Addenden die Struktur des Endprodukts. Aus der ganzen Entwicklung der Thieleschen Anschauungen folgt, daß gegenüber der einfachen Doppelbindung die konjugierten Systeme stark in den Vordergrund treten, so sehr, daß er sich gelegentlich gegen den Vorwurf zu verteidigen hatte<sup>15)</sup>, als habe er „seine Hypothese zuerst für die konjugierten Systeme gemacht und sie dann erst auf die einfachen Doppelbindungen übertragen und nicht umgekehrt.“ Neben das klassische System aus zwei Äthylen-Resten  $\text{.CH:CH.CH:CH.}$  tritt das System  $\text{O:C:C:O}$  und treten gemischte Systeme, deren Zusammensetzung ganz beliebig sein kann, von denen aber die aus  $\text{CH:CH}$  und  $\text{C:O}$  in mannigfacher Weise kombinierbaren die zunächst wichtigsten sind. Diese weite Fassung des Begriffs der benachbarten Doppelbindung war in der Erkenntnis originell gewesen und erwies sich überaus fruchtbar. Sie ergab auch die ersten Angriffsmöglichkeiten für das Experiment, die zunächst den Additionsverlauf betreffen.

Solange konjugierte Systeme nur aus einer Art Atomen aufgebaut sind, und solange sie mit gleichartigen Addenden reagieren, wird einzig der Valenz-Ausgleich in ihrem Molekül die Struktur des Additionsprodukts bestimmen. 1.4-Addition wird in diesem Fall daher ein strenges Postulat und muß auch die Vereinigung mit Halogen beherrschen, wie sie bisher bei der Hydrierung

<sup>15)</sup> Erlenmeyer, A. 316, 52 [1901].

in Erscheinung getreten war. Die Hydrierung wiederum wird das System  $O:C:C:O$  ebenfalls an den Enden packen müssen und primär zu  $HOC:COH$  abwandeln, und erst sekundäre Vorgänge führen zu den bekannten Hydrierungsprodukten. Ähnlich bei dem gemischten System  $C:C:C:O$ , für die seine neue Auffassung als einheitlich reagierendes Ganzes von besonderer Bedeutung wird. Indem Wasserstoff, auch aus ungleichartigen Addenden  $HX$ , am Sauerstoff angreift, vermitteln auch hier ungesättigte Enole den Übergang zu dem eigentlichen Additionsprodukt, das den zweiten Addenden nun in der  $\beta$ -Stellung zum Carbonyl zwangsläufig trägt:  $CH:CH.C:O \rightarrow X.CH.CH:C.OH \rightarrow X.CH.CH_2.C:O$ . Ihre Isolierung ist in den Bereich des Experiments gerückt. Rätselhafte Dinge, die scheinbar jeden Zusammenhang entbehrten, erscheinen plötzlich wie selbstverständlich: die Hydrierbarkeit der Äthylen-Bindung bei  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketonen und Säuren, diese „Umkehrung“ in den Eigenschaften der gleichen vereinzelt stehenden ungesättigten Gruppe; die ausschließliche, von seiner Natur ganz unabhängige  $\beta$ -Stellung des Addenden  $X$  im Additionsprodukt; schließlich eine damals von Harries beobachtete und viel bemerkte Erscheinung bei der Hydrierung ungesättigter Ketone, die ein Zusammentreten zweier Moleküle am  $\beta$ -Kohlenstoffatom unter Aufnahme von nur je einem Wasserstoff bedeutete. Immerhin wird diesen gemischten Systemen eine etwas größere Freiheit eingeräumt, da ein vollständiger innerer Ausgleich der von vornherein ungleichen Partialaffinitäten nicht wahrscheinlich ist. Sie gibt Raum für die Äußerung spezifischer Atomverwandtschaft — Brom beansprucht nur die Äthylen-Bindung, die aber, wie daraus ebenfalls verständlich erscheint, es schwerer aufnimmt, als sonst üblich —; sie macht aber auch dem Carbonyl gewisse Konzessionen, das, allerdings nur in ungesättigten Aldehyden, ausgesprochen Neigung zeigt, für sich zu reagieren, so mit Blausäure, Bisulfit und, wie sich erst später herausstellte, sogar mit Wasserstoff. Für diese Aufnahme durch die endständigen Atome sieht die Thielesche Anschauung dagegen keinerlei Beschränkung in einer größeren Länge der konjugierten Kette, der sogar eine gesteigerte Reaktionsfähigkeit zugeschrieben wird. Die Hydrierung von Piperinsäure, Pate der 1.4-Addition, stellt in Wirklichkeit eine Wasserstoff-Aufnahme in 1.6-Stellung dar, und ähnlich ist die Hydrierung der Mucon- und Maleinsäure aufzufassen, die deshalb so leicht verläuft, weil sich beiden Wasserstoffatomen Sauerstoff als Angriffspunkt bietet.

Konjugierte Systeme können ferner, wie nebenstehend, „gekreuzt“ sein. Dann stehen für eine Addition zwei konjugierte Systeme zur Verfügung; außerdem wird eine der inneren Partialvalenzen  $R:R.\overset{*}{R}:R$  (bei \*) von zwei Nachbaratomen beansprucht und selbst restlos aufgezehrt sein, sogar an diesen Nachbaratomen „abgeschwächte“ Partialvalenzen unabgesättigt lassen, d. h., es ist mit 1.2-Addition zu rechnen. Heute sind wir, von den optischen Befunden her, mit „Störungen der Konjugation“, und um eine solche handelt es sich, so vertraut, daß wir uns in die Zeit versetzen müssen, um die Ängstlichkeit Thieles, mit der er diese etwas „abenteuerlich klingenden Anschauungen“ gleichsam entschuldigt, recht zu begreifen. Er hat aber seine Zeit recht verstanden, denn gegen keine der entwickelten Anschauungen haben sich später so scharfe Angriffe gerichtet.

Die Erfahrung zeigt weiter einen Einfluß von Doppelbindungen jeder Art auf „benachbarte“ Wasserstoffatome in dem System  $R:R.RH$ , die

„beweglicher“ werden. Soweit diese „Beweglichkeit“ in einer Ersetzbarkeit durch Metalle zum Ausdruck kommt, ergibt sich daraus eine einheitliche Betrachtung der organischen Verbindungen mit saurem Charakter. Sie kann sich aber auch nur auf eine gesteigerte Reaktionsfähigkeit beschränken: das Verhalten der  $\alpha$ -ständigen Wasserstoffatome in Aldehyden, Ketonen und Säuren. Einleuchtende Annahmen bringen die graduelle Abstufung der Erscheinung in dieser Reihenfolge dem Verständnis näher und vermögen sie sogar mit der gleichgerichtet abnehmenden Reaktionsfähigkeit des Carbonyls zu verbinden. Das Tatsachenmaterial aus der Chemie der Carbonylverbindungen herrscht hier vor; auf eine ähnliche Wirkung der Äthylen-Bindung weisen aber kurz vorher bekannt gewordene Arbeiten von Henrich über die Alkylierung des Glutaconsäure-esters hin. Die Forderung, sie rein, d. h. ohne Mitwirkung des Carbonyls, an geeignetem Material vorzufinden, steht zwischen den Zeilen. Wir dürfen im Zeitalter der reaktionsfähigen Doppelbindung bei unserem Urteil nicht vergessen, daß damals der Blick auf die Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe eingestellt war. Es sind, wie wiederholt betont wird, alles nur Erfahrungssätze, bei denen nur wieder die Fülle der Tatsachen zu bewundern ist, die einem einheitlichen Gesichtspunkt untergeordnet sind. Es ist aber wenigstens der Versuch einer nachträglichen theoretischen Deutung gemacht, der überaus interessant ist. „Man könnte sich vielleicht vorstellen, daß z. B. in den Systemen  $\text{HO}\cdot\text{C}:\text{O}$  und  $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{C}:\text{O}$  die Partialvalenz des Kohlenstoffs auch einen Anteil der Affinitätskraft des Hydroxyl-Sauerstoffs, resp. Methan-Kohlenstoffs, beansprucht, so daß für das Wasserstoffatom nur ein geringerer Betrag zurückbleibt, was eben seine größere Beweglichkeit bedingt.“ Das ist, aus der Thieleschen Grundanschauung entwickelt, der Kernpunkt der Lehre vom wechselnden Affinitätswert einfacher Bindungen, die hier zum ersten Male erscheint, lange, ehe sie von Werner<sup>16)</sup>, allerdings in noch bestimmterer Fassung, ausgesprochen wurde. Ganz eindeutig hat Thiele diese Anschauung später auf das Triphenyl-methyl angewandt<sup>17)</sup>.

Von zwei Isomeren ist dasjenige mit einem vollkommeneren Ausgleich der Partialvalenzen das gesättigtere, und „es wird eine gewisse Tendenz bestehen, dieses System zu bilden.“ Sie treibt die Doppelbindung aus der  $\beta,\gamma$ -Stellung in die  $\alpha,\beta$ -Stellung zum Carbonyl, bewirkt, daß der  $\beta$ -ständige Substituent vorzugsweise mit dem  $\alpha$ -Wasserstoff austritt, sie erklärt aber auch, warum bei 1.3-Diketonen eine zunehmende Tendenz zur Bildung der Enolform einsetzt, die vom Malonester über den Acetessigester und die Oxy-methylen-Verbindungen zunimmt, und warum 1.4-Diketone, wie Acetonyl-aceton, zum Reagieren in einer Dihydroxylform neigen, da bei allen diesen Umlagerungen neue Konjugierungen möglich sind.

Bei Molekülen mit nur einer Doppelbindung, wie  $\text{CH}_2\cdot\text{C}:\text{O}$ , ist dagegen nur eine Konkurrenz zweier Anordnungen möglich, bei denen nicht ohne weiteres vorausgesagt werden kann, welche Momente die meist viel größere Stabilität der einen Form bedingen. Schließlich fordert diese Anschauung, daß auch die noch unbekanntenen  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Ketone  $\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{:O})\cdot$  einer Enolform zustreben müssen<sup>18)</sup>, und daß eine weiter hinzutretende

<sup>16)</sup> B. **30**, 1278 [1906].      <sup>17)</sup> A. **319**, 134 [1901].

<sup>18)</sup> Nachdem wir heute die Alkylierbarkeit von Methylen-Wasserstoff auf die Addition an besonders reaktive Doppelbindungen der Enolform zurückführen, fällt auch die leichte Alkylierbarkeit der Glutaconsäure mit unter diese Überlegung.

Doppelbindung in  $\alpha, \beta$ -Stellung das System in einer alleinbeständigen Enolform  $\text{.CH:CH.C(OH):CH.CH:CH}$  von ausgesprochenem Phenol-Charakter festhalten wird.

Diesen Abschnitten, in denen eine erstaunlich tiefe Kenntnis von den Reaktionen ungesättigter aliphatischer Verbindungen ihren Niederschlag findet, folgt als Krönung ein letzter über die aromatischen Verbindungen. Das Benzol, nach Kekulé formuliert, ist ein in sich geschlossenes System konjugierter Doppelbindungen, in dem sich sämtliche Partialvalenzen abzusättigen vermögen, das sich also gesättigt verhalten muß. Da auch die ursprünglichen, bei der Bildung aus aliphatischen Molekülen sich ergebenden Doppelbindungen inaktiv geworden sind, enthält es nur inaktive Doppelbindungen; der Unterschied zwischen 1.2- und 1.6-Stellung verschwindet, und die Kekulé'sche Oszillations-Hypothese wird unnötig. Nach partieller Hydrierung ist ein solcher Ausgleich nicht mehr möglich, es entstehen Kohlenstoffatome mit Partialvalenz und damit ungesättigte Gebilde; der Zusammenhang zwischen Ortho- und Para-substitution wird, wenn man nach Armstrongs Vorgang voraufgehende Addition annimmt, der von 1.2- bzw. 1.4-Addition an das gleiche System. In den Benzol-carbonsäuren aber entstehen aus dem Carbonyl und den Doppelbindungen des Kerns gekreuzte Systeme, die die sonstige Geschlossenheit des Kerns durchbrechen. Wendet man auf sie die Regel an, welche die Hydrierung ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren der aliphatischen Reihe beherrschen, so ergeben sich in allen Fällen die in den Baeyerschen Arbeiten hierbei wirklich gefundenen Verbindungen. „Gerade diejenigen Eigenschaften des Benzols, die bisher der allgemeinen Annahme der Kekulé'schen Formel im Wege standen, sind notwendige Folgerungen dieser Formel“, heißt es stolz in der Einleitung.

Nun noch Phenol, Chinon und die kondensierten Systeme. Im Phenol ist ein Enol dadurch stabilisiert und vom Umklappen in die Ketoform bewahrt, weil die drei Doppelbindungen in einem Benzolkern ihre Partialvalenzen absättigen. Da in Äther und Acetat, wo die Hydroxylgruppe festgelegt ist, der Kern schwer angreifbar geworden ist, so muß Leicht-substituierbarkeit und Leicht-oxydierbarkeit im freien Phenol der vorübergehend existenzfähigen *o*- bzw. *p*-Ketoform zuzuschreiben sein, die — zwischen den Zeilen — experimentell nachzuweisen sein sollte. Hier denken wir ja heute gerade umgekehrt und haben aus anderen Zusammenhängen wieder in der reaktiven Doppelbindung gerade der Enolform die ausreichende Erklärung zu sehen gelernt. Das Chinon aber ist ein ungesättigtes Diketon und reagiert wie diese. Es addiert, und zwar Halogen an den Kohlenstoff, Wasserstoff oder HX unter Beteiligung eines oder der beiden Sauerstoffatome in 1.4- bzw. 1.6-Stellung. Diese Auffassung ist auf alle chinoiden Systeme auszudehnen und beherrscht damit weitgehend die Chemie der Farbstoffe. Sie ist hier nur an wenigen Beispielen erläutert; konsequent durchgeführt hat sie Thiele in seiner Farbstoff-Vorlesung, die damit von dem Gebiet ein überaus klares und einheitliches Bild entwarf<sup>19)</sup>.

Im Naphthalin hat schließlich die Kreuzung von Doppelbindungen ihren schönsten Triumph gefeiert, wenn sie aus der Erlenmeyerschen, dem Kekulé'schen Benzol entsprechenden Formulierung nicht nur die

<sup>19)</sup> Auch die Deutung der alten Fuchsin-Schmelze als Addition der Amine an primär gebildete Methylen-chinon-imine ist ihm längst geläufig gewesen, ehe sie, leider nur ganz vereinzelt, auch in die Lehrbücher Eingang gefunden hat

weniger vollständige Absättigung des Gebildes, sondern auch den Angriff an den beiden  $\alpha$ -Stellen mit seinen Konsequenzen für den zweiten Kern derart zu deuten weiß, „daß auch die feinen Nuancen, die das Naphthalin vom Benzol scheiden, sowie die Eigenschaften der Hydro-naphthaline sich aus ihr ableiten.“ Sein Schema des Anthracens, das sogar mit der Aufteilung einer ganzen Valenz an den Meso-Kohlenstoffatomen in Partialvalenz-Beträge operiert, zeigt, wieweit er zu gehen gewillt war<sup>20</sup>). „Einen Hauptvorzug der entwickelten Anschauungen sehe ich darin, daß es sich hier gar nicht um eine für das Benzol speziell zugeschnittene Benzol-Theorie handelt, sondern daß die Anschauungen über Partialvalenzen gestatten, die Eigenschaften der aromatischen Kohlenwasserstoffe von den Eigenschaften der ungesättigten Verbindungen her abzuleiten, und daß auf diese Weise ein kontinuierlicher Zusammenhang zwischen den aromatischen und den ungesättigten Verbindungen in engerem Sinne herstellbar ist“; und an anderer Stelle<sup>21</sup>): „Man hätte die Beständigkeit des Benzols aus meiner Theorie der ungesättigten Verbindungen herleiten können, auch wenn sie noch nicht bekannt gewesen wäre.“ Daß er die Brücke auch in umgekehrter Richtung gangbar fand, beweist die erwähnte Voraussage der aliphatischen Phenole, beweisen seine späteren Arbeiten über aliphatische Verbindungen mit mehrwertigem Jod.

Soweit die Probleme, die Thiele mit seinen Grundanschauungen in Beziehung bringt, und die in der Art, wie sie an dem Leser in der Arbeit vorüberziehen, eine fast dramatische Spannung erzeugen.

Die starke Stütze, welche aus thermochemischen Daten für seine Anschauungen zu gewinnen sein mußte, da die Konjugierung als Absättigung freier Valenzreste kleinere Verbrennungswärmen bedingt, hat Thiele sehr frühzeitig erkannt; das vorhandene Material, auf das er zunächst angewiesen war, bot aber nur wenige Beispiele, die er für seine Zwecke verwerten konnte. Sehr viel später<sup>22</sup>) erst sind thermochemische Untersuchungen systematisch auf die von Thiele vermuteten Zusammenhänge eingestellt worden und haben den geforderten Einfluß der Konjugierung überall bestätigt. Sieht man aber, welche Fülle von Arbeit erst an die Vervollkommnung der Methode gewendet werden mußte, um sie der hier verlangten Genauigkeit anzupassen, so ist es ein Glück gewesen, daß Thiele, dem in dem damaligen Münchner Institut derartige apparative Hilfsmittel nicht zur Verfügung gestanden hätten, sich so auf die rein chemische Stützung seiner Anschauungen beschränken mußte.

Zehn Arbeiten hatte Thiele unmittelbar der Entwicklung seiner Grundanschauungen angeschlossen, rund die doppelte Zahl war zum größten Teil schon begonnen und schritt in den Händen begeisterter Mitarbeiter rüstig vorwärts, als die große zusammenfassende Annalen-Arbeit endlich erschien, und nur dadurch wird ihre rasche Aufeinanderfolge überhaupt verständlich. Diese Trennung ist aber eine rein zufällige gewesen, und wir können alles als einen monumentalen experimentellen Teil betrachten, selbst wenn der zusammenfassende Titel: „Über ungesättigte Verbindungen“ später nicht durchweg von ihm festgehalten worden ist. Zeitlich erstrecken sich Ausläufer noch bis in sehr viel spätere Zeit; es schien mir aus inneren Gründen aber richtiger, die Münchner Jahre als einen Abschnitt zu behandeln und die

<sup>20</sup>) A. 306, 139 [1899].      <sup>21</sup>) A. 308, 213 [1899].

<sup>22</sup>) s. u. a. Fischer und Wrede, Sitzungsber. Berl. Akad. 1904, 687 und 1908, 129, ferner die Arbeiten von K. Auwers und von W. A. Roth, A. 373, 239 [1910] und 407, 109 [1914].

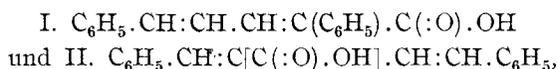
Trennungslinie nur gelegentlich zu überschreiten, wenn manches sonst zu sehr des Zusammenhangs beraubt worden wäre.

Ihre selbstverständliche Gliederung, die im Folgenden auch ihrer Besprechung zugrunde gelegt wurde, empfangen die Arbeiten durch ihre enge Anlehnung an die einzelnen Probleme, die mit den theoretischen Anschauungen in Verbindung gebracht sind.

#### A. Additionsreaktionen an konjugierte Systeme.

a) Wasserstoff: Allen experimentellen Arbeiten vorangestellt ist die Reduktion des Benzils, bei der durch einen experimentellen Kniff, Arbeiten in momentan acetylierendem Medium, statt Benzoin, Stilbendiol als Acetat gefaßt wird. Thiele hat diesen experimentellen Befund, wie aus Briefen hervorgeht, sehr hoch eingeschätzt und ihn immer ein wenig als das Tüpfelchen auf dem i betrachtet, auch spätere Gegner, wie z. B. Erlennmeyer<sup>23)</sup>, haben sich dem Zauber dieser experimentellen Bestätigung nicht entziehen können<sup>24)</sup>.

Für die Additionen an das System C:C.C:C.C:O hat Thiele die zwei folgenden ungesättigten Säuren gewählt:



die sich beide vom  $\alpha, \delta$ -Diphenyl- $\alpha, \gamma$ -butadien ableiten und nur durch die Stellung des Carboxyls verschieden sind, von denen die zweite, neu hergestellte, den Fall der Kreuzung von Doppelbindungen in ihrem Molekül verwirklicht und diesen Einfluß erkennen lassen sollte. Für die Wahl dieses auf den ersten Blick etwas abwegig anmutenden Materials ist neben der Zugänglichkeit wohl vor allem der Wunsch maßgebend gewesen, im allgemeinen mit kristallisierten Abkömmlingen rechnen zu können. Ihre Hydrierung, mit Jakob Meisenheimer untersucht, hat den Voraussagen entsprochen. Säure I verhielt sich wie Piperinsäure und lieferte  $\alpha, \delta$ -Diphenyl- $\beta$ -pentensäure; Säure II ging, wie der Einfluß der Kreuzung es verlangte, in  $\alpha$ -Benzyl- $\gamma$ -phenyl- $i$ -crotonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{COOH}) \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , über. Die Beweisführung stützte sich in beiden Fällen auf die klassischen, von Fittig festgelegten Gruppenreaktionen ungesättigter Säuren<sup>25)</sup>.

Gelegentlich wird das Problem in späteren Jahren wohl wieder aufgegriffen, immer aber bekräftigt sich aufs neue die vollkommene Übereinstimmung zwischen Versuch und Theorie. So bei dem einfachsten Fall der Vinyl-acrylsäure, wo entgegengesetzte fremde Beobachtungen rasch richtiggestellt werden konnten, oder bei doppelt ungesättigten Ketonen, wie Cinnamyliden-aceton und Cinnamyliden-acetophenon, die glatt zu  $\beta, \gamma$ -unge-

<sup>23)</sup> A. **316**, 48 [1901].

<sup>24)</sup> Eine gelegentliche Kritik von A. Werner, die ihre Bedeutung abzuschwächen sucht und sie einfach der üblichen Pinakon-Bildung an die Seite stellt, halte ich nicht für glücklich.

<sup>25)</sup> Sie ist später für Fall I, als experimentell recht schwach gestützte Einwände, von E. Erlennmeyer, B. **38**, 3503 [1905], erhoben worden waren, durch den Ozon-Abbau kontrolliert und bestätigt worden; s. H. P. Armes, Dissertat., Straßburg 1908. Mit Lücken, die, ohne das Endergebnis zu berühren, in dem etwas komplizierter gelagerten Fall II geblieben waren, beschäftigt sich die ausgezeichnete Dissertation von O. Günther, München 1901.

sättigten Ketonen hydriert wurden<sup>26)</sup>. Kohlenwasserstoffe, die mit den damaligen Hilfsmitteln genügend leicht Wasserstoff aufnahmen, sind Thiele erst mit den noch zu besprechenden Benzo-fulvenen und dem Cinnamyliden-fluoren bald darauf in die Hände gefallen und wurden in 1.4-Stellung hydriert, haben sogar der Pinakon-Bildung entsprechende Erscheinungen gezeigt, und von anderer Seite ist dieser Verlauf der Hydrierung schließlich auch für das Diphenyl-butadien selbst bestätigt worden<sup>27)</sup>.

b) Brom: Auch der Verlauf der Brom-Addition ist zunächst an den beiden erwähnten Standardsäuren verfolgt worden; die Untersuchung hat sich aber überaus schwierig gestaltet. Um die Schlußfolgerung vorweg zu nehmen, die Thiele damals gezogen hat: beide addieren, wie die Theorie es verlangt, auch Brom in 1.4-Stellung, und nur das gekreuzte System bewirkt, wie es sein soll, daß 1.2-Addition daneben auftritt. Es ist ganz unmöglich, hier den sehr komplizierten, mit größter Geistesschärfe durchgeführten Beweisführungen im einzelnen zu folgen, die vollste Aufmerksamkeit des Lesers auch in der Fassung des Originals verlangen, und nur der Zähigkeit und des experimentellen Könnens von Ernst Mayr und Heinrich Rößner, die die experimentellen Unterlagen schufen, sei hier rühmend gedacht<sup>28)</sup>. Wir werden auf das Wesen der hier spielenden Reaktionen sowieso zurückkommen müssen, wenn später die gezogenen Schlüsse kritisch zu betrachten sind.

Für die Brom-Addition war dieses ganze Material aber etwas einseitig gewählt, da es nur aus Säuren bestand, allerdings Wasserstoff- und Brom-Aufnahme an demselben Molekül zu vergleichen gestattete. Carboxyl war für den Eintritt des Wasserstoffs die Voraussetzung, nicht aber für den des Halogens. Hier genügten die Kohlenwasserstoffe; sie boten zudem einfachere Verhältnisse. Diphenyl-butadien, das als Muttersubstanz der bevorzugten Säuren am nächsten lag, bildete zwar ein leicht zu fassendes Dibromid, das sich aber allen immer und immer wieder aufgenommenen Versuchen nach durchsichtigen Umsetzungen hartnäckig versagte<sup>29)</sup>. So wandte sich Thiele zu den einfachsten Kohlenwasserstoffen der aliphatischen Reihe.

Der Fall des  $\alpha, \gamma$ -Butadiens ist schon in der ersten Arbeit gestreift. Der französische Forscher Griner hatte die Addition von Brom untersucht und als erstes Einwirkungsprodukt ein flüssiges 1.2-Bromid angegeben, das sich sehr langsam in ein Gemenge zweier 1.4-Bromide, eines festen und eines flüssigen, umlagert. Mit den Thieleschen Anschauungen standen diese Feststellungen im Widerspruch und waren besonders bei diesem einfachsten Molekül mit konjugierten Bindungen nicht recht für sie tragbar. Es erschien noch im gleichen Jahre eine eingehende experimentelle Nachprüfung; sie stellte fest, daß das feste Dibromid Griners auch bei vorsichtigstem Arbeiten unmittelbar erhalten wird, daß für eine sekundäre Entstehung durch Um-

<sup>26)</sup> O. Ecker, Dissertat., Straßburg 1906. <sup>27)</sup> F. Straus, A. **342**, 213 [1905].

<sup>28)</sup> Bei der Cinnamyliden-malonsäure und der sehr interessanten Diphenyl-hexatrien- $\gamma$ -carbonsäure,  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(COOH):CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ , die ein ähnlich gekreuztes System wie die Dibenzal-propionsäure aufweist, ist es dagegen trotz des Anschlusses an die hier gesammelten Erfahrungen nicht gelungen, eine für die Struktur ihrer Bromide schlüssige Reaktionsfolge durchzuführen; vergl. die Dissertationen von G. Dörr, München 1901, und C. W. Knell, München 1902.

<sup>29)</sup> Es hat sich erst viele Jahre später der inzwischen entwickelten Methode des Ozon-Abbaus gebeugt; s. B. **42**, 2866 [1909].

lagerung experimentelle Anhaltspunkte fehlen und schloß Lücken in dem bereits von Griner angestrebten Beweis für die 1.4-Stellung der Bromatome durch einen jedem Zweifel gewachsenen, oxydativen Abbau. Ein flüssiges Bromid, das auch nach Thieles Beobachtungen das feste begleitete, blieb noch aufzuklären.

Inzwischen war Thiele auf das eben erst von Krämer und Spilker isolierte Cyclopentadien aufmerksam geworden, das viel leichter zugänglich war, als das Butadien selbst. Er zog es als Stütze für die Befunde am Butadien heran und wurde nicht enttäuscht; für die beiden Dibromide, von denen nur das eine bisher bekannt war, ergab ein vollkommen durchsichtiger und auch stereochemisch befriedigender Abbau zu den beiden  $\alpha$ ,  $\gamma$ -Dibrom-glutarsäuren die 1.4-Stellung der beiden Bromatome. „Recht mühselig und zeitraubend“ nennt Thiele, der doch an manches in dieser Beziehung gewohnt war, die Arbeit; sicher war ihm dabei eingefallen, wie mühelos sich in der Zwischenzeit auf dem gleichen Boden die Blüte der Fulvene hatte pflücken lassen, und in welchem Mißverhältnis hier einmal wieder äußerer Erfolg und aufgewendete Mühe gestanden hatten. Dabei ist in ihrer experimentellen Durchführung gerade diese Arbeit ein kleines Meisterstück gewesen; man lese nur einmal die Angaben über die Fraktionierung der so leicht zersetzlichen und die Verbindungen angreifenden Bromide und vergesse dabei nicht, wieviel hilfloser damals die Laboratoriums-Technik schon durch die geringe Leistungsfähigkeit der Pumpen solchen Aufgaben gegenüber stand. Thiele hat hier viel selber mitgearbeitet, und die im Laboratorium berühmten, äußerst feinen und doch regelmäßig arbeitenden Siedecapillaren wollten nur seinen geschickten Händen gelingen.

So schien auch für die Brom-Addition alles in schönster Ordnung, bis auf das flüssige Dibromid des Butadiens. Es war, möchte ich sagen, eine Art sportlicher Ehrgeiz, aus der damaligen Stimmung zu verstehen, der dem Grinerschen 1.2-Bromid restlos den Garaus zu machen wünschte. Dann aber war es in einer Kontroverse mit E. Knövenagel aufgetaucht, dessen Anschauungen mit seiner Entstehung vereinbar waren, während Thiele seine Bildung in diesem Falle untereinander gleichwertiger Partialvalenzen und Addenden<sup>30)</sup> ausschließen zu müssen glaubte. Die Untersuchung war eine Materialfrage, denn Butadien war damals, vor dem Zeitalter des künstlichen Kautschuks, auch von den großen Farbenfabriken, die ihre Mittel Thiele sonst gern zur Verfügung stellten, nicht zu erhalten. Da halfen die Pasinger Teerdestillation und ihr liebenswürdiger Direktor Dr. Böttcher. Aus den Vorläufen der Destillation von Ölgas-Rückständen, die im technischen Betrieb sonst verloren gingen, wurde bei strenger Winterkälte ein Destillat abgeschieden, das bei der späteren Aufarbeitung über 400 g des kostbaren Kohlenwasserstoffs lieferte, die nun zu einer eingehenden Klärung der Verhältnisse ausreichten. Sie fiel aber ganz anders aus, wie man erwartet hatte. Allerdings unter den bisher eingehaltenen, nach allen Regeln der Kunst für die Durchführung einer empfindlichen Bromierung gewählten Bedingungen, fand sich ein 1.2-Bromid in den flüssigen Anteilen gelegentlich bis zu 10% und wurde auch durch seinen Abbau über ein Gemenge zweier stereoisomerer Glykole zu Dibrom-propionsäure gegen alle Einwendungen sichergestellt. Sein isolierbarer Anteil stieg aber schon durch den geringen Alkohol-Gehalt des Chloroforms, wie er der reinen deutschen Handelsware zugesetzt zu sein

<sup>30)</sup> A. 311, 251 [1900].

pflegt, auf 50 %. Hier war nicht nur ein Fingerzeig für die Erklärung der abweichenden Befunde Griners, es meldeten damit auch Faktoren ihr Mitbestimmungsrecht für den Verlauf eines Additionsvorgangs an, an die niemand bisher hatte denken können. Nachdem auch sehr geringe Mengen eines flüssigen 1.4-Bromids aufgefunden waren, stellte sich schließlich heraus, daß alle drei Bromide wechselseitig ineinander umlagerbar sind, daß sie also ein Gleichgewicht bilden, in welches auch das 1.2-Bromid unter jeweiliger Wanderung des Bromatoms mit eingeht. Diese Umlagerung erfolgt unter dem Einfluß der üblichen Katalysatoren sogar leichter, als die der räumlich verschiedenen Formen. Eine sekundäre Bildung der 1.4-Bromide durch Umlagerung war damit wieder durchaus möglich<sup>31)</sup>, selbst bis zu dem den ursprünglichen Grinerschen Anschauungen entsprechenden Ausmaß, daß überhaupt nur 1.2-Dibromid zunächst gebildet wird. Thiele hat über diese mit ganz besonderer Sorgfalt durchgeführte und recht mühselige Arbeit, die ihn bis in den Winter 1901 beschäftigte, noch in der Münchner Chemischen Gesellschaft vorgetragen, hat sie aber in der Unruhe der bevorstehenden Übersiedelung nach Straßburg nicht mehr veröffentlicht, so daß sie die Einstellung zu dem theoretischen Gebäude vorerst nicht beeinflussen konnte; sie wird uns noch beschäftigen.

c) Blausäure: Daß gerade die Addition von Cyanwasserstoff schon in einem derart frühen Stadium dieser Arbeiten herangezogen wurde, ist wohl auf den Zufall zurückzuführen, daß kurz vorher von anderer Seite<sup>32)</sup> diese Reaktion beim Benzyliden-malonester untersucht worden war. Da sie aber nur bei zwei endständigen Carboxylen überhaupt eintritt, mußten die bisher benutzten Säuren durch die Cinnamyliden-malonsäure ersetzt werden. Bei der Hydrierung verhielt sich diese ganz normal, der Ester nahm aber 1 Mol. Blausäure in 1.2-Stellung zum Carboxyl auf. Zwar sucht Thiele das Ergebnis abzuschwächen, indem er auf den ungeklärten Additions-Mechanismus der desmotropen Blausäure hinweist und weiterhin für ein Additionsprodukt mit 2 Mol. Cyanwasserstoff 1.4-Addition wahrscheinlich zu machen weiß; er schreibt aber doch offen über den Fall, „der mir sehr überraschend war, und von dem ich gestehe, daß er mit den hier entwickelten Ansichten durchaus nicht harmoniert“. Vorläufig blieb der Fall vereinzelt; er ist aber tatsächlich nur der erste in einer Reihe ähnlich gelagerter gewesen, auf die man im Laufe der Zeit stieß.

Dafür regt er die Übertragung der Blausäure-Addition auf das Chinon an, das hierbei sehr glatt in 2.3-Dicyan-hydrochinon verwandelt wird. Die Beobachtung unterstrich einen schwachen Punkt in der Chemie des Chinons, der Thiele immer sehr gereizt hatte. Zum ersten Male waren hier durch Addition zwei Substituenten in *o*-Stellung, statt in die übliche 2.5-Stellung getreten, und dieses vicinale Derivat des Hydrochinons zeigte keinerlei Neigung, in der Ketoform zu reagieren, während umgekehrt Chinon-dibromid sich nicht in das zugehörige Hydrochinon umlagerte, trotzdem man das für selbstverständlich halten sollte. Viel mehr als die erneute Betonung dieser Unstimmigkeit haben die Arbeiten zunächst zur Klärung nicht beigesteuert, Thiele hat die Frage aber nie ganz aus dem Auge verloren und sie 12 Jahre später mit besserem Glück wieder aufgegriffen<sup>33)</sup>, allerdings wieder erst nach

<sup>31)</sup> s. auch L. Claisen, Journ. prakt. Chem. [2] **105**, 74 [1922].

<sup>32)</sup> Bredt und Kallen, A. **293**, 388 [1896].

<sup>33)</sup> F. Engelhorn, Dissertat., Straßburg 1913.

einem vergeblichen Anlauf. Peratoners Angabe über die Entstehung von 2.3-Dichlor-hydrochinon aus Hydrochinon mit Sulfurylchlorid in Äther wurde bestätigt, nicht aber seine Versuche, durch welche er die vorausgegangene Bildung von Chinon-dichlorid bewiesen haben wollte. Die 2.3-Dihalogen-hydrochinone werden jetzt durch eine einfache, auch ihre Konstitution sicherstellende Synthese zugänglich gemacht, und nun stellte sich heraus, das Ei des Columbus, daß schon kalte, wäßrige Halogenwasserstoffsäuren die Chinon-dihalogenide ganz allgemein in Dihalogen-hydrochinone umzulagern vermögen. Nur Chlor hält allerdings dabei die 2.3-Stellung fest, während bei dem Dibromid überwiegend, bei dem Chlorobromid untergeordnet, sich das Halogen nachher auch in 2.5-Stellung findet. Leider ist diese Arbeit hier durch den Krieg unterbrochen worden; so fehlt gerade eine Stellungnahme Thieles über die Ursache dieser merkwürdigen Umlagerungs-Verzögerung, die doch eigentlich den Kern des ganzen Problems darstellt.

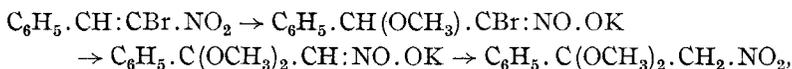
Letzten Endes schließen so diese aus der Verfolgung einer Additionsreaktion hervorgegangenen Arbeiten an die Untersuchungen an, die sich mit der Keto-Enol-Tautomerie des Phenols und dem Nachweis einer Ketoform beschäftigen. Sie sind nicht tieferschürfend, sind im Grunde nur gelegentliche Stichproben, vermutlich, weil diese Fragen gerade damals auch von anderer Seite vielfach bearbeitet wurden. Immerhin glückt die Aufklärung der Konstitution des Tribrom-phenol-broms als eines *p*-Chinon-Derivats, und die Nitrosierung von Phenolen mit besetzter *o*- und *p*-Stelle ergibt merkwürdige Dinge, wenn sie auch mit dem Problem in keinen unmittelbaren Zusammenhang zu bringen sind. Das Interesse an der Frage scheint aber ebensowenig erloschen zu sein wie die Hoffnung, sie doch experimentell beantworten zu können; denn ich fand in einem Journal aus sehr viel späterer Zeit gelegentliche, wenn auch vergebliche Versuche, Malonsäure unter den Oxydationsprodukten von Phenol und Resorcin nachzuweisen.

Viel intensivere Arbeit ist auf die  $\beta, \gamma$ -ungesättigten Ketone konzentriert worden, von denen Thiele ja erwartete, daß sie die stabilisierende Wirkung konjugierter Systeme auf Enolformen zeigen und als „offene Phenole“ eine neue Brücke zur aromatischen Reihe bilden würden. Eine erste Annäherung gestattete die  $\alpha$ -Phenacyl-zimtsäure,  $C_6H_5 \cdot CH : C(COOH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ , eine zweite Reihe intensiv gelber Alkalisalze, ihre leichte Alkylierbarkeit, sind nur mit einer Enolform vereinbar<sup>34</sup>). Näher kam dem Ziel schon die folgende Oxy-säure, die eine kühne Kondensation von Pyrocinchonsäure-anhydrid mit Phenyl-*i*-crotonsäure als Aufspaltungsprodukt des zuerst gebildeten Lactons lieferte:  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(OH) \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot COOH$ . Sie war zweifellos nicht mehr befähigt, in die Ketoform überzugehen, kuppelte wie ein Phenol, reduzierte Silberlösung, das überflüssige Carboxyl, das nicht zu entfernen war, zwängte sie aber stets wieder in die Lactonform zurück und verhinderte ihre Isolierung. Hier blieben also im einzelnen noch Wünsche unbefriedigt, wenn das Ergebnis auch im großen ganzen durchaus auf der Haben-Seite gebucht werden durfte.

d) Additionen an ungesättigte Nitrokörper: In den theoretischen Ausführungen findet sich auf diese Arbeiten kein ausdrücklicher Hinweis,

<sup>34</sup>) Das Phenyl-isocrotophenon selbst ist erst viel später von Wieland und Stenzl, B. 40, 4825 [1907], auf ganz anderem Wege dargestellt worden; sein Verhalten liegt ganz in der von Thiele vorgezeichneten Linie.

der Zusammenhang ist aber ohne weiteres durchsichtig. Friedländer<sup>35)</sup> hatte bereits darauf aufmerksam gemacht, daß die Salzbildung der  $\omega$ -Nitrostyrole,  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot NO_2$ , stets unter gleichzeitiger Addition von Wasser oder Alkohol erfolge. Inzwischen war aber durch die Untersuchungen von Nef und Hantzsch die Isoform für die Salze der Nitrokörper zur Anerkennung gelangt, und damit konnten hinter dieser Salzbildung 1.4-Additionen an das konjugierte System  $\cdot HC:CH \cdot N:O$  stecken. Zunächst setzte Thiele für die Darstellung der Nitrostyrole aus Nitromethan und Aldehyden statt der schwerfälligen Chlorzink-Methode<sup>36)</sup> die Alkali-Kondensation in ihre Rechte wieder ein und wies nach, daß zunächst Äthanolisalze  $R \cdot CH(OH) \cdot CH:NO \cdot OK$  entstehen. Man hatte offenbar bisher übersehen, daß das Kondensationsprodukt als starke Säure Alkali verbraucht, und daß man dieses daher in molekularen Mengen anzuwenden hat. Der eigentliche Beweis ist am  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -brom- $\beta$ -nitro-äthylen,  $C_6H_5 \cdot CH:CBr \cdot NO_2$ , geführt worden, nachdem zunächst die Stellung des Broms richtiggestellt und damit das Fehlen eines der Nitrogruppe benachbarten Wasserstoffatoms nachgewiesen war. Er besteht in der Durchführung der folgenden, überaus eleganten Folge von Reaktionen:



die über die Stellung des bei der Salzbildung aufgenommenen Methoxyls keinen Zweifel läßt; damit waren aber sowohl diese Additionen von Methylat, als auch die von Friedländer beobachteten der  $\omega$ -Nitrostyrole selbst als 1.4-Additionen aufzufassen, und zwar als solche ungleicher Addenden. Dieses Ergebnis war besonders willkommen, weil eben Hinrichsen<sup>37)</sup> diese Möglichkeit überhaupt bestritten hatte.

Auch sonst hat die Chemie der Nitrokörper durch diese Untersuchungen, die nach verschiedener Richtung später erweitert wurden<sup>38)</sup>, noch manche Förderung erfahren, auf die im einzelnen nicht eingegangen werden kann. Mit am wertvollsten möchte ich aber die Anregung einschätzen, die von den ersten Arbeiten auf diesem Gebiet ausgegangen ist, und als deren schönste Früchte die Arbeiten Meisenheimers<sup>39)</sup> über Nitro-anthracen und die Additionen an Nitroderivate des Benzols und Naphthalins anzusprechen sind; schon weil in dem hier aufgetauchten Zusammenhang mit den Reaktionen der aliphatischen Nitro-äthylene ein neuer Stein zu der Thieleschen Brücke zwischen aliphatischer und aromatischer Reihe gefügt wurde, und weil sie mit neueren Arbeiten Wielands<sup>40)</sup> auch auf den Nitrierungsprozeß selber einiges Licht geworfen haben.

### B. Über ungesättigte Lactone.

Die ungesättigten Lactone mit einer Doppelbindung innerhalb des Lactonrings — Thiele hat für sie die allgemeine Bezeichnung Crotonactone vorgeschlagen — hängen mit den theoretischen Anschauungen zunächst gar nicht direkt zusammen; sie haben sich gleichsam erst durch eine

<sup>35)</sup> A. **229**, 217 und 225 [1885].    <sup>36)</sup> Priebis, A. **225**, 320 [1884].

<sup>37)</sup> Ztschr. physikal. Chem. **39**, 308 [1902].

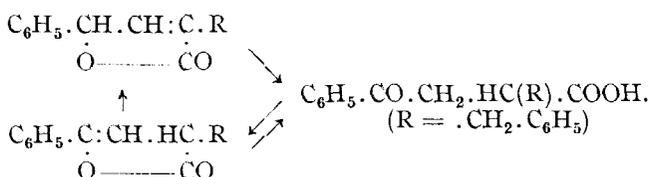
<sup>38)</sup> A. **369**, 300 [1909]; ferner die Dissertationen von A. Kahn, München 1903. und C. Winter, München 1903; vergl. auch E. Kleucker, B. **55**, 1640, Ann. [1922]

<sup>39)</sup> A. **323**, 212 und 219 [1902]; B. **36**, 4164 [1903] u. a.

<sup>40)</sup> B. **52**, 898 [1919].

Hintertür unter die experimentell behandelten Probleme einzudrängen gewußt; dann aber ist ihre Untersuchung in dem Maße, wie sie Vorgänge von allgemeinerem Interesse zutage förderte, zu einer recht umfangreichen und in sich wunderhübsch abgerundeten Gruppe von Arbeiten angewachsen.

Mehrfach ungesättigte Lactone hatten sich überall in nächster Nachbarschaft aller untersuchten Dibromide mehrfach ungesättigter Säuren gefunden; ihre Konstitution ließ sich aber leicht feststellen, und Schwierigkeiten traten höchstens auf, wenn ihre genetischen Beziehungen zu den Bromiden zu deuten waren. Auf ein eigentliches Crotonlacton ist Thiele dann erst im Zuge der Umsetzungen gestoßen, die an das Dibromid der Dibenzal-propionsäure anknüpften, und zwar war die zu erwartende  $\alpha, \beta$ -Stellung seiner Doppelbindung ein tragendes Glied in der Beweiskette. Aber das Lacton spaltete sich nicht zu einer  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Oxy-säure auf, sondern zur gesättigten  $\gamma$ -Ketonsäure, der Phenacyl-hydro-zimtsäure:



Das aber galt bis dahin als der unbestrittene Beweis für die  $\beta, \gamma$ -Struktur der gesamten Körperklasse. Man kannte bereits eine Reihe zu ihr gehöriger Verbindungen, zu denen man auf zwei verschiedenen Wegen gekommen war: durch Anhydrierung aus den  $\gamma$ -Ketonsäuren, sei es durch Erhitzen oder mit Anhydrid, oder durch Abspaltung aus  $\beta$ -substituierten gesättigten Lactonen, wie sie sich bei der Addition von Brom oder Hydroxyl an  $\beta, \gamma$ -ungesättigte Säuren leicht bilden. Nun ist wieder ein typisches Beispiel festzustellen, wie Thiele die Dinge anpackt: Er greift zu einer an und für sich bekannten, aber wenig beachteten Methode, die durch Zusatz von wenig konz. Schwefelsäure die Wirkung des Anhydrids katalysiert; damit läßt sich die Ketosäure schon in der Kälte anhydrieren, und zwar zu einem isomeren ungesättigten Lacton, das sich ebenfalls zur Ketosäure aufspaltet, und das höhere Temperatur nun erst in das stabile Isomere umzulagern vermag. Die Erscheinungen finden sich bei einer anderen  $\gamma$ -Ketonsäure, der Desyl-essigsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , genau so wieder; schließlich meldet sich dem Gedächtnis die aliphatische Lävulinsäure mit den beiden, noch nicht restlos aufgeklärten Angelicalactonen. Zu einer  $\gamma$ -Ketonsäure gehören also zwei Reihen strukturisomerer Lactone, die sich durch die Lage der Doppelbindung ähnlich unterscheiden und ähnlich ineinander überzugehen vermögen wie die ungesättigten Säuren, und von denen das zunächst aus der Ketonsäure entstehende wohl das  $\beta, \gamma$ -Isomere sein sollte. Die Aufspaltbarkeit eines Crotonlactons zu einer gesättigten Ketonsäure legt daher den Ort der Doppelbindung nicht eindeutig fest, und soweit bisher aufgestellte Formeln nicht anderweitig gestützt erscheinen, sind sie damit unsicher geworden. So war nicht nur der Beweis gerettet, sondern ein viel allgemeineres Problem angeschnitten<sup>41)</sup>.

<sup>41)</sup> Etwa in diesem Stadium hat es Thiele in einer vorläufigen Mitteilung der großen Annalen-Arbeit als Herold vorausgeschickt, da E. Erlenmeyer jun. kurz vorher an dem gleichen Schluß so nahe vorübergegangen war, daß Thiele sein Material mit als

Für die beiden, zur Phenacyl-hydrozimtsäure gehörigen Lactone hatten andere, von der  $\gamma$ -Ketonsäure unabhängige Zugangswege die vermutete Konstitution bestätigt; der Beweis ruhte aber schon mehr oder weniger auf der Anwendbarkeit der Thieleschen Anschauungen selbst, stützte sich also letzten Endes auf Dinge, die erst damit zu beweisen waren. So mußte das ganze Konstitutionsproblem in aller Breite aufgerollt und auf eine vollkommen unabhängige Basis gestellt werden. Eine allgemein anwendbare Methodik ist an den Lactonen der Desyl-essigsäure und Hydro-cornicularsäure, allerdings erst nach mühevollen Irrwegen, mit F. Straus zusammen geschaffen worden;  $\Delta^1$ -Crotonlactone lassen sich zu gesättigten Dioxylactonen oxydieren, die zu Trioxy-säuren aufspaltbar sind und aus diesen wieder leicht entstehen;  $\Delta^2$ -Crotonlactone enthalten die Gruppierung CH:CH. CH<sub>2</sub>.CO der Glutaconsäure, und ihr Methylen ist daher leicht mit Aldehyden kondensierbar; bei beiden Reaktionen ist das Verhalten korrespondierender Isomeren so verschieden, daß eine Verwechslung nicht gut möglich ist. Damit ließen sich zunächst die ungesättigten Lactone, einschließlich der Angelicalactone, in die beiden Klassen der Crotonlactone sicher eingliedern; die mildere Anhydrierung der  $\gamma$ -Ketonsäuren führt tatsächlich allgemein zunächst zu einem  $\Delta^2$ -Lacton, die Abspaltung von Halogenwasserstoff aus  $\beta$ -substituierten, gesättigten Lactonen dagegen, wie bei der Diphenyl-pentensäure und dann noch bei dem Phenyl-angelicalacton und dem Isoctenlacton Fittigs nachgewiesen wurde, ausschließlich in die  $\Delta^1$ -Reihe. Daß gerade diese letzte Feststellung besondere Genugtuung bereitete, aber auch mit besonderer Gründlichkeit getroffen wurde, hing mit Bedenken allgemeinerer Art zusammen, die diese Reaktionsfolge in ihrer alten Auffassung ausgelöst hatte; der Austritt der  $\beta$ -ständigen Substituenten mit Wasserstoff der  $\gamma$ -Stellung, den sie verlangte, setzte sie in Widerspruch mit allen Erfahrungen aus der Chemie der ungesättigten Säuren und damit auch zu Folgerungen, die Thiele ja als Stütze für seine Anschauungen herangezogen hatte.

Es bestätigte sich weiter, daß im allgemeinen von den beiden Isomeren jeweils die  $\beta, \gamma$ -ungesättigten labil und in die beständigeren  $\Delta^1$ -Isomeren umzulagern waren, gelegentlich, wie bei der Hydro-cornicularsäure, auch als erstes Umwandlungsprodukt der Ketonsäure überhaupt nicht zu fassen sind. Nur bei den zur Benzoyl-propionsäure gehörigen 3-Phenyl-crotonlactonen liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt, genau wie bei den beiden Phenyl-crotonensäuren, wo ebenfalls, entgegen der sonstigen Regel, die  $\Delta^2$ -ungesättigte die ausgesprochen beständigere ist. Der Fall ist dann nicht vereinzelt geblieben, da Erlenmeyer<sup>42)</sup> später an einem viel umfangreicheren Versuchsmaterial zeigen konnte, daß die gleiche Umkehrung oft durch recht geringfügige Änderungen an  $\beta$ - und  $\gamma$ -ständigen Substituenten des Ringes hervorgerufen werden kann; die systematische Grundlage für eine Konstitutions-Bestimmung, die in den Thieleschen Arbeiten liegt, hat dadurch natürlich an Bedeutung gewonnen. Das bis dahin unbekannte  $\Delta^1$ -ungesättigte Phenyl-crotonlacton war für diese Feststellungen unentbehrlich gewesen, direkt aber nicht zugänglich. Aus seiner eleganten Synthese durch Thiele

Beweis für seine Forderungen heranziehen konnte. Die kurze Mitteilung ist seinerzeit von der Redaktion der „Berichte“, wohl weil sie durch experimentelle Unterlagen nicht gestützt war, zurückgewiesen worden und hat leider dadurch eine Verstimmung ausgelöst, die lange Jahre nachgehalten hat.

<sup>42)</sup> A. 333, 218 [1904].

und Sulzberger sei nur hervorgehoben, daß ihr Schlüssel in einer zuerst von russischen Chemikern beschriebenen Reaktion liegt, wonach auch Brom und Hydroxyl von zwei benachbarten Kohlenstoffatomen ohne Ersatz mit Metallen weggenommen werden kann. Sie muß nach ihrer Anwendung durch Thiele wieder etwas in Vergessenheit geraten sein, denn auf ihr beruht auch der Übergang von Aceto-bromglucose zum Glucal, und sie hätte die Lösung dieses Konstitutions-Problems in der Zucker-Reihe eigentlich mehr beschleunigen müssen.

Seine Abrundung erfuhr das Gebiet erst durch die Erkenntnis, daß die Umlagerung der ungesättigten Lactone umkehrbar ist, also zu einem Gleichgewicht führt. Das war nichts prinzipiell Neues, denn zu ähnlichen Schlüssen war Fittig auch für die ungesättigten Säuren gelangt. Neu war aber, daß dieses Gleichgewicht sich unter dem katalysierenden Einfluß minimaler Mengen von alkalisch reagierenden Aminen, alkalisch reagierender Salze, wie Kaliumcarbonat, Ätzkali, Natriumacetat u. a., fast momentan einstellte. Das hatte sich ganz logisch aus der Beobachtung entwickelt, daß mit diesen Mitteln, die zugleich ausgesprochene Kondensationsmittel sind, auch  $\Delta^1$ -Crotonlactone allmählich in die Aldehyd-Kondensationsprodukte der  $\Delta^2$ -Reihe übergehen, und daß dies ausbleibt, wenn man Kondensationsmittel ohne umlagernde Wirkung, wie z. B. Anilin, verwendet. Am schönsten, weil durch direkte Trennung der Bestandteile, hat sich das Gleichgewicht dann bei den Angelicalactonen nachweisen lassen. Es war damit nicht nur möglich, auch recht empfindliche Lactone sicher umzulagern, die Bedeutung ging viel weiter, weil plötzlich auch der bis dahin ganz rätselhafte Übergang der  $\Delta^1$ -Crotonlactone in die  $\gamma$ -Ketonsäuren geklärt schien. Die aufspaltenden Agenzien bilden zunächst  $\Delta^2$ -Lacton, das über die  $\beta, \gamma$ -ungesättigte Oxy-säure in die Ketonsäure übergeht und dadurch dauernd dem Gleichgewicht entzogen wird. Allerdings konnte ein zweiter möglicher Weg nicht sicher ausgeschlossen werden.

Es schien Thiele damals, als habe damit auch der Übergang der Phenyl- $\alpha$ -oxy-crotonsäure Fittigs in Benzoyl-propionsäure seine Aufklärung gefunden, da ihr Übergang in ein gesättigtes  $\alpha$ -Oxy-lacton natürlich erschien und der Übergang solcher  $\alpha$ -Oxy-lactone in ungesättigte Lactone unter Säure-Einwirkung experimentell verwirklicht war. Es hat aber später E. Erlenmeyer nachgewiesen, daß der Übergang der  $\alpha$ -Oxy-säure in die Ketonsäure in vielen Fällen unter Bedingungen erfolgt, bei denen die Oxy-lactone noch nicht verändert werden, und daß demnach der Anschluß an die ungesättigten Lactone, die er ebenfalls als Vorstufen der Ketonsäure betrachtet, auf anderem Wege erreicht werden muß. Seine Annahme<sup>43)</sup> einer direkten Hydroxyl-Wanderung unter Säure-Einfluß zu einer  $\alpha, \beta$ -ungesättigten  $\gamma$ -Oxy-säure haben wir damals abgelehnt, sie hat aber nach den jetzigen Kenntnissen über die Chemie der Allylverbindungen sehr an Wahrscheinlichkeit gewonnen. Diese nachträgliche kleine Korrektur ist aber zu unwesentlich, um die Schönheit des Gebäudes und das Verdienst des Baumeisters irgendwie beeinträchtigen zu können<sup>44)</sup>.

<sup>43)</sup> A. 333, 205 [1904].

<sup>44)</sup> Die Ergebnisse haben in letzter Zeit durch ihre Beziehung zu Konstitutionsfragen auf dem Strophanthin-Gebiet erneute Aktualität gewonnen; vergl. W. A. Jacobs und Mitarbeiter, C. 1927, I 105.

Für das Reagens Essigsäure-anhydrid-Schwefelsäure, das so recht wichtige Gebiete erschlossen hatte, hat Thiele immer eine gewisse Anhänglichkeit behalten, und es hat auch das Geschick, mit dem er es immer wieder einzusetzen wußte, reichlich belohnt. Wir sahen bereits seine Hilfe bei der Reduktion des Benzils; es ermöglichte weiterhin eine sehr glatt verlaufende Addition von Essigsäure-anhydrid an das konjugierte System C:C:C:O des Chinons, das hierbei in das Triacetat des Oxy-hydrochinons übergeht und dieses bis dahin kaum zugängliche Phenol genauer zu untersuchen gestattete. Die Reaktion bildet innerhalb der durch ihr Wesen gezogenen Begrenzung eine sehr elegante Hydroxylierungsmethode für den aromatischen Kern, und war auf „offene Chinone“, wie das Dibenzoylstyrol,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ , zu übertragen.

Schließlich hat eine an und für sich recht gleichgültige Konstitutionsfrage, bei der ein an einen hydroxylierten Kern gebundenes Methyl zu oxydieren war, erneut die schützenden Kräfte in diesem Reagens offenbar gemacht. Nicht nur hoch-hydroxylierte Kerne sind in seinem Schoße geschützt, die Einwirkung des Chromsäure-anhydrids bleibt allgemein bei der Aldehyd-Stufe stehen, die als Diacetat abgefangen wird. „Die Aufhebung der CO-Doppelbindungen in den Acetaten gibt dem tertiären Wasserstoff einen ganz anderen Charakter; die Oxydierbarkeit der freien Aldehyde ist offenbar bedingt durch die CO-Doppelbindung.“ Leider haben verschiedene Umstände dem eleganten Verfahren den praktischen Wert stark beschnitten. Für Thiele selbst wurde es dadurch bedeutungsvoll, daß es sich auch gegenüber dem sonst so leicht verbrennenden *o*-Xylol bewährte und ihm so zum erstenmal den damals noch fast sagenhaften *o*-Phthalaldehyd in die Hände spielte.

Nur einen Wunsch hat das Reagens hartnäckig versagt: die ungesättigten Enole  $H_2C \cdot CH : C(OH)$ , abzufangen, welche die Theorie bei der Hydrierung des Systems  $HC : CH \cdot CO$  verlangte. Noch 1912 hat sich Thiele erneut darum bemüht<sup>45)</sup>, ist aber über einen Wahrscheinlichkeits-Beweis nicht hinausgekommen.

### C. Über den Einfluß von Äthylen-Bindungen auf benachbarte Wasserstoffatome.

Für Thiele war das von Krämer und Spilker zugänglich gemachte Cyclopentadien ein richtiges Geschenk des Zufalls. In dieser Zeit höchst konzentrierten Schaffens hatte er sofort gesehen, daß die Möglichkeiten, die in diesem merkwürdigen Molekül steckten, mit seiner Auswertung für die 1.4-Addition lange nicht erschöpft waren, und daß es weiterhin ein wunderbares Material sein mußte, das den Einfluß der Äthylen-Bindung auf benachbarte Wasserstoffatome ohne jede Komplikation durch andere ungesättigte Gruppen erkennen lassen sollte. Das war, in der Auffassung der damaligen Zeit, eine erhöhte Beweglichkeit, die sie zu allerlei Kondensationsreaktionen befähigen sollte, und eine acidifizierende Wirkung, die bis zu ihrer Vertretbarkeit durch Metalle gesteigert sein konnte. Was aber das Molekül schließlich dabei hergab, hat ihn selber überrascht. „Im Labor habe ich vor Weihnachten ein paar nette Beobachtungen gemacht“, schreibt er zum Jahreswechsel 1900 an Tambach, „denke Dir, es gibt Kohlenwasser-

<sup>45)</sup> mit Paul Ruggli, A. **393**, 61 [1912].

stoffe (aliphatische), die sich wie die Phenole mit Diazoverbindungen kuppeln lassen, die ebenso mit  $\text{HNO}_2$  reagieren und sich unter geeigneten Umständen sogar ziemlich gut nitrieren lassen. Die weitere Untersuchung bleibt dem neuen Jahrhundert vorbehalten. Daß es so etwas geben könnte, habe ich aus der Theorie der ungesättigten Verbindungen geschlossen.“ Diese Nitrirung erfolgte mit Äthylnitrat und Äthylat und war die erste Nutzung dieser eleganten Methode, die bisher nur auf Amid-Wasserstoff angewandt worden war, für die Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Rasch folgten nun die Kondensationen mit Oxalester, mit Aldehyden und Ketonen, die selbst vor dem trägen Carbonyl des Benzophenons nicht Halt machten. Er hat uns oft erzählt, wie wenig er gerade das für möglich gehalten hatte, und wie erstaunt er war, als der kurz vor dem Gang zur Vorlesung betätigte Ansatz bei der Rückkehr von den prachtvollen roten Krystallen des Diphenylfulvens durchsetzt war. „Ich glaub's nicht, aber ich probier's“, hat er immer als seinen obersten Grundsatz für das experimentelle Arbeiten gepredigt, und er sollte über jedem Arbeitsplatz des angehenden Chemikers stehen. Der Gesamteindruck, den Thiele aus den geschilderten Reaktionen empfing, ergibt sich aus dem Titel: „Keton-Reaktionen des Cyclopentadiens“, den er über die erste kurze Mitteilung an die „Berichte“ gesetzt hat und mit dem die Analogie der Gruppierungen  $\text{O}:\text{C}:\text{CH}$ . und  $\text{C}:\text{C}:\text{CH}$  betont wird. Am längsten hat er sich anscheinend gesträubt, an die Substituierbarkeit durch Metalle zu glauben, und so findet sich das Cyclopentadienkalium erst in einer späteren gesonderten Mitteilung; es war von prinzipieller Bedeutung, weil es zum erstenmal einwandfrei die Bindungsmöglichkeit von Alkalimetall auch an Kohlenstoff erwiesen hat.

Thiele hat die Kondensate der Kohlenwasserstoffe mit Carbonylverbindungen als Substitutionsprodukte auf das Umsetzungsprodukt mit Formaldehyd als Muttersubstanz bezogen und diese ganze Klasse von Kohlenwasserstoffen „Fulvene“ genannt. Leuchtende Farbe, bis zu blutrot, Autoxydierbarkeit und Polymerisations-Neigung, alle drei mannigfach abgestuft durch die Natur der substituierenden Radikale, sind die Äußerungen ihres stark ungesättigten Zustandes. Auf einmal schossen so auf dem Felde der Kohlenwasserstoffe, in dem man sonst nur ein gleichmäßiges ödes Weiß, mit einer einzigen Ausnahme, dem Di-biphenyläthen, gewohnt war, eine Fülle farbiger Blüten hervor; diese einzige Ausnahme steht zu den Neuankömmlingen in nächster Verwandtschaft, und die merkwürdigste Blüte ist die Muttersubstanz selbst, die, isomer mit dem Benzol, aus den gleichen Bausteinen zusammengesetzt, just den Gegensatz zu diesem beständigen Kohlenwasserstoff darstellt und so augenfällig zeigt, welche Bedeutung der Anordnung gleichartiger Strukturelemente zukommen kann. Der Chemiker freut sich, wenn Reaktionen einfach zu übersehen sind und wenn dargestellte Verbindungen sinnfällig auffallende Eigenschaften haben; so machten die Fulvene Aufsehen. Wir dürfen aber darüber nicht vergessen: etwas prinzipiell Neues war mit diesen Reaktionen des Cyclopentadiens nicht gefunden, hatte doch Marckwald schon einige Jahre vorher diese Wirkung der Äthylen-Bindung auf benachbartes Methylene theoretisch richtig vorausgesehen und durch die Kondensation des Indens mit Benzaldehyd auch experimentell bestätigt. Es scheint, als habe Thiele diese Marckwaldschen Arbeiten zunächst übersehen gehabt, denn es ist auffallend, daß er sie in der großen Annalen-Arbeit noch nicht zitiert, obwohl sie in dieser Frage ein für ihn

höchst erwünschtes und viel eindeutigeres Material darstellten, als die Beobachtungen von Henrich, auf die er sich allein stützen kann. Jetzt verfehlt er allerdings nie, die Pionierarbeit Marckwalds rückhaltslos anzuerkennen, wenn er auch genötigt ist, die experimentellen Grundlagen nachzuprüfen und in einigem richtigzustellen. Es sind Widersprüche zwischen den Eigenschaften und der von Marckwald angenommenen Konstitutionsformel, wo er einhakt und so zur Beschäftigung mit dem Inden und anschließend dem Fluoren geführt wird.

Sie ergab ein im wesentlichen gleiches Verhalten der drei Kohlenwasserstoffe bei diesen Reaktionen; nur wird, je mehr Doppelbindungen des Fünfringes zugleich einem aromatischen Kern angehören, die Reaktionsfähigkeit des Methylens immer geringer, die gebildeten Kondensationsprodukte werden zunehmend gesättigter, d. h., wenn man korrespondierende Verbindungen vergleicht, beständiger und schwächer farbig. Auch für die Thieleschen Anschauungen von der prinzipiellen Gleichartigkeit und nur graduellen Verschiedenheit der Benzol-Bindung mit der aliphatischen Doppelbindung war dieses Endergebnis wieder überaus befriedigend.

Die nächste, fast überflüssig erscheinende Fragestellung: Besteht dieser Einfluß der Doppelbindung auch in der offenen Kette? Man brauchte das Molekül des Cyclopentadiens gleichsam nur aufzuschneiden und kam zum Piperylen; aber der Kohlenwasserstoff zeigte keine Spur von Kondensationsvermögen. So fest war Thiele zunächst aber von dieser Notwendigkeit bei einem echten Divinyl-methan überzeugt, daß er die Formel anzweifelte, und der oxydative Abbau zeigte, daß tatsächlich ein Methyl-butadien vorlag und der Versuch so am untauglichen Objekt angestellt war. Dieses Ergebnis wurde jedoch in anderer Richtung von Bedeutung. Divinyl-methan mußte zunächst beim Abbau des Piperidins entstanden sein, also kam nur eine nachträgliche Umlagerung in Frage, für die nach den Erfahrungen bei den ungesättigten Lactonen nur die gleichzeitig gebildete tertiäre Base verantwortlich zu machen war, und diese Vermutung „wurde fast zur Gewißheit“, als später in dem Dihydro-cinnamyliden-fluoren ein Kohlenwasserstoff aufgefunden wurde, der, selbst stabil, eine ähnliche Wanderung der Doppelbindung bei Basen-Einwirkung zeigte; das mahnte nicht nur allgemein zur Vorsicht bei der Deutung der Produkte des Hofmannschen Abbaus, „diese Wanderung der Doppelbindung in einem reinen Kohlenwasserstoff zeigt auch, daß bei der Umlagerung  $\beta,\gamma$ -ungesättigter Säuren zu  $\alpha,\beta$ -ungesättigten, welche vollkommen analog ist, das Carboxyl der Säuren seine Anziehung auf die Äthylen-Bindung nicht wegen seines Sauerstoff-Gehaltes, sondern wegen seiner Doppelbindung ausübt“<sup>46)</sup>.

Eine Kondensationsfähigkeit des Methylens in offener Kette ist auch an geeigneterem Material nie festgestellt worden. Thiele selbst hat sie noch beim Diphenyl-methan und beim Saftrol vergeblich gesucht. Es ging daraus hervor, daß der Rest der überschüssigen Valenz des Benzolkerns und die Partialvalenz der isolierten Doppelbindung zusammen nicht genügen, um eine Methylengruppe kondensationsfähig zu machen. Auch nicht bei ringförmiger Anordnung, denn auch  $\Delta^2$ -Dihydro-naphthalin versagte, und wenn sich eine Methylengruppe des  $\Delta^{1,4}$ -Dihydro-terephthalsäure-esters endlich wieder kondensieren ließ, so lag hier ein Molekül vor, welches mit dem Glutaconsäure-ester Henrichs verglichen werden mußte, und Thiele selbst

<sup>46)</sup> A. 347, 293 [1906].

hat ausdrücklich betont, daß daraus über das Verhalten des Dihydro-benzols selbst nichts gefolgert werden könne. So schien der Einschuß des Methylens in eine geschlossene und zugleich konjugierte Kette, wie sie in den drei zuerst untersuchten Kohlenwasserstoffen vorlag, die notwendige Voraussetzung. Sie war immer noch nicht eng genug; denn sie umfaßte auch das Tropiliden, in dem Willstätter nicht lange vorher den Siebenring nachgewiesen hatte, und bei dem sonach die konjugierte Kette nur um ein Glied verlängert war, d. h. in ihrer Wirkung noch gesteigert sein sollte. Es wurde untersucht und zeigte keinerlei Reaktionsfähigkeit. So mußte dem Fünfring in dieser Frage doch eine theoretisch vorerst nicht zu deutende Sonderstellung zugestanden werden, wenn man nicht die von Thiele diskutierte Möglichkeit zulassen will, daß im Tropiliden räumliche Verhältnisse einen teilweisen Ausgleich der Partialvalenzen zwischen den endständigen Kohlenstoffatomen ermöglichen und so ihren Einfluß auf das Methylene mindern.

Mit dem dritten, im Molekül des Cyclopentadiens steckenden Problem, seiner leichten Polymerisation, hat sich Thiele kaum beschäftigt, trotzdem ihm bei der Umsetzung der Kaliumverbindung mit Kohlendioxyd eine Dicarbonsäure des Dimeren in die Hände gefallen war, und trotzdem eine, wie aus der Art der Veröffentlichung zu schließen ist, selbständige Anregung seines Mitarbeiters Albrecht zu den Cyclopentadien-chinonen geführt hatte; es besteht heute kaum ein Zweifel, daß sie durch Aneinanderlagerung der Äthylen-Bindung beider Moleküle entstehen. Damals wurden sie durch die Brille der reaktionsfähigen Methylengruppe gesehen und als Anlagerungsprodukte des Chinons gedeutet, trotzdem ihre Eigenschaften sich schwer damit vereinbaren ließen. Für das jetzt so wichtig gewordene Problem der Polymerisation war die damalige Zeit noch nicht reif.

Die Arbeiten auf diesem Gebiet mündeten schließlich in eine Sonderfrage aus der Chemie des Indens aus, die mit den theoretischen Zusammenhängen kaum noch etwas zu tun hatte: Hat die Doppelbindung im Inden einen festen Platz oder oszilliert sie? Und als nächste Folge, welche die experimentelle Behandlung ermöglicht: Sind  $\alpha$ - und  $\gamma$ -substituierte Indene identisch oder bestehen sie als gesonderte Isomere, die höchstens durch Wanderung der Doppelbindung:



ineinander umgelagert werden können. Die Anregung war durch eine zufällige Beobachtung gegeben, die an der für Kohlenwasserstoffe überraschend leichten Reduzierbarkeit gewisser Benzofulvene mit Aluminiumamalgam hing. Rücksicht auf den Raum verbietet, der eleganten Beweisführung im einzelnen zu folgen, die zunächst für die Oszillation zu entscheiden schien. Das innere Interesse Thieles an der Frage liegt aber in ihrem Zusammenhang mit dem Benzol-Problem. „Da die oszillierende Doppelbindung des Indens durchaus ungesättigt ist, muß man schließen, daß Doppelbindungen, auch wenn sie einem Ring angehören, durch Oszillation allein keinen aromatischen Charakter annehmen können<sup>47)</sup>).

<sup>47)</sup> A. 347, 257 [1906].

Erst viele Jahre später ist Thiele auf Beobachtungen gestoßen<sup>48)</sup>, die ihn die Richtigkeit dieses Schlusses anzweifeln ließen und ihn veranlaßten, das Thema erneut aufzugreifen. An einem ausgedehnten Versuchsmaterial<sup>49)</sup> hat sich gezeigt, daß doch die Isomeren bestehen, und daß ganz regelrechte Umlagerungen unter Alkali-Einfluß vorliegen; nur zeigt die Leichtigkeit, mit der sie erfolgen, alle nur denkbaren Abstufungen, und es genügt häufig eine Dosierung der Alkali-Einwirkung nach Sekunden, um statt der normalen, gleich die umgelagerten Formen zu erhalten. Daß ein einzelner, zufällig herausgegriffener Fall somit zu Fehlschlüssen führen konnte, ist selbstverständlich. Auch die unmittelbare Aufnahme von 2 Mol. Aldehyd durch das Inden zu Verbindungen vom Typus des [ $\alpha$ -Oxy-benzyl]-benzylidenindens, ein Fall, der früher Marckwald getäuscht hatte, kann nun erklärt werden, und die gleiche leichte Beweglichkeit der Doppelbindungen findet sich auch beim Cyclopentadien wieder.

So sieht nun der gewaltige experimentelle Teil aus, den Thiele seiner Theorie der ungesättigten Verbindungen mit auf den Weg gegeben hat; seine innere Geschlossenheit sollte hervortreten, wenn versucht wurde, die Fäden auseinander zu legen, durch welche die Arbeiten untereinander und mit den theoretischen Vorstellungen verknüpft sind. Die Thieleschen Arbeiten sind immer sehr klar, aber überaus kurz geschrieben; theoretische Erwägungen, wo sie nicht als Arbeits-Hypothese unmittelbar das Experiment fördern, sind auf das äußerste beschränkt. „Wahrscheinlich vollzieht sich die Reaktion so“, und die Formeln, das ist häufig das einzige, was er zur Erklärung zu sagen hat. Wie er zu einer Untersuchung kam, welche Idee ihn geleitet, also die rein subjektive Beziehung zur eigenen Person, spielt schon gar keine Rolle. So kommt eine vielleicht nicht elegant zu nennende, aber überaus charakteristische Art der Darstellung heraus, die die Tatsachen mit einer ganz eigenen Wucht in den Vordergrund zu rücken weiß, und die sich in den späteren Jahren noch verschärfte, auch ehe seine Tätigkeit als Redakteur ihn veranlaßt haben mag, an sich selber einen besonders strengen Maßstab der Kürze anzulegen. Der Stil wird immer mehr Ausdruck der Persönlichkeit. Thiele ist kein Mann der Feder gewesen, und die Klagen verstummen nie, daß die Schreibtisch-Arbeit als notwendiges Übel ihn dem Laboratorium entziehe, und es ist fast eine Selbstverständlichkeit, daß er auch jeder Versuchung, ein Buch zu schreiben, stets widerstanden hat. Damit ist er leider das vergleichende Lehrbuch der organischen Chemie schuldig geblieben, zu dem er wie kein Zweiter berufen gewesen wäre.

Ganz zweifellos bilden diese Arbeiten aus der Münchner Zeit über ungesättigte Verbindungen den Höhepunkt in der wissenschaftlichen Leistung von Johannes Thiele. Daß manche ihrer Schlußfolgerungen sich später recht wesentliche Richtigstellungen gefallen lassen mußten, ist in ihrer Darstellung zunächst nicht berücksichtigt. Denn es kommt darauf an, die Aufnahme verstehen zu lassen, die sie in der chemischen Welt gefunden haben. Sie ist zunächst nicht einheitlich gewesen; man scheute sich vor allem, Thiele auf

<sup>48)</sup> bei der Inden- $\beta$ -phosphinsäure, F. Bulle, Dissertat., Straßburg 1912.

<sup>49)</sup> Es ist erst nach seinem Tode und z. T. von Thieles Mitarbeiter H. M. Wüst veröffentlicht worden, A. **415**, 274 und 291 [1918].

dem Wege seiner Grundanschauungen zu folgen; bedeuteten sie doch den offenen Bruch mit der damals noch uneingeschränkt herrschenden Anschauung von den auch quantitativ gleichen, unteilbaren, vier Kohlenstoff-Valenzen<sup>50)</sup> und waren weit davon entfernt, als etwas Selbstverständliches empfunden zu werden. Darüber ist er sich ganz klar gewesen, hat sogar selbst gelegentlich von einem „Wagnis“ gesprochen. So gab es in persönlichem Gedanken-Austausch manche Mißverständnisse zu klären, und Thiele hatte darüber zu klagen, wie wenig man vielfach das Wesentliche zu erfassen sich bemühe und stattdessen ihm, ich möchte sagen, bürokratisch ausgemalte Konsequenzen entgegenhalte. Nur Adolf v. Baeyer scheint willig mit ihm gegangen zu sein und legte offen Zeugnis für ihn ab; in seinem Vortrag „Zur Geschichte der Indigo-Synthese“ bei der Einweihung des Hofmann-Hauses entwickelte er ihre Grundgedanken, zeigte an Hand einer ungelösten Frage aus der Chemie des Isatins die Bedeutung der Lehre für die Auffassung der Chinone und bezeichnete sie „als den Abschluß des mehr als 30-jährigen wissenschaftlichen Krieges um die Konstitution des Benzols<sup>51)</sup>, und er hat dabei seine Anerkennung der Persönlichkeit Thieles in die reizende Form gekleidet, daß er Volhard für die vor 7 Jahren erfolgte Überlassung seines Lieblingsschülers dankte. Es hätte dieses mächtigen Nothelfers aber kaum bedurft. Die Vorstellungen waren in eine so unmittelbare und lebendige Beziehung zu konkreten chemischen Tatsachen gebracht, die Dinge, die sie zusammenfaßten, waren so verschiedenartig, so unerklärlich ohne sie und dann so selbstverständlich. Das Unbehagen über die unbefriedigenden Vorstellungen vom Benzol begann plötzlich zu verschwinden, und die beiden scheinbar für immer getrennten Ströme der aliphatischen und aromatischen Chemie vereinigten sich in einem Bette. Die Fruchtbarkeit der Arbeits-Hypothese wurde durch die in rascher Folge erscheinenden Thieleschen Arbeiten so eindringlich wie möglich bewiesen, und dabei war so furchtbar wenig nötig an theoretischem Rüstzeug, keine schwer faßbaren Begriffe, wie Gesamtentropie des Moleküls o. ä., alles war so einfach und anschaulich: wirklich Gründe genug, die in den Arbeiten selbst lagen, um einen raschen Umschwung zu erklären. So kann es uns nicht wundern, wenn schon 1903 z. B. Hinrichsen, dazu ein Gegner Thieles, von der fast allgemeinen Anerkennung sprechen kann, deren sich die Anschauungen erfreuten.

Was an wissenschaftlicher Arbeit hier vorüberzog, ist im wesentlichen in knappen 9 Jahren geleistet worden. Dabei muß man sich vergegenwärtigen,

---

<sup>50)</sup> Noch 1888 hatte z. B. Viktor Meyer nach der Lektüre von Baeyers ersten großen Abhandlungen über die Konstitution des Benzols an diesen geschrieben: „Jedenfalls möchte ich nicht wünschen, daß die Arbeit dazu verleite, anzunehmen, daß eine Valenz noch teilbar sei, d. h., daß Bruchstücke einer Valenz sich mit Bruchstücken einer anderen Valenz verbinden können“ (s. seine Biographie von Richard Meyer, S. 222).

<sup>51)</sup> B. 33, Sonderheft, S. LXIII. Auch über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs haben beide Männer anscheinend in regem Gedanken-Austausch gestanden; Baeyer, dem, nach einer Briefstelle zu schließen, Thiele diese Dinge auf Grund seiner Theorie vorausgesagt hatte, scheint ihn zu einer theoretischen Abhandlung über den Einfluß der Doppelbindung auf die basischen Eigenschaften von N und O angeregt zu haben, die er den eigenen Arbeiten voranstellen wollte. Der einzige experimentelle Beitrag (mit F. Straus, B. 36, 2375 [1903]) ist eine Zufalls-Beobachtung des letzteren gewesen, deren weitere Verfolgung mit Rücksicht auf die im Gang befindlichen Arbeiten Baeyers zunächst unterbleiben sollte.

wie die Stickstoff-Arbeiten noch ganz in der Systematik wurzeln, die Arbeiten über ungesättigte Verbindungen aber das bewußte Bahnen einer Straße zu den Höhen der Wissenschaft bedeuten. Es gehörte dazu die ungewöhnliche und unverbrauchte Arbeitskraft Thieles und die Rücksichtslosigkeit und die Leidenschaft, mit der er sie einsetzte. Er pflegte stets morgens, im Winter um 8 Uhr, im Sommer um 7 Uhr zu lesen und im Anschluß daran sofort den Rundgang in die Arbeitssäle anzutreten; von einer kurzen, kaum einstündigen Mittagspause abgesehen, die er im Gasthaus verbrachte, hat er das Institut selten vor 7 Uhr, oft erst viel später am Abend verlassen. Nahm ihn der Unterricht nicht in Anspruch, so stand er in seinem Privatlaboratorium am Experimentiertisch. Was ihm an Räumen zur Verfügung stand, war kümmerlich: ein eifenstriger Raum, immer schon zu eng und durch ein bißchen Apparat trotz aller Raumausnutzungskunst Thieles ganz verbaut; von irgendwelchen technischen Hilfsmitteln, wie Dampf, Elektrizität u. a. ganz zu schweigen. Es ging aber, wie man sieht, auch so. In dieser Enge war das Verhältnis zu den Privatassistenten ein völlig kameradschaftliches, sowohl im persönlichen Verkehr — Thiele war nie ein Freund vieler Förmlichkeit —, wie in der Arbeit. Nur für die experimentelle Vorbereitung seiner Vorlesungen, die, besonders bei den Farbstoffen, gar nicht gering war, hat er Hilfe nie beansprucht. In den Journalen der damaligen Zeit wechseln bei den Eintragungen die Handschriften oft mitten im Satz. Er hat sich nicht etwa nur an die ja stets reizvolleren Vorversuche gehalten, sondern auch in der Ausarbeitung tätig mitgearbeitet, ja sich gelegentlich auch willig von uns bremsen lassen, wenn sein Vorwärtsdrängen in Neuland zu viel Unfertiges anzuhäufen drohte. Die Freude am Experimentieren lag ihm im Blute, und er hat sie Zeit seines Lebens nie verloren; sie zeigte sich sogar besonders, wenn komplizierte Apparate zu meistern, schwierige Destillationen auszuführen waren u. a. Von ihm geführte Journale sind ein Kapitel für sich; sie sind im Telegrammstil gehalten, ein Muster von Exaktheit, jede Schlußfolgerung ist ängstlich vermieden, dafür aber die unscheinbarste Tatsache festgehalten, und sie lassen vor allem die wunderbare Folgerichtigkeit seines Experimentierens so schön erkennen. Man wünschte, die eine oder andere Seite daraus abdrucken und als Muster für die Erziehung der chemischen Jugend nutzbar machen zu können. Fabelhaft war die Schnelligkeit, mit der er die gesamten Verhältnisse bei einem chemischen Vorgang übersah; sein Gedächtnis war glänzend, das Wissen immer bereit. Es fiel damals über die Wirkung, die von ihm ausging, wohl das Wort: „Ist die Gasse, in der er steht, auch noch so eng und gewunden, man hat das Gefühl, er übersieht sie bis zu Ende.“

Man kann sich unschwer vorstellen, wie dieser geistige Reichtum zusammen mit dem restlosen Aufgehen in der Arbeit auf die Mitarbeiter wirken mußte. Äußerlich suchten sie es ihm gleich zu tun, und wer nicht von früh bis zum letzten möglichen Moment, wenn das gefürchtete: „Mini Härre, s'isch Zeit“ des Dieners Gimmig im unverfälschten elsässischen Dialekt ihn vertrieb, an der Arbeit stand, wurde bald schief angesehen. Zart wurde man in München nicht angefaßt. Die Themen waren schwer, Analogie-Arbeiten wurden kaum gegeben; man hatte den Standpunkt: Wirf ihn ins Wasser, er wird schon schwimmen, und ließ große Selbständigkeit und auch Freiheit in der Wahl der Wege zum gesteckten Ziel, ließ auch ruhig einmal ein paar Monate festsitzen. Um so größer war der Ehrgeiz, den Chef mit

gesicherten Erfolgen zu überraschen. Dann kam wohl das Gefürchtete: „Kommen Sie mit in das Privatlabor“; dort pflegten dann unter vier Augen falsche, aus den Versuchen gezogene Schlüsse oder mangelndes experimentelles Können mit unheimlich logischen Reagensglas-Versuchen, in denen Thiele Meister war, oft recht unartzart bewiesen zu werden. Aber auch mit gern gesendeter Anerkennung konnte solch ein Fegefeuer enden. So wuchs eine zähe und harte Rasse von Chemikern um den jungen Meister heran, die begeistert an ihm hingen. Dabei sind wir alle keine Philister gewesen, und der Münchner Fasching hatte unter den organischen Chemikern jener Zeit treue Anhänger; Ehrensache war es, am andern Tage zur gewohnten Stunde bei der Arbeit zu stehen. Kann man sich so gerade die Münchner Arbeiten Thieles nicht ohne seine Mitarbeiter denken, so darf man umgekehrt nicht vergessen, wie er das Beste aus ihnen herauszuholen wußte, und es ist kein Zufall, daß so viele aus jener Zeit — ich nenne nur O. Dimroth, Gomberg, W. Manchot, J. Meisenheimer, F. Straus, H. Wieland — der wissenschaftlichen Arbeit treu geblieben sind.

In diese Jahre fallen auch noch eine Reihe von Gutachten für die Elberfelder Farbenfabriken, die eine recht erhebliche weitere Belastung bedeuteten; es sind durchweg Experimental-Gutachten, die zuweilen von kleinen wissenschaftlichen Arbeiten nicht sehr weit entfernt sind, und er war hier äußerst gewissenhaft und hat sich nie der Hilfe des Assistenten bedient. Man ist wieder überrascht über seinen sicheren Blick für die Aufgabe des Gutachters, über ihre knappe und überzeugende Abfassung und die Bestimmtheit der Stellungnahme, selbst Gegnern wie Nölting und O. N. Witt gegenüber.

Mit ausgesprochener Einstellung auf technische Verwertung hat Thiele nie gearbeitet. Die Industrie hat damals noch einen Versuch gemacht, ihn ganz für sich zu gewinnen.

„Was hättest Du gesagt, wenn ich im April dauernd in Ludwigshafen erschienen wäre? Die Badische schickte mir vor einiger Zeit Bernthsen auf die Bude mit dem Antrag, bei ihnen als Vorstand des wissenschaftlichen Labors einzutreten. Ich habe aber abgelehnt, und zwar so undiplomatisch, daß ich nicht einmal nach den Gehalts-Bedingungen gefragt habe. Eine solche Sache wäre ja ganz verlockend vom materiellen Standpunkte aus; ich glaube, ich hätte ein recht anständiges Einkommen erlangen können; aber das freie Arbeiten, das Unterrichten, die schönen Ferien, das alles möchte ich um viel Geld nicht entbehren. Es ist eigentlich schade, daß ich nicht herausgelockt habe, wieviel ich in deutscher Reichswährung wert bin<sup>52)</sup>.“

Wie unkompliziert erscheint auch hier wieder sein Verhalten, so kurz der Weg von der inneren sachlichen Einstellung zum Entschluß, und hier lag zum wenigsten ein Umweg so nahe, der die günstige Situation für persönliche Vorteile ausgenutzt hätte.

Wollte man über diese Münchner Periode ein Motto setzen, so hieße es: „Arbeit, Arbeit und wieder Arbeit“, und man fragt besorgt, welches Gegengewicht diese einseitige Beanspruchung seiner geistigen Kräfte, die an Raubbau grenzt, ausgleichen konnte. Seine äußeren Lebensverhältnisse blieben recht einfache; er bewohnte zwei möblierte Zimmer in der Schelling-Straße, die sich in der Ausstattung von einer besseren Studenten-Wohnung wenig unterschieden. Der feuchtfrohliche Junggesellenbund, dem Wilhelm Königs, der Archäologe Krumbacher, Bankdirektor Pütz, der Germanist Paul und Emil Besthorn angehörten, und dem sich zur allwöchentlichen

<sup>52)</sup> Brief an Dr. Tambach vom 8. 12. 1899.

Kegelbahn noch K. Hofmann, Muthmann und der Geologe Rothpletz anzuschließen pflegten, hatte ihn willig aufgenommen. So sehr er fröhliche Geselligkeit unter guten Freunden liebte, und er konnte der Ausdauerndsten und Fröhlichsten einer sein, so wenig ist er Gesellschaftsmensch gewesen, und diese Verpflichtungen hat er zeitlebens eher als eine Last empfunden. Die Münchner Geselligkeit jener Zeit, die sich viel in öffentlichen Vereinen abspielte, war zudem wenig geeignet, ihn hier umzuformen. München als Kunststadt hat erst recht keine Resonanz in seinem Wesen gefunden. Er gehörte zu den Menschen, denen Musik eine Qual war — hat er doch in ernsthafter Diskussion Musikliebe für konventionelle Lüge erklärt und nicht anerkennen wollen, daß Musik für Menschen Sprache sein kann —, und ebensowenig hatte er zur darstellenden und bildenden Kunst eine innere Beziehung. Fehlende Anlage ist hier wohl nie durch Erziehung gemildert worden. Er gab sich viel zu natürlich, um einen solchen Mangel etwa verstecken zu wollen, und hat im Gegenteil, da er voller Humor steckte, durch besonders scharf geformte Urteile in künstlerischen Dingen gern bei anderen Entsetzen hervorgerufen, dann aber auch wieder verständnisvoll mitgelacht, wenn der entfesselte Laborwitz wohl seine Einstellung zur Venus von Milo mit ihrer Verwendbarkeit zur Füllung des Kippschen Apparats identifizierte. Nur für kunstgewerbliche Dinge fand man gelegentlich bei ihm unerwartet Verständnis, wo die Zweckbestimmung und die geschickte Behandlung des Materials an verwandte Seiten in seinem Denken anknüpfen konnte.

So blieb zur wirklich ernsthaften Entspannung nur das Reisen übrig. Es war ein Glück, daß Baeyer auch für seine Dozenten in den Ferien das Institut unerbittlich zu schließen pflegte; der einzige Punkt, in dem er seine Abhängigkeit zu fühlen bekam, schlug ihm zum Segen aus. Mußte auch, besonders im Sommer, ein nicht unbeträchtlicher Teil der Ferien meist dem verhaßten Schreibtisch geopfert werden, so gewöhnte er sich rasch daran, aus der unvergleichlichen Lage Münchens am Fuße der Berge und an der Ringangspforte zum Süden Nutzen zu ziehen. Es kam dazu, daß die Natur stark auf ihn wirkte und er ihre Schönheiten lebhaft empfand, daß fremdes Volkstum ihn interessierte, und daß von allen Künsten einzig vielleicht die Architektur bei ihm auf Verständnis stieß. So werden die Osterferien stets im Süden verbracht; er lernt die Riviera, Rom, Neapel, Sizilien kennen und wagt sich 1901 mit seinem aus den Tropen zurückgekehrten Freunde Dr. Winter selbst nach Südspanien und Nordafrika. Der Sommer gehörte dem Hochgebirge, zu dem er eine tiefe Liebe gefaßt hatte; auch sagte ihm das Reisen mit dem Rucksack und dem viel zwangloseren Aufenthalt in den Gebirgs-Gasthäusern sehr zu. Ist er als Hochtourist auch kein Pfadfinder geworden, so hat er doch in Fels und Eis recht schwierige Touren gemeistert.

In dieses allmählich zu fester Form erstarrende Leben platzte im Sommer 1900 die Berufung nach Greifswald, nachdem im gleichen Jahre schon eine Fühlungnahme wegen des Wiener Lehrstuhls keine Gegenliebe bei ihm gefunden hatte; Thiele hat sie abgelehnt, da das Preußische Ministerium eine derart feste Bindung für einen Institutsneubau, wie er sie verlangen zu müssen glaubte, nicht einging, sie vielleicht auch ablehnen mußte; maßgebend war für ihn wohl, daß er in dem schlecht ausgestatteten Institut und in den kleinen Verhältnissen, die erst mühsame Aufbauarbeit bessern konnte, eine lange Unterbrechung seiner Arbeiten voraussah, und wer würde es ihm verargen, wenn auch die Sirene München ihre Hand ein wenig im Spiel gehabt

hätte. Daß er das Einzige, worin er sich wirklich verbessert hätte, die Selbstständigkeit, so gering einschätzte, ist die schönste Huldigung gewesen, die er Adolf v. Baeyer darbringen konnte. Baeyer selbst hat die Ablehnung nicht gebilligt; sie war auch ein Wagnis, denn es war sicher, daß das Preußische Ministerium sie nicht sobald verzeihen würde, und Thiele hat auch stets mit einer bleibenden Verstimmung gegen seine Person in Preußen gerechnet. Wir feierten sein Bleiben in einem unglaublich fröhlichen Kommers; wir höhnten über die Wage, den Praktikanten in Greifswald und freuten uns in Wirklichkeit, daß uns selbst der Abschied von München und der Weg in die „Verbannung“ erspart geblieben war. Münchner Humor hatte damals im chemischen Laboratorium eine wirkliche Heimstätte, und wo er Finanzierung benötigte, half Wilhelm Königs. Thiele selbst bot mit seiner schon stark zunehmenden Körperfülle, seiner charakteristischen Haltung, wie er, die unvermeidliche Zigarre im Munde, die Hände auf dem Rücken, zu den Praktikanten zu treten pflegte, dem Stifte des Karikaturisten reiche Nahrung und seine so individuell ausgeprägte Persönlichkeit mit ihren vielen originellen Eigenheiten nicht minder für das witzige Wort. Er selbst hat in diesem Kreuzfeuer am herzlichsten gelacht, und wie konnte er lachen; Empfindlichkeit war ihm ganz fremd.

Der abgelehnte Ruf brachte ihm endlich mit der ersehnten Vergrößerung seines Privatlaboratoriums eine wirkliche behagliche und seinen Wünschen entsprechende Arbeitsstätte. 1901 erfolgte dann auch seine Wahl in die Münchner Akademie der Wissenschaften; als Schattenseite dieser Ehre beklagt er sich nur über die Besuche, die teure Uniform, mit gräßlich viel Gold, und den Raub eines freien Nachmittags, da die Monats-Sitzungen Sonnabends stattzufinden pflegten. Die Münchner Tage waren aber gezählt. Der Rücktritt Fittigs in Straßburg lag schon lange in der Luft. Thiele scheint doch dieser Besetzung, als sie akut wurde, mit einer gewissen Nervosität entgegengesehen zu haben, selbst als er sich schon an erster Stelle auf der Liste wußte; denn noch war es eine Frage, wieweit die Unabhängigkeit des elsässischen Ministeriums von Preußen in diesen Dingen nicht etwa nur auf dem Papier stand. Endlich am 17. Januar 1902 kam die Berufung; er war „kreuzfidel“ Das war, wie man in München sagte, kein Rüfchen, sondern ein Ruf, und die von vornherein nicht zweifelhafte Annahme war in wenigen Tagen entschieden. Noch einmal vereinigte ein festlicher Kommers zum Abschied das Laboratorium und die Freunde um Thiele. In seiner Rede knüpfte Baeyer an eigene Straßburger Erinnerungen an und brachte seine Freude zum Ausdruck, Thiele auf seinem alten Lehrstuhl zu sehen. Der Humor hakte diesmal umgekehrt in die großen Verhältnisse ein, die ihn erwarteten und sparte nicht an guten Ratschlägen, wie die große Dienstwohnung zu bevölkern sei. Bereits im Sommer-Semester hat er seine Lehrtätigkeit an der Straßburger Hochschule aufgenommen.

### Straßburg.

In der selbständigen und großen akademischen Stellung spiegelt sich nun die Persönlichkeit viel mannigfaltiger, und es ist selbstverständlich, daß manche Züge jetzt klarer hervortreten<sup>53)</sup>. Thiele war damals 37 Jahre alt. Durch die schöne, für den einsam Bleibenden viel zu geräumige Villa

<sup>53)</sup> Ich verdanke hier besonders wertvolle Winke meinem Freunde Prof. Volkmarr Kohlschütter in Bern, der Thiele in dieser Zeit sehr nahegetreten ist. F. Straus.

mit ihrem großen Garten, die ihm als Dienstwohnung zur Verfügung stand, kam er endlich zu einem eigenen Heim; die „brave Sophie“, wie er die Stütze, Frä. Mörschel, getauft und unter den Freunden populär gemacht hat, hielt es ihm bis zu seinem Tode in musterhafter Ordnung. Thiele hat Menschen, die mit seinem Wesen nicht vertraut waren, oft in Erstaunen versetzt durch seine fast kindliche Freude, die er an diesen für Glücklichere selbstverständlichen Dingen dauernd behielt, und durch die naive Art, mit der sie oft zum Ausdruck kam; sie dachten nicht an die bescheidenen Münchner Verhältnisse und an die Mittellosigkeit der Jugend, die erst zehn Jahre zurücklag. Die Fakultät, in der damals Charakterköpfe, wie der Mathematiker Weber, der Botaniker Graf Solms, der Physiker Braun, der Geologe Bennecke, der Zoologe Götte, der Pharmazeut Schär u. a. saßen, hatte den viel jüngeren Kollegen mit offenen Armen aufgenommen, sich wohl zunächst über das urwüchsige Temperament gefreut, dann aber sich seiner offenen Sachlichkeit, der jede Intrige fremd war, dem praktischen Sinn, seinem echten Wohlwollen und der persönlichen Bescheidenheit, bei aller Entschiedenheit, wo es der Sache galt, willig gebeugt und ihm mit den Jahren großen Einfluß eingeräumt. Von diesen Grundzügen seines Wesens spann sich die Freundschaft zu einer äußerlich so verschiedenen Natur wie dem Physiker Braun und in späteren Jahren zu dem Assyriologen Enno Littmann. In Straßburg kam der Universitäts-Professor in engste Berührung mit der hohen Beamtschaft und dem Militär. Thiele brachte den elsässischen Verhältnissen, die unter Fittigs Zeiten ihre Wellen bis in die Vorlesung geschlagen hatten, leidenschaftliches Interesse entgegen; geboren in einem national heiß umstrittenen Gebiet, dachte er in Grenzlands-Fragen hart und unnachgiebig und kritisierte scharf das ihm zu nachgiebige und lavierende System der deutschen Verwaltung, auch dann, wenn er, wie bei elsässischen Studenten, die entgegengesetzte Auffassung sicher voraussetzen durfte; so konnte es zu recht unerquicklichen Situationen kommen. Überhaupt waren Diskussionen mit ihm auf anderem als wissenschaftlichem, vor allem aber auf politischem Gebiet weder bequem durchzukämpfen, noch immer angenehm; denn er war leicht unduldsam gegen die andere Meinung, wußte aber die eigene durch ein großes historisches und politisches Wissen mit scharfer Logik zu verteidigen. Hat doch nur solche Literatur, schöngeistige nie für ihn existiert. Ein ausgesprochener Wirklichkeitsmensch, stand er gegenteiliger Meinung, wenn sie sich auf Weltanschauung oder Prinzipien zu stützen suchte, verständnislos gegenüber. Bekannt bei allen, die ihm nahe kamen, war sein Haß gegen gewisse liberale Zeitungen, und besonders gegen den Simplizissimus, der schon in München sich in geradezu grotesker Form äußern konnte; war doch eine Nummer dieser Zeitschrift auf dem Arbeitsplatz das oft erprobte unfehlbare Mittel, um jede Ansprache zu vermeiden, und es ist gelegentlich mit Erfolg von schlecht Vorbereiteten listig hierzu ausgenutzt worden. Psychologisch war diese Einstellung bei ihm, der das Recht der Kritik für sich in Anspruch nahm und Sinn für Humor hatte, nur so zu deuten, daß er für das Künstlerische in der Karikatur ohne Verständnis war und in dem Stofflichen nur sehen wollte, daß für viele andere Unantastbares herabgezogen werden sollte, und das haßte er. Es fehlte Thiele wohl auch der Zug ins Allgemein-philosophische und das Interesse für erkenntnis-theoretische Fragen, und so hat er auch die Gelegenheit akademischer Reden nie dazu benutzt, um einmal von höherer Warte aus

über seine Art der Betrachtung der Dinge und seine Einstellung zur Naturwissenschaft ein Bekenntnis abzulegen. Soweit Bildung nur die nivellierende Orientierung anstrebt nach dem, was andere gedacht und gesagt haben, hat er wenig nach ihr gefragt und kaum das Bedürfnis empfunden, sie zu erwerben. Aber daraus gerade entsprang die verblüffende Originalität, mit der er die Dinge ansah. Wie oft haben Gespräche mit ihm den Eindruck hinterlassen, daß man gerade die selbstverständlich scheinenden Grundlagen des eigenen Standpunkts nachzuprüfen habe.

So entstand rein verstandesgemäß bei ihm eine antidemokratische Einstellung, und er vertrat den Macht-Standpunkt in allen Verwaltungsdingen bis in die Leitung des eigenen Instituts hinein. Wohl nur halb im Scherz hat er aufgeklärten Despotismus auch hier als die einzig richtige Organisation bezeichnet. Ungefährlich bei ihm, der aufgeklärt genug war, sachlichen Rat, auch wenn er widersprach, stets zu achten, der in seinem inneren Reichtum frei von Kleinlichkeit oder gar Neid war und jedem, von den Unterrichtspflichten abgesehen, völlige Freiheit für seine Entwicklung gewährte. Am reinsten sind diese Züge wohl in dem Verhältnis zu Volkmar Kohlschütter zum Ausdruck gekommen, den er sich für die Organisation des Unterrichts in anorganischer und allgemeiner Chemie aus München berief<sup>53</sup>). Hier hat gerade die aufrechte Art, mit der der Jüngere, in vielem so ganz anders eingestellt, seine Eigenart ihm gegenüber behauptete, sogar ein persönliches Vertrauensverhältnis geschaffen, das die von Amt und Beruf gezogenen Grenzen vielfach überschritt. In den bewegten Abschiedsworten an den von Straßburg Scheidenden analysierte er es „als aus Harmonie und Widerspruch zusammengesetzt“ und hat mit wundervoller, beide ehrender Sachlichkeit gerade hervorgehoben, daß der Scheidende nie etwas getan, nur weil er es wollte, und sehr vielem, was er wünschte, sich widersetzt habe. Die Hingabe an die Sache galt ihm, nicht der Weg. Schroffheit und Poltern in kleinen Dingen, die viele zurückstieß und ihn gelegentlich sogar ungerecht erscheinen ließ, war meist nur ein verstandesmäßiges Sich-Wappnen gegen die eigene Weichheit und Güte, die er kannte und fürchtete. Oft ist er nach solchen Szenen wenige Minuten später zurückgekommen und hat beinahe verlegen einen neutralen Anknüpfungspunkt gesucht, um den Eindruck wieder zu verwischen, und er hat in einem stark ausgeprägten Gerechtigkeitsgefühl ihm nachgewiesenes Unrecht auch Untergebenen gegenüber freimütig zugestanden. Aus der gleichen Quelle kam auch sein innerliches Sich-Abschließen, da er instinktiv fürchtete, in Abhängigkeit zu geraten, und wußte, daß er persönlichen Eindrücken auch mehr äußerlicher Art, nicht unzugänglich war. Aber die Gradheit, mit der er wiederum aussprach, was ihm nicht recht war, und die ihn Umwege verschmähen ließ, das Undiplomatische und Unkomplizierte seines Wesens, machte auf der anderen Seite den Verkehr mit ihm, vor allem auch die amtlichen Beziehungen, so angenehm und bedingte weiterhin eine Zuverlässigkeit und eine innere Anständigkeit, für die alle, die unter ihm wirken durften, viele Beispiele dankbar anführen können.

Thiele fand das äußerlich prächtige, im Raum aber wenig glücklich ausgenutzte Institut in der inneren Einrichtung stark hinter der Zeit zurückgeblieben. Daß Scheidetrichter, Erlenmeyer-Kolben, letztere wegen des bei seinem Vorgänger Fittig verfehmten Namens, unbekannt waren, empfanden die Neuankömmlinge als amüsante Kleinigkeit; wichtiger war

<sup>53</sup>) An seine Stelle ist später Edgar Wedekind getreten.

das Fehlen von Elektrizität und von modernen physikalischen Hilfsmitteln. Hier hat er voller Freude über die großen Mittel fast mit einer Art Leidenschaft Wandel geschaffen, und die Kollegen mußten sich daran gewöhnen, daß nicht mehr alljährlich ein großer Teil dieses Etats als unverwendbar ihnen zur Verfügung stand. Thiele war ein vorzüglicher Rechner und ein ausgesprochenes Verwaltungstalent; beides in den Dienst seines Instituts zu stellen, war zunächst Ausfluß einer sehr ausgeprägten Pflichttreue und Gewissenhaftigkeit, machte ihm aber doch auch Freude. Ähnlich stand es um sein Interesse für apparative Dinge, das sich bis in Kleinigkeiten erstreckte, und wo er oft überraschende Lösungen fand. Manches davon hat er, meist erst auf Drängen der Mitarbeiter, veröffentlicht und sein Wasser-Widerstand für hohe Belastung, sein Schmelzpunkts-Apparat, der Dampf-Entwickler für Laboratorien, sind charakteristische Stichproben. Er war sehr praktisch, zweifellos auch für technische Dinge ausgesprochen begabt und zeigte das gern. Vielleicht hat er manchmal sogar hier ein wenig das rechte Augenmaß verloren und sich Wichtigerem entziehen lassen. Der Verwaltungsapparat des Instituts hat sich in das ungewohnte Tempo und in das bis in die Einzelheiten gehende persönliche Eingreifen des Chefs nicht leicht gefügt; darin gab es aber gegen ihn keinen Widerstand. Durch einen Ruf nach Würzburg als Nachfolger von Arthur Hantzsch, den er schon nach einem Jahre erhielt, aber nach längerem Schwanken ablehnte, ist Thiele die Durchführung seiner Pläne sehr erleichtert worden. Seine klare Sachlichkeit, aber Entschiedenheit, das Zurückstellen seiner Person vor den Instituts-Interessen, drang bei den Regierungsstellen leicht durch, und mit besonderer Dankbarkeit wünschte er sicher der alten Exzellenz Back gedacht zu sehen, des ehemaligen Bürgermeisters von Straßburg, der mit vorbildlichem und großzügigem Verständnis für die Universität ihr Kurator wurde.

Einen weiteren starken Impuls empfing Thiele von der Organisation eines modernen Unterrichts und durch die große allgemeine Vorlesung. Die starke Konzentration auf die Arbeitsgebiete der Münchner Zeit hatte doch eine gewisse Einseitigkeit zur Folge gehabt, und zu vielen allgemeinen Fragen, die sich schon durchgesetzt hatten, wie z. B. der Dissoziations-Theorie, der Gleichgewichts-Betrachtung, der Koordinations-Lehre, hatte er damals noch kein richtiges inneres Verhältnis. Das holte er nun nach und lernte willig. Thieles Vorlesung war jedem Theater abhold, mit Experimenten aber überreich durchsetzt und für den Vorlesungs-Assistenten keine kleine Aufgabe. Er war unermüdlich in dem Ausdenken neuer instruktiver Versuche, die aber immer mit denkbar einfachen apparativen Mitteln auskommen sollten, um von dem Wesen des Vorgangs nicht abzulenken. Ihn experimentieren zu sehen, war ein Genuß. Thiele ist nie das gewesen, was man einen glänzenden Redner nennt; seinem ganzen Wesen widerstrebten Konzessionen an das Wort als solches. Er sprach ohne rhetorischen Schmuck und sehr temperamentvoll; was er vortrug, war aber krystallklar und wirkte deshalb so fesselnd und überzeugend, weil man nie den Eindruck des einfachen Berichtens, sondern den eines produktiven Gestaltens vor dem Hörer hatte. Eine kurze Disposition in Stichworten war die einzige Unterlage für alle seine Vorlesungen, wobei ihn allerdings sein außergewöhnliches Gedächtnis unterstützte. Er hatte die Genugtuung, daß sein junger Ruhm und der Ruf, den er als Lehrer genoß, das Institut rasch füllten. Die führenden Persönlichkeiten der Industrie vertrauten ihm gern ihre Söhne an; auch aus dem Auslande fanden

sich bald Schüler ein, wie die Amerikaner George Falk und Fred Schöllkopf, der Engländer Mc. Combie u. a. Die Fühlung mit seinen Organikern wahrte sich Thiele durch sein höchst originelles und anregendes Kolloquium, das keiner seiner Straßburger Schüler wohl vergessen kann, in dem nicht neuere Arbeiten, sondern allgemeine Gebiete zur Diskussion standen, kein Referent vorbestimmt war, also alle vorbereitet sein mußten, und wo er nun selbst aus seiner weiten Übersicht freigebig spendete.

Fassen wir die unmittelbare Wirkung der neuen Verhältnisse einmal zusammen: Die stark gehobene soziale und amtliche Stellung, eine mannigfaltig gegliederte gesellschaftliche Umgebung, die seinem Wesen großes Interesse entgegenbringt und es zur ungehemmten Entfaltung anregt, berufliche Aufgaben, die ihn reizen und große Mittel, um sich persönlichen und beruflichen Wünschen nicht zu versagen, so müssen wir es ganz natürlich finden, daß, bei der ungewöhnlich intensiven Art, mit der seine Natur auf neue Eindrücke reagierte, nach der ungeheuren Konzentration der Münchner Epoche zunächst eine Umschaltung eintrat, der er sich willig überließ und durch die der unmittelbare Zusammenhang mit der wissenschaftlichen Vergangenheit einen Riß bekam. Diese normalerweise vorübergehende Erscheinung genügt aber nicht, um manches Rätselhafte in Thieles späterer Entwicklung zu deuten. Dazu müssen wir zunächst die wissenschaftliche Arbeit in den folgenden Jahren betrachten, vor allem seine

#### Einstellung zu der eigenen Theorie der ungesättigten Verbindungen.

Thiele hat sich über seine prinzipielle Auffassung vom Werte theoretischer Spekulationen wiederholt und sehr klar ausgesprochen<sup>54</sup>). Theorie war ihm in erster Linie Arbeits-Hypothese.

„Ich sehe in der Theorie der Partialvalenzen und konjugierten Doppelbindungen durchaus nichts Unwandelbares und Unfehlbares. Sie scheint mir die zurzeit geeignetste und einfachste Erklärung für das Verhalten der ungesättigten und aromatischen Verbindungen zu bilden, und deswegen, und solange sie dies ist, ist sie auch der Benutzung wert. Die Tatsachen, mit welchen ich diese Theorie begründete, namentlich die früher nicht erkannte Allgemeinheit der 1,4-Addition bei benachbarten Doppelbindungen und die ebenfalls nicht erkannte Herabsetzung der Reaktionsfähigkeit für die inneren Atome benachbarter Doppelbindungen, bleiben unabhängig von jeder Theorie als experimentell nachgewiesene Tatsachen bestehen.“ „Ich glaube nun allerdings, daß die von mir gegebene Deutung der Tatsachen den Überblick sehr erleichtert, und daß sie eine ziemlich weitgehende Erklärung des Tatsachenmaterials bietet; aber es ist natürlich recht gut möglich, daß für die von mir teils gefundenen, teils zuerst in Zusammenhang gebrachten Beobachtungen noch ein anderes besseres theoretisches Gewand zu finden ist.“

Objektiver kann man sich zu eigenen Gedanken, die man selbst für seine klügsten hält<sup>55</sup>), kaum stellen. So ergibt sich sein Verhalten zu kritischen Angriffen, die schon in der Münchner Zeit sehr bald eingesetzt haben, ganz logisch. Wurde Anschauung gegen Anschauung gesetzt, so ließ ihn das gleichgültig; das war seine Einstellung zu den theoretischen Vorstellungen, die die Michael<sup>56</sup>) und Hinrichsen<sup>57</sup>) den seinigen entgegenstellten. Glaubte er,

<sup>54</sup>) Die wichtigsten Stellen sind wohl A. 306, 87 [1899], 311, 242 [1900] und 319, 141 [1901].

<sup>55</sup>) s. die S. 86 zitierte Briefstelle.

<sup>56</sup>) Journ. prakt. Chem. [2] 60, 467 [1899] und 68, 503 [1903].

<sup>57</sup>) A. 336, 168 [1904].

wie bei E. Erlenmeyer jun.<sup>58)</sup>, auf der Gegenseite nicht eine der seinen gleiche Objektivität zu fühlen, dann allerdings regte sich auch bei ihm die Kampfnatur, und er konnte kräftige Gegenhiebe austeilen und selber zum Angriff vorgehen<sup>59)</sup>. „Im Grunde aber,“ schrieb er gelegentlich hierzu, „ist mir jede solche Polemik widerwärtig; es ist meistens nur verlorene Zeit, und kein Teil läßt sich überzeugen.“ Zu einem wärmeren Verhältnis der beiden Männer ist es auch nie gekommen, trotzdem sie jahrelang in Straßburg nebeneinander wirkten und ihre Arbeitsgebiete viele Berührungspunkte hatten. Im Rahmen mustergültiger Sachlichkeit spielte sich dagegen eine Auseinandersetzung mit E. Knövenagel ab, der aus einer geistvollen Annahme über Atom-Bewegungen die räumliche Deutung der Partialvalenzen zu gewinnen hoffte<sup>60)</sup>, nach der Thiele selbst immer vergeblich gesucht hatte<sup>61)</sup>.

Nun kam in den ersten Straßburger Jahren unabhängig von zwei Seiten<sup>62)</sup> die Feststellung, daß das Dibromid der Phenyl-cinnamyl-acrylsäure, für das Thiele die 1.4-Stellung der Bromatome nachgewiesen zu haben glaubte, ebenso wie das Bromid der Cinnamyliden-malonsäure in Wirklichkeit ein 3.4-Dibromid ist. Das war ein rein sachlicher Angriff gegen die experimentelle Grundlage. Trotzdem der Beweis nie durchgeführt wurde, ist nicht daran zu zweifeln, daß auch das Dibromid der Dibenzal-propionsäure seine Bromatome in 3.4-Stellung trägt. Sehen wir zunächst, wie der Irrtum Thieles zustande kam. Die Beobachtungen sind richtig, nur ihre Deutung ist falsch. Im Schlüsselpunkt beider Beweisführungen steht ein Austausch an einem Allylbromid<sup>63)</sup>, bei dem das substituierende Atom nicht den Platz des ausgetauschten einnimmt; Thiele ist also hier ein Opfer der gleichen heimtückischen Reaktion geworden, die auch späterhin in der Chemie der ungesättigten Verbindungen noch eine verhängnisvolle Rolle gespielt hat, ehe sie in ihrer Allgemeinheit erkannt wurde<sup>64)</sup>, und für die bis heute eine befriedigende theoretische Deutung noch nicht gefunden ist. Damals fehlte aber noch jede Veranlassung, die Schlußfolgerungen durch den oxydativen Abbau zu kontrollieren, den er z. B. bei den Bromiden der einfachen Kohlenwasserstoffe, wo Austausch-Reaktionen nicht weiterführten, so meisterlich gehandhabt hat. Jedenfalls: zusammen mit den besprochenen eigenen Feststellungen Thieles am flüssigen Butadien-dibromid war die 1.4-Addition von Brom in wichtigen Fällen und damit weiterhin die Allgemeinheit der 1.4-Addition konjugierter Systeme überhaupt, erschüttert. Werfen wir einen raschen Blick auf Ergebnisse, die die Jahre seit dem Erscheinen der Theorie inzwischen sonst noch gebracht hatten: Die Wasserstoff-Addition hatte sich der Theorie noch am strengsten gefügt, da auch das etwas aus dem Rahmen fallende Verhalten  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigter Aldehyde allenfalls mit ihr in

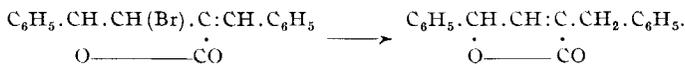
<sup>58)</sup> A. **316**, 43 [1901] und Journ. prakt. Chem. [2] **65**, 346 [1902].

<sup>59)</sup> A. **319**, 129 [1901]. <sup>60)</sup> A. **311**, 194 und 242 [1900].

<sup>61)</sup> s. z. B. A. **311**, 243 [1900] und **319**, 141 [1901].

<sup>62)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **68**, 521 [1903] und A. **336**, 209 [1904].

<sup>63)</sup> In dem einen Fall der Übergang:  $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot COOH \rightarrow C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH : CH \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot COOH$ , gefolgt von der Bildung des Dihydro-furans, im anderen Fall die Reduktion von:



<sup>64)</sup> vergl. L. Claisen, Journ. prakt. Chem. [2] **105**, 75 [1922] und die dort zitierten Arbeiten von F. Straus, H. Finkelstein usw.

Einklang zu bringen war<sup>65</sup>). Bei längeren konjugierten Systemen wiederholte sich die mit Blausäure gemachte Erfahrung auch bei anderen Addenden, wie Natrium-malonester, magnesiumorganischen Verbindungen u. a., sie neigten zu 1.4-Additionen, und 1.6-Additionen bildeten die Ausnahme<sup>66</sup>). Dafür hatte E. P. Kohler mit magnesiumorganischen Verbindungen als Addenden durch Isolierung der Zwischenprodukte den noch fehlenden Beweis für das einheitliche Reagieren der Kombination C:C:C:O erbracht, allerdings auch hier für das Verhältnis von 1.2- und 1.4-Addition alle Abstufungen zwischen den extremen Fällen feststellen können<sup>67</sup>). Die von Thiele mit gewissen Einschränkungen geforderte Aufnahme der Addenden an den Enden konjugierter Systeme war also ein Idealfall, der durch die Natur des Addenden und durch Substitutionen an der ungesättigten Kette durchbrochen werden konnte<sup>68</sup>). Thiele hat zu dieser Entwicklung nie grundsätzlich Stellung genommen; es war auffallend, wie wenig er sich in diesen Jahren für seine früheren Arbeiten interessierte und wie ungern er davon sprach. Als ich ihm seinerzeit von der nachgewiesenen 1.2-Stellung des Broms auch im Diphenyl-butadien-dibromid erzählte, um das er sich selber so zäh bemüht hatte, quittierte er es mit ein paar gleichgültigen Worten, und einen ähnlichen, von ihm selber festgestellten Fall beim Cinnamyliden-fluoren registriert er fast ohne Kommentar<sup>69</sup>). Über seine Einstellung zu theoretischen Erkenntnissen ließen wir ihn selbst sprechen. Die Ehrlichkeit dieses Bekenntnisses wird durch seine innere Übereinstimmung mit anderen Wesenszügen gewährleistet, seiner Sachlichkeit, der Gleichgültigkeit gegen seine Wirkung nach außen und der vollkommenen Freiheit von jeder Art persönlicher Eitelkeit. So fehlte der subjektive Ansporn zum Eingreifen. Objektiv ist aber bei Thiele ganz zweifellos eine jener Erschöpfungs-Perioden eingetreten gewesen, wie sie Wilhelm Ostwald im Leben bedeutender Männer so vielfach nach Zeiten intensivster Anstrengung nachgewiesen hat, und die mit Gleichgültigkeit und Überdruß gegenüber dem Geleisteten parallel zu gehen pflegen. So konnte sich Thiele weder entschließen, zu den Ausführungen von Michael und Hinrichsen Stellung zu nehmen, noch die Arbeit über Butadien-bromide zu veröffentlichen, obwohl er die innere Notwendigkeit wohl fühlte, denn beides war ohne ein grundsätzliches Eingehen auf das Problem nicht möglich. Zu kurz gekommen ist dabei nur die Verpflichtung, den Beobachtungen Griners nachträglich Gerechtigkeit widerfahren zu lassen, da er sie demnach zu unrecht angegriffen hatte.

Die organische Chemie hat allen Grund, dem Zufall für jene zunächst unrichtige Deutung der Beobachtungen dankbar zu sein, denn es ist kaum anzunehmen, daß Thiele ohne die Bestätigung der 1.4-Addition beim Brom eine so umfassende Theorie veröffentlicht hätte. Sie erscheint uns auch heute, aus ihrer Zeit heraus beurteilt, durch die Art, wie sie sich von überkommenen Vorstellungen freimachte, als eine ausgesprochen geniale Leistung.

<sup>65</sup>) J. Thiele, A. **311**, 248 [1900].

<sup>66</sup>) Eine Zusammenfassung bei E. P. Kohler, Amer. chem. Journ. **48**, 1036 [1926].

<sup>67</sup>) Die wichtigsten Abhandlungen Amer. chem. Journ. **33**, 21 [1905] und **38**, 511 [1908].

<sup>68</sup>) vergl. auch die Stellung von Harries, A. **330**, 222 [1904].

<sup>69</sup>) A. **347**, 220 [1906]. „In letzter Zeit ist von mehreren Autoren nachgewiesen, daß die Addition von Brom in 1.4-Stellung durchaus nicht so allgemein ist, wie ich früher annahm.“

Die Entwicklung hat gerade an der allgemeinen Grundvorstellung der Partialvalenz festgehalten und sucht durch ihren Ausbau und auf ihrer Grundlage für die Unstimmigkeiten nach einer Erklärung. Ihre Anschaulichkeit macht sie auch heute für die Zusammenfassung großer Gebiete noch fast unentbehrlich<sup>70)</sup>. Die Anregung, die von ihr für die Diskussion des Valenz-Begriffs in der organischen Chemie ausgegangen ist, war ungeheuer groß, und die Beweglichkeit, die sich die organische Chemie darin erkämpfte, die Vorstellung von ungesättigten Einzelatomen, Valenz-Zersplitterung, die Auffassung der Molekülverbindungen in ihrer großen Bedeutung auch für die Erklärung der hochmolekularen Naturstoffe, geht letzten Endes mit auf sie zurück. Auch die Elektronen-Theorie der Bindung muß für sie nach einer Deutung suchen<sup>71)</sup>. Jedenfalls wird die einheitliche Erklärung der Zusammenhänge, wie sie Thiele erkannt hat, die Beziehungen zwischen ungesättigten, konjugierten und aromatischen Bindungen, der klassische Prüfstein der organischen Chemie für jede Vorstellung von der Valenz bleiben, einerlei, wie die Zukunft sie gestalten wird.

Für die Richtung der Thieleschen Experimentalarbeit bleiben seine Grundanschauungen trotz allem zunächst weiterhin maßgebend, und es kommt zu einer

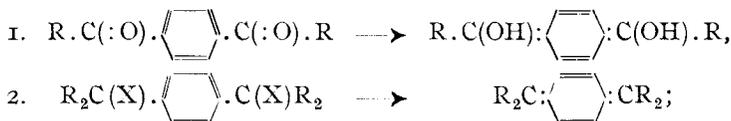
neuen Gruppe von Arbeiten über ungesättigte Verbindungen, von denen einiges schon im Anschluß an Arbeiten der früheren Epoche erwähnt ist. Ihr schönster Erfolg sind die aliphatischen Verbindungen mit mehrwertigem Jod; die Problemstellung schließt sich dabei eng dem Gedankengang an, der ihn früher nach den Phenolen mit offener Kette suchen ließ. Die Bildung von Jodidchloriden ist eine allgemeine Eigenschaft organischer Jodverbindungen, ihre Beständigkeit aber eine Temperatur-Frage; haltbar werden sie erst, wenn das Jod an einer Doppelbindung steht, die nur so belastet werden muß, daß sie selber zunächst Chlor nicht addiert. Das ist die Reproduktion der Bedingungen, wie sie die Kekulé'sche Benzol-Formel für das Jod-benzol ergibt. Als einfachstes Molekül genügte ihnen schon das *symm.* Chlor-jod-äthylen,  $\text{HCCl:CHJ}$ , von dem Jodidchlorid, Jodoso- und Jodokörper nach den in der aromatischen Reihe erprobten Verfahren zu erhalten sind, und das schließlich nach einer von Willgerodt entdeckten Reaktion, Umsetzung des Jodidchlorids mit Acetylen-silber, die nur in einem unwesentlichen Punkte eine veränderte Deutung erfährt, mit den Salzen des  $\alpha, \beta$ -Dichlorvinyl- $\beta'$ -chlorvinyl-jodoniums,  $(\text{CHCl:CCl})(\text{CHCl:CH})\text{J} \cdot \text{Cl}$ , auch den Jodonium-Typus in der aliphatischen Reihe zu realisieren gestattet; Unbeständigkeit der Jodoniumbase bleibt als einziger Unterschied. Damit war also wieder einer der vermeintlichen prinzipiellen Unterschiede zwischen aromatischer und aliphatischer Reihe gefallen. Präparative Wünsche im Zusammenhang mit diesen Arbeiten führten zur Beschäftigung mit  $\text{PCl}_3 \cdot \text{JCl}$ , in dem ein anorganisches Jodidchlorid  $\text{Cl}_4\text{PJ} \cdot \text{Cl}_2$  vermutet wurde, und bei seiner Einwirkung auf organische Verbindungen zur Beobachtung, daß gewisse Äthylene, wie Inden, Styrol, *i*-Butylen u. a., Phosphorpentachlorid

<sup>70)</sup> s. z. B. H. Staudinger, *Helv. chim. Acta* **5**, 103 [1922]; v. Auwers, *B.* **54**, 3194 [1921] und zahlreiche Abhandlungen über das spektrochemische Verhalten ungesättigter Verbindungen; O. Diels, *A.* **450**, 237 [1926], u. a.

<sup>71)</sup> s. z. B. Kermack und Robinson, *Journ. chem. Soc. London* **121**, 427 [1922]; F. Müller, *Ztschr. Elektrochem.* **31**, 146 [1925].

an die Doppelbindung zu addieren vermögen, und daß daraus ungesättigte Phosphinsäuren, wie  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{PO}_3\text{H}_2$ , zu erhalten sind<sup>72)</sup>. Auch nach Jodsäure-estern wurde, wenn auch vergeblich, gefahndet, um sie analog den Alkylnitratem zur Einführung der Gruppe  $\text{JO}_2$  zu benutzen.

Weiterhin greift Thiele nun das Problem auf, die von seiner Theorie gegebene Deutung für die Hydrierung der Benzol-carbonsäuren<sup>73)</sup> experimentell zu stützen. Sind hier wirklich die Carbonyle in das konjugierte System mit einbezogen und bilden sie den Angriffspunkt für den Wasserstoff, so müssen Methylene-chinone die Zwischenprodukte bilden:



sind sie zu fassen, so ist damit gleichzeitig allgemein für  $\text{C}:\text{C}:\text{CO}$  der Additions-Verlauf bewiesen. Schon die Hydrierung des *p,p*-Dibenzoyl-benzols durchlief eine tiefgelbe Stufe, die kaum anders zu deuten war. Ausgehend vom Terephthalaldehyd werden nun in zäher, systematischer Arbeit die dem Kern in Parastellung zukonjugierten Ketten abgewandelt und bis zu den Kondensationsprodukten des Phenylen-di-acroleins,  $\text{OCH}.\text{CH}:\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}:\text{CH}.\text{CHO}$ , mit Acetophenon und Brenztraubensäure verlängert; aber die regelmäßig auftretenden und immer tiefer farbigen Zwischenprodukte, die ihren Enol-Charakter deutlich bekunden, lassen sich nicht isolieren<sup>74)</sup>. Ganz zwangsläufig hat sich hierbei das Dimethylene-chinon oder *p*-Xylylen als Selbstzweck in den Vordergrund geschoben, das nun, ohne die störenden Hydroxyle, durch Abspaltung aus Abkömmlingen des *p*-Xylylenbromids erhalten werden sollte (s. Reaktion 2). Auch hier wieder zunächst ein vorsichtiges Sich-Anpirschen, bis es gelingt, das unbeständige System durch Phenyl-Substitution in dem Tetraphenyl-*p*-xylylen, dem ersten chinoiden Kohlenwasserstoff, zu stabilisieren<sup>75)</sup>. Zweifellos steht Thiele in Methodik und Gedankengängen dieser Arbeiten stark im Banne des Triphenyl-methyls, das ihn von jeher stark fesselte, und für das er durch den Ausbau seiner Partialvalenz zur Vorstellung der wechselnden Valenz-Banspruchung die beste Deutung gegeben hat, bis die Elektronen-Theorie der Bindung hier einen weiteren Fortschritt ermöglichte<sup>76)</sup>. Thiele hat die Doppelbeziehung seines Kohlenwasserstoffs zu den Fulvenen, die er in diesem Zusammenhang gelegentlich halbchinoid nennt, und zum Triphenyl-methyl sehr klar umrissen; tatsächlich verhalten sich ja Chlorid und Carbinol wie die zugehörigen Triphenyl-methyl-Abkömmlinge, und erst bei den Radikalen zeigt sich die Trennungslinie, da der *p*-Xylol-Abkömmling für die vierten Valenzen über den Kern einen Ausgleich zu finden vermag. Eine schöne Bestätigung fand sich dann bei dem Monochlorid des Tetraphenyl-*p*-xylols<sup>77)</sup>, aus dem durch Halogen-Entzug ein echtes autoxydables Triphenyl-methyl entsteht.

<sup>72)</sup> Dissertationen von K. Harnist, Straßburg 1910, F. Bulle, 1912, Th. Voltz, 1914. <sup>73)</sup> A. 306, 130 [1899].

<sup>74)</sup> Dissertationen von K. Vogdt, Straßburg 1904, A. Reis, 1909.

<sup>75)</sup> Dissertationen von R. Hütz, München 1901, H. Mc. Combie, Straßburg 1905, W. Madelung, 1905, H. Goldschmidt, 1907, Th. Baer, 1909.

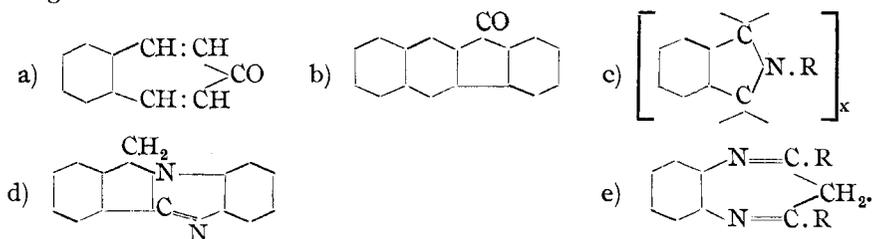
<sup>76)</sup> A. Knorr, Ztschr. anorgan. Chem. 129, 125 [1923].

<sup>77)</sup> W. Madelung, Dissertat. 1905.

Thieles Auffassung vom Triphenyl-methyl ließ, folgerichtig weitergedacht, bei entsprechender Belastung eines Kohlenstoffatoms, auch beständige Abkömmlinge des Methylens voraussehen<sup>78)</sup>. Diesem lockenden Phantom ist er in jahrelangen, nerven-aufreibenden Versuchen nachgejagt, indem er aus Brom- und Jodderivaten von 1.3-Diketonen oder aus Verbindungen, wie  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl- $\beta$ -brom-äthylen,  $(C_6H_5)_2C:CH.Br$ , Halogenwasserstoff unter geeigneten Bedingungen herauszuspalten suchte. Für das Problem selbst sind es aber nur Fehlschläge gewesen, und die umfangreiche präparative Vorarbeit entbehrt des allgemeinen Interesses.

### Über Ringschlüsse mit *o*-Phthalaldehyd und über Abkömmlinge des Benzo-heptazins.

Große theoretische Ziele sind hinter den hier zusammengefaßten Arbeiten nicht verborgen; aber auch Thiele ist in der Straßburger Zeit durch die Rücksicht auf seine Mitarbeiter von einem gewissen Zwang zur Breite nicht verschont geblieben, denn nicht jeder Anwärter auf den Doktorhut eignet sich dazu, Neuland zu pflügen, ehe eine gewisse methodische Vorarbeit, die originelles Experimentieren verlangt, geleistet ist. Wie Thiele mit dem wahren Phthalaldehyd bekannt wurde, sahen wir schon; die eigentliche Darstellung hat aber dann doch auf die klassische Verseifung des *p*-Xylol-tetrabromids zurückgegriffen, wenn auch die subtile, den Erfolg bedingende Methode dem Kundigen noch den zähen Kampf verrät, deren Ergebnis sie ist. Die Ringschlüsse selbst bieten ein überraschend mannigfaltiges Bild. Hydrindonderivate wechseln mit 7-Ringen, Abkömmlingen des Benzo-heptadienons (a), um gelegentlich mit der Bildung von *i*-Naphthofluorenon (b) auch einem 6-Ring zu weichen.



Nicht minder unübersichtliche Wege ging der Aldehyd mit dem Stickstoff primärer aromatischer Amine; an die Stelle des Fünfrings der Phthalimidine treten unter nur wenig geänderten Bedingungen hochpolymere Basen, denen blaue Salze entsprechen, und denen wegen ihrer glatten Oxydation zu Phthalanil der Komplex (c) zugrundeliegen muß<sup>79)</sup>. Gerade diese Mannigfaltigkeit und das Versagen jeder Voraussage machen aber pädagogisch das Gebiet überaus ergiebig<sup>80)</sup>. Am fruchtbarsten hat sich unter den Basen das *o*-Phenylendiamin erwiesen; dem möglichen Achtring wich das Molekül nach einem kondensierten System zweier Fünfringe, dem *o*-Benzylbenz-

<sup>78)</sup> In den gleichen Gedankenkreis gehören immer wieder aufgenommene Versuche zur Darstellung des Pentamethins aus Cyclopentadien.

<sup>79)</sup> W. Müller, Dissertat., Straßburg 1912.

<sup>80)</sup> So hat es z. B. viele Jahre gedauert, bis ein Kondensationsprodukt des Dimethyl-anilins nach vielen Irrgängen als Indon-Abkömmling erkannt wurde; E. Weitz, A. 418, 1 [1918].

imidazol (d) aus, das durchsichtige Beziehungen mit Kondensationsprodukten aus der Base und Phthalsäure-anhydrid verknüpften und danach auch für diese den bisher angenommenen Achtring ausschlossen.

Auch eine weniger ausgeprägte Kombinationsgabe wie die Thieles, mußte durch die erwähnte Bildung von Siebenringen aus *o*-Phthalaldehyd dazu angeregt werden, das Verhalten des *o*-Phenylendiamins gegen 1,3-Diketone einer Revision zu unterziehen, mit dem überraschenden Ergebnis, daß die Base ein ebenso charakteristisches Reagens auf 1,3-Diketone darstellt, wie es für *o*-Diketone längst bekannt war, und daß leicht sehr beständige, farblose Basen, Benzo-heptazine (e) entstehen, denen äußerst reaktionsfähige, violette bis blaue Salze entsprechen. Thiele hat an der Reaktion viel Freude gehabt und das merkwürdige Ringsystem mit zahlreichen Mitarbeitern eingehend untersucht, ist aber zu einer Zusammenfassung der Ergebnisse nicht mehr gekommen<sup>81)</sup>. Damit fehlt leider auch seine Stellung zu dem wohl interessantesten Problem, das die Basen bieten: der Formulierung ihrer Beziehung zu den farbigen Salzen. Ausgebaut ist die Chemie dieses leicht zugänglichen Ringsystems aber auch sonst noch keineswegs.

Arbeiten über Nitroso-hydrazine und *i*-Azotate des Fettreihe.

Woher für Thiele die Anregung kam, sich erneut Problemen aus der Stickstoff-Chemie zuzuwenden, ist nicht festzustellen. Ausgangspunkt war die Idee, Hydrazin alkalisch zu nitrosieren, die zu der eleganten Darstellung des Natriumazids führte. Tatsache ist aber, daß die Berührung mit dem Arbeitsgebiet der Jugend eine wahre Leidenschaft des Experimentierens bei ihm auslöst, die weit über die Bedeutung der Ergebnisse hinausging. Mitarbeiter werden erst sehr spät herangezogen; seitenweise zeigen die Journale durch viele Monate, auch bei Ausarbeitungen und Tabellen, Einträge von seiner Hand, die dann ebenso plötzlich wieder abbrechen, als das Thema zu einem gewissen Abschluß gekommen ist. Dabei läßt die lakonische Form der Darstellung die exakte Durcharbeitung, die Fülle der Reihenversuche, aus denen die Ergebnisse herausgewachsen sind, kaum mehr erkennen. Überall, vor allem in den sehr fein ausgearbeiteten, präparativen Methoden, zeigt sich Thieles Meisterhand. Es kam ein Überdruß am Kohlenstoff da zum Durchbruch, an seinen trägen Umsetzungen, die den Dornenweg zum Methylen mit nicht zu meisternden Schmierer gepflastert hatten, und es war eine Flucht zu diesen rasch verlaufenden Reaktionen und zu diesem Spielen mit leicht isolierbaren, durch ihre Zersetzlichkeit nur noch mehr reizenden Molekülen. Der nächste Schritt: die alkalische Nitrosierung des Phenyl-hydrazins<sup>82)</sup>, das hierbei ganz unerwartet über ein nicht faßbares Dinitroso-Derivat in Stickoxydul und Benzol-*i*-diazotat zerfällt. Die Reaktion enthält keine nur von der aromatischen Reihe erfüllbaren Voraussetzungen, ist ohne weiteres auch auf aliphatische Hydrazine zu übertragen, und die entstehenden Salze, wie  $\text{CH}_3 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OK}$ <sup>83)</sup> und  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OK}$  verhielten sich vollkommen

<sup>81)</sup> s. die Dissertationen von G. Steimmig, 1908, A. H. Cox, 1908, W. Weygand, 1910, E. Beniers, 1912, alle Straßburg; E. Behrle, Freiburg 1919.

<sup>82)</sup> Thiele gehörte zu den seltenen Ausnahmen, die die fürchterliche Wirkung des Nitroso-phenyl-hydrazins nicht empfanden.

<sup>83)</sup> Thiele hatte Lösungen dieses Salzes, wie er zu seinem Erstaunen jetzt erkannte, schon 14 Jahre früher bei der Reduktion des Methyl-nitramins in Händen gehabt, damals aber aus den Reaktionen nur auf das Vorliegen von Diazo-methan geschlossen; B. 29, 962 [1896].

analog den aromatischen *i*-Diazotaten mit dem einzigen Unterschied, daß sie mit Säuren statt in Diazoniumsalze in die zugehörigen aliphatischen Diazoverbindungen bzw. ihre den Reaktionsbedingungen gemäßen Zersetzungsprodukte übergehen. So münden hier die Arbeiten wieder in die Leitlinie Thieleschen Schaffens, die Überbrückung des Gegensatzes zwischen aromatischer und aliphatischer Chemie. Nur das letzte verbleibende Sonderrecht, die beständigen Diazoniumsalze, hat auch Thieles Experimentierkunst trotz vieler Versuche nicht zu Fall bringen können. Thiele hatte die neuen Salze zunächst als *i*-Azotate bezeichnet, weil sie von den Alkylazotaten verschieden waren, die Hantzsch und Lehmann<sup>84)</sup> mit konz. Alkalien aus Nitroso-alkyl-urethanen erhalten hatten; die experimentellen Grundlagen dieser Arbeit haben aber dann bei einer Nachprüfung nicht bestätigt werden können<sup>85)</sup>.

Im Anschluß daran kommt es zu einer Untersuchung der Nitrosohydrazine selbst; in ihrem Mittelpunkt steht das Problem, den beobachteten thermischen Zerfall in Stickoxydul und Amin mit der ihnen von E. Fischer zugeteilten und jetzt erneut bestätigten, asymmetrischen Formel  $R.N(NO).NH_2$  in Einklang zu bringen. Geistvoll erdachte und meisterhaft durchgeführte Versuche an symmetrisch, aber ungleich disubstituierten Hydrazinen,  $R.NH.NH.R'$ , bestätigen, daß eine Wanderung der Nitrosogruppe zum zweiten Stickstoff eintreten kann, die wohl ein Dreiring als Zwischenstufe vermittelt, und die in manchen Fällen sogar spontan erfolgt<sup>86)</sup>. Für die Nitrosohydrazine selbst, wie auch für ihre Salze mit Basen, hat aber eine Ringformel auszuscheiden.

Die größte Entdecker-Freude hat er aber empfunden, als ihm vom *symm.* Dimethylhydrazin aus die Darstellung des Azomethans gelang; sie war „offenbar zu einfach, um bisher entdeckt zu werden“. Da folgen sich die Briefe an Freund Tambach in kurzen Zwischenräumen, melden die Geburtsstunde, die Eigenschaften, sind zugleich Dokumente seiner eigenhändigen, intensiven Arbeit, dazu in den ersten Semester-Tagen, klingen aber rasch in dem resignierten Stoßseufzer aus, daß „nicht viel damit anzufangen sei, und er sich wieder den *i*-Diazoverbindungen zuwenden werde“. Es war für ihn der Schlußstein zu einem Teil seiner Jugendarbeit.  $\omega$ -Azotoluol und das besonders empfindliche Benzolazophenylmethan sind bald gefolgt. Es hätte übrigens nicht viel gefehlt, so wäre Ludwig Knorr<sup>87)</sup> Thiele mit der Beschreibung des Azomethans zuvorgekommen, das er unrein zweifellos in Händen hatte. Auch sonst liegt über diesen Arbeiten dauernd der Schatten der Kollision. So fand Thiele die Darstellung des Natriumazids von Stollé bereits patentiert, als er diesem davon erzählte; die Salz-Bildung der Nitrosohydrazine war gleichzeitig von Bamberger gefunden, und so ist es auch mit der letzten Arbeit auf diesem Gebiete gegangen.

Sie ist, ein reizvoller Gegensatz zu dem Stickstoff-Forscher der Jugendperiode, rein theoretischen Inhalts und fordert, statt der gebräuchlichen Ringformel für aliphatische Diazoverbindungen, und im Zusammenhang

<sup>84)</sup> B. 35, 897 [1902].

<sup>85)</sup> Leider ist diese wichtige Arbeit (mit Otto Müller), deren Manuskript bei Thieles Tod fertig vorlag, unter andere Akten geraten und bis heute nicht wieder gefunden worden; auch die zugrundeliegenden Notizen sind nicht mehr vorhanden.

<sup>86)</sup> M. Kiziss, Dissertat., Straßburg 1912. <sup>87)</sup> B. 42, 3523 [1909].

damit für Chinon-azide, Stickstoffwasserstoffsäure und ihre organischen Abkömmlinge, und letzten Endes für Stickoxydul die folgende Formulierung mit einer offenen Kette aus einem drei- und fünfwertigen Stickstoffatom:  $R_2C:N:N$ ;  $HN:N:N$ ;  $O:N:N$ . Sie vermag die wichtigsten Additions-Reaktionen viel ungezwungener zu erklären, als die bisher anzunehmende Sprengung eines ungesättigten Dreiringes just an der einfachen Bindung, und sie erscheint damit als unmittelbarer Niederschlag von Problemen, vor die ihn die Beschäftigung mit den Nitroso-hydrazinen gestellt hatte<sup>88)</sup>. Die experimentelle Arbeit hatte an den vermeintlichen Hydrazokörpern aus Benzil eingesetzt und suchte für sie die Hydrazon-Formel zu beweisen<sup>89)</sup>. Sie war aber längst überholt durch eine breit angelegte Arbeit von Staudinger<sup>90)</sup>, der diesen Nachweis allgemein für die Einwirkungsprodukte von Hydrazin auf Carbonylgruppen erbrachte; diese zog selbst nicht derart weitgehende Folgerungen, hat aber Thiele nun zur Veröffentlichung seiner Anschauung veranlaßt. Er selbst hat weiteres experimentelles Material zu dieser Frage nicht beigebracht und sich mit der Anregung begnügt, die sich rasch auswirkte. Nach manchem Für und Wider haben seiner Auffassung vor allem umfassende Arbeiten von Staudinger zum Siege verholfen, der sie zunächst auf Grund von Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution wiederlegt zu haben glaubte<sup>91)</sup>, sich aber dann rückhaltslos zu ihr bekannt hat, als seine Versuche über die Kombination dieser Körperklassen mit Trialkyl-phosphinen nicht anders zu deuten waren<sup>92)</sup>. Auch der von Thiele bereits hervorgehobene Zusammenhang mit den Ketenen hat seine Berechtigung behalten.

---

Und doch können wir uns, wenn wir diese zum Teil wunderschönen eines Meisters wohl würdigen Arbeiten der Straßburger Epoche, die zum großen Teil nur in Dissertationen niedergelegt sind, nochmals im ganzen überblicken, des Eindrucks nicht ganz erwehren, daß sie im wesentlichen doch nur frühere Ideen weiterspinnen und die große Linie der Entwicklung vermissen lassen. Dabei war die Klarheit, mit der er die Chemie überschaute, die Reaktionen, anorganische und organische, unter große einheitliche Gesichtspunkte ordnete und sie auf einfachste Generalnennen zu bringen wußte, eher noch gesteigert und riß immer wieder zur Bewunderung hin. In vielem ist er dabei seiner Zeit auch weiterhin voraus geblieben, so in der Art, wie er die Vorstellung vom wechselnden Affinitätswert einfacher Bindungen in einer den Arbeiten aus neuerer Zeit durchaus entsprechenden Weise heranzog, in seinen Ansichten über die Bindung saurer Wasserstoffatome, die den später von A. Hantzsch entwickelten sich in manchem schon stark nähern, seiner Auffassung der Benzol-Substitution und noch in vielem anderen. Es war nichts Ungewöhnliches, daß seine Schüler Ansichten von anderer Seite als neu aufgegriffen fanden, die ihnen längst ver-

<sup>88)</sup> Erst später hat Thiele von ähnlichen Ideen Angelis erfahren, die an wenig zugänglicher Stelle veröffentlicht waren (vergl. B. **44**, 3336 [1911]); daß er selbst früher schon mit einer offenen Formel für  $N_2O$  liebäugelte, wurde bereits erwähnt.

<sup>89)</sup> C. v. Sinner, Dissertat., Straßburg 1916. <sup>90)</sup> B. **44**, 2197 [1911].

<sup>91)</sup> B. **49**, 1884 [1916]. <sup>92)</sup> Helv. chim. Acta **5**, 87 [1922].

traut waren; aber die Dinge wirkten sich nicht aus, blieben mündliche Überlieferung des Instituts, und es fehlte diese heilige Besessenheit des Forschers, die die Münchner Zeit ausgezeichnet hatte, und die wir gelegentlich nur bei den Arbeiten über Nitroso-hydrazine wiederzufinden meinen. Am klarsten lassen das die Aufzeichnungen des Privatlaboratoriums erkennen, und damit hing auch wohl zusammen, wie wenig Anteilnahme er an selbständigen Arbeiten jüngerer Forscher in seinem Institut zu nehmen schien, und daß er sich zur Veröffentlichung der eigenen Arbeiten so schwer entschloß. Es bestätigt sich der Eindruck, den wir schon aus dem Verhalten zu seiner Theorie empfingen, daß hier eine Reaktion gegen die Überanstrengung der Münchner Jahre sich verrät; sie wäre wahrscheinlich auch in München gekommen, und es ist anzunehmen, daß die Kurve seines Schaffens sich nochmals nach oben gewandt, wohl auch zu einer neuen Auseinandersetzung mit seiner Theorie geführt hätte, wenn ihm das Schicksal die Zeit gegönnt hätte. Sicher ist an dieser Entwicklung das erschlaffende Straßburger Klima, dessen Wirkung wir alle empfanden, nicht ganz unschuldig gewesen, und auch daran ist zu denken, daß seine spätere Krankheit, wie es nach ihrer Art wohl möglich war, ihn schon viel früher beeinflusste. Man hat das Gefühl, es hätte nur eines leisen Anstoßes bedurft, und er hätte der organischen Chemie noch einen ähnlichen Ruck nach vorwärts geben können, wie mit seiner Theorie der Partialvalenzen. Die Probleme, gerade auch die aus den erwähnten Unstimmigkeiten dieser Theorie herausgewachsenen, die ja bis in die heutige Zeit fortwirken, wären seines Interesses wohl wert gewesen; sie lagen aber dem allgemeinen Gedankenkreis wohl zu nahe, um jene völlige Umschaltung auszulösen, die allein neue Aktivität zur Folge zu haben pflegt. Er war in gewisser Beziehung einseitig: Stoffe interessierten ihn nicht, weil sie im Naturgeschehen eine Rolle spielten, und so blieb ihm die große Anregung verschlossen, die er aus biologisch-chemischen Fragen hätte schöpfen können. Probleme mehr physikalischer Natur, nach denen er instinktiv gelegentlich griff, versagten ihm den stimulierenden raschen Anfangserfolg. So blieb ihm auch die Undankbarkeit und Ungerechtigkeit nicht erspart, die Ostwald als typisches Verhalten der Mitwelt geißelt, und seine späteren Arbeiten pflegten unterschätzt zu werden, weil man sie an seinen eigenen genialen Höchstleistungen maß und meinte, solche dauernd von ihm fordern zu können.

Bietet die Entwicklung des Forschers demnach manches Problematische, so floß das äußere Leben für Thiele ruhiger und ohne große Erschütterung dahin. Die schöne große Stadt, in die er verpflanzt war, mit ihrem durch die Eigenart ihrer Kultur besonders reizvollen Leben, hat ihm wenig geboten. Leider haben ihn auch die so nahen Höhen von Schwarzwald und Vogesen nicht in ihren Bann zu ziehen vermocht. So hat sich, durch seine Körperfülle unterstützt, viel zu früh ein ungesunder Hang zur Bequemlichkeit geltend gemacht, die mit dem temperamentvollen Intellekt in merkwürdigem Gegensatz stand. Zweimal hat er sich noch zum Besuch des Hochgebirges aufgerafft; zuletzt im Jahre 1906, wo er Seesaplana und Piz Buin bestieg. Nur ein Sport begeisterte ihn: das Fahren im Freiballon, für den er das Patent als Führer besaß, und er hat von vielen schönen Fahrten, aber auch von mancher recht bedenklichen Landung, da erzählen können. Die Freude am Reisen in die weite Welt hat er behalten: seine Wege haben ihn u. a. nach Korsika, Dalmatien, Konstantinopel, Irland, wo eine Schwester von

ihm verheiratet war, geführt, und zuletzt hatten es ihm besonders die Schönheiten Norwegens angetan. Auch an der großen Chemiker-Reise durch Amerika, dem „Long trip“, hat er teilgenommen, aber auch hierbei Licht und Schatten in dem, was er zu sehen bekam, sehr scharf beobachtet. Begünstigt durch die Lage Straßburgs, hatten sich rasch enge, persönliche Beziehungen zu den Fachkollegen an anderen süddeutschen Hochschulen angebahnt. Unter Thiele trat auch Straßburg der Vereinigung bei, die bereits die Laboratorien von Freiburg und Basel mit der Chemie Schule Mühlhausen verband, und dieser Vier-Städte-Bund, wie wir ihn nannten, der heute, leider ohne Straßburg, als „Vereinigung der Südwestdeutschen Chemie-Dozenten“ in viel größerem Rahmen neu erstanden ist, war auch damals schon von einer weitreichenden Anziehungssphäre umgeben und brachte nicht nur die heranwachsende Forscher-Generation einander näher, sondern führte auch zu unschätzbaren persönlichen Beziehungen mit den führenden Männern aus der Industrie, die gern bei seinen Tagungen erschienen. Welch fröhliche Erinnerungen knüpfen sich allein an die grünen Sitzungen, die einmal im Sommer die Chemiker in einem der schönen Täler von Schwarzwald, Jura oder Vogesen vereinte, und bei denen die Damen den sichersten Schutz gegen allzugroße Vertiefung in die Wissenschaft bildeten. Auch zur Heidelberger Chemischen Gesellschaft ist Thiele oft und gern gefahren; da lockten ihn die freundschaftlichen Beziehungen, die ihn mit Theodor Curtius und Emil Knövenagel verbanden. Thiele war selbst eine überaus gastliche Natur und hat, um Gastfreundschaft pflegen zu können, immer wieder sein Heim umgeformt. Es war ihm innerstes Bedürfnis, dem Gast das Beste, was Küche und der mit feinstem Verständnis gepflegte Keller zu bieten hatte, vorzusetzen, und wie konnte er sich freuen, wenn seine Schätze richtig gewürdigt wurden. Am fröhlichsten und ungezwungensten gab er sich, wenn er den Kreis der engeren Schüler um sich versammelt hatte, und manche Sitzung in dem zum Kneipzimmer gestalteten Gartensaal, an dessen Wänden die Karikaturen aus der Münchner Zeit ihren bleibenden Platz gefunden hatten, hat erst in sehr früher Stunde ihr Ende gefunden.

Durch den Tod Volhards sah sich Thiele vor die schwere Entscheidung gestellt, die Redaktion der „Annalen“ zu übernehmen. Er hat es schließlich getan, trotz seiner tiefen Abneigung gegen alle Schreibearbeit, aus Pietät gegen den geliebten Lehrer und aus der sachlichen Überzeugung heraus, daß der Verlust der Selbständigkeit der Zeitschrift, den er unter den damaligen Verhältnissen sonst für unvermeidlich hielt, ein Schaden sei, und er hat sicher damit Recht gehabt. Darin konnten ihn auch böse Worte vom Chauvinismus der süddeutschen Chemiker, die über den Main herüberkamen, nicht irre machen. Für ihn selbst ist es ein Opfer gewesen, und der Entschluß ist für ihn verhängnisvoll geworden. Trotzdem er auch das Technische der Redaktionsführung vorzüglich beherrschte, auch selbst noch zur Schreibmaschine griff, nahm bei seiner großen Gewissenhaftigkeit die neue Aufgabe immer mehr von seiner Zeit, und die Klagen mehren sich, daß Nächte, Sonntage und Teile der Ferien geopfert werden müssen.

1910 wählte ihn dann die Kaiser-Wilhelms-Universität zum Rektor; die repräsentativen Pflichten seines Amtes machten ihm wenig Freude; sachlich ist er der Hochschule ein kluger und weitsichtiger Führer gewesen.

Kurz vor Kriegsausbruch, auf einer Pfingstfahrt mit Freund Tambach in die Berge des Maintals, machten sich bei Thiele zum ersten Male Störungen der Herzätigkeit bemerkbar. Er gehörte zu den Menschen, die nie den Arzt zurate zogen, und er hat gelegentliche Warnungen der Freunde, die mit Besorgnis die zunehmende Körperfülle und die im Grunde ungesunde Lebensweise sahen und ihn mahnten, vorbeugend etwas für den Körper zu tun, stets lachend in den Wind geschlagen. Nun empfand er die Notwendigkeit wie einen Makel, und ich erinnere mich noch gut, wie er mir fast verschämt von den ihm auferlegten Beschränkungen und von seiner Absicht sprach, die Ferien in einem Sanatorium zu verbringen. Statt dessen kam der Krieg. Er hat es nie recht verwunden, daß es ihm so verwehrt war, wie viele nicht Ältere mit ins Feld zu ziehen, hat dann aber mit der gleichen unerschütterlichen Pflichttreue in aufreibendem Tag- und Nachtdienst Telegramme zensiert, wozu ihn der ungen individualisierende militärische Bürokratismus für besonders geeignet hielt. Wider Erwarten ergab sich auch noch die Notwendigkeit, daneben die Vorlesungen und einen beschränkten Laboratoriums-Betrieb aufrecht zu erhalten. Vorerst schien aber alles gut zu gehen, obwohl an Ferien und Urlaub nicht zu denken war, und er fühlte sich subjektiv der neuen Aufgabe durchaus gewachsen, als im Sommer 1915 ein Ruf auf den Lehrstuhl Wallachs nach Göttingen an ihn erging. Er empfand ihn als Genugtuung, es war sein Frieden mit Preußen; hatte sich doch auch diesmal die Preußische Unterrichtsverwaltung erst nach eigenem Widerstreben den Wünschen der Fakultät gefügt, nachdem ähnliche Absichten von Halle und Breslau die alte Verstimmlung noch nicht hatten überwinden können. Trotzdem hat er ohne viel Besinnen und ohne überhaupt in Verhandlungen einzutreten, abgelehnt.

„Wenn ich mir trotzdem versagen muß, überhaupt in nähere Verhandlungen einzutreten, so haben mich dazu ganz besondere Gründe bewogen. Durch den Krieg sind alle Verhältnisse hier in Straßburg für die nächste Zukunft recht schwer zu übersehen. Allgemein und wohl nicht nur im Reichsland wird angenommen, daß das Reichsland in seiner jetzigen Form nach Friedensschluß nicht mehr existieren wird, daß es vielmehr als Ganzes oder unter Zerteilung an einen oder mehrere Bundesstaaten angeschlossen werden wird. Wie dem auch sei, jedenfalls weiß niemand, wie sich die Verhältnisse der Universität nach dem Friedensschluß gestalten werden. Nicht alle der genannten Möglichkeiten werden für die Universität und ihre Entwicklung vorteilhaft sein. Es hätte nun für mich recht nahe gelegen, die Gelegenheit eines so ehrenvollen Rufes zu benutzen, um durch Annahme für meine Person aller Unsicherheit ein Ende zu machen. Ich hätte aber gerade unter den gegenwärtigen Verhältnissen, die jede Neubesetzung sehr erschweren, solange keine Klärung eingetreten ist, die Universität Straßburg in sehr arge Verlegenheit gesetzt, und würde mir selbst so wie fahnenflüchtig vorgekommen sein. In den 13 Jahren meines Hierseins habe ich amtlich und kollegial nur Gutes erfahren. Die Universitäts-Verwaltung ist mir stets in bester Weise entgegengekommen, und ich habe niemals die Ablehnung eines Wunsches erfahren, den ich im Interesse des chemischen Unterrichts und Instituts vorgebracht habe. So wurde mitten im Kriege noch im letzten Etat die Errichtung eines neuen, von mir beantragten Extraordinats für organische Chemie bewilligt. Ich würde mir undankbar vorgekommen sein, wenn ich unter diesen Umständen gerade jetzt von hier fortgegangen wäre, und habe aus diesem Grunde darauf verzichtet, auch nur in Verhandlungen einzutreten.“

So hat er den Entschluß dem Ministerium gegenüber begründet und in einem Schreiben ähnlichen Inhalts nach Göttingen, in dem er betont, daß er sich moralisch gebunden fühlte, so zu handeln, noch hinzugefügt: „Ob ich dabei klug war, ist eine andere Frage, aber schließlich gibt es doch

auch berechnete Dummheiten.“ Hier zeigt der Mensch Thiele noch einmal sein Innerstes, den klar wägenden Verstand, ein starkes Empfinden für ideelle Werte, das den Ausschlag gibt, die seltene Fähigkeit, dankbar zu sein, und raschen, jeden Umweg verschmähenden Entschluß. Wir verstehen die Fakultät, die ihm in feierlicher Adresse für seine Treue dankte.

Wenige Wochen später kam es zu einem völligen, körperlichen Zusammenbruch, der aber durch einen Aufenthalt in Baden-Baden verhältnismäßig rasch überwunden zu sein schien. Thiele war seinem Zustande gegenüber von einem erstaunlich naiven Optimismus und hielt sich nicht für ernstlich krank, und er sah sich darin bestärkt, weil sein Arzt, der Kliniker Erich Mayer, manche der ihm auferlegten Beschränkungen nun wieder milderte; der Erfahrene hatte erkannt, daß das organische Herzleiden, um das es sich handelte, in seiner raschen Entwicklung nun doch nicht mehr aufzuhalten war. Bald darauf konnte Thiele durch eine glückliche Initiative des Straßburger Physiologen Spiro endlich auch sein chemisches Können in den Dienst des Vaterlandes stellen, und er wurde von dem geisttötenden Zensuramt erlöst. Man kann seine tiefe innere Genugtuung verstehen, als es ihm gelungen war, das fast aufgegebene Problem der Schutzmaske gegen Kohlenoxyd glücklich zu lösen, und mit gutem Humor hat er die vielen, in der Kriegszeit so anstrengenden Reisen ertragen, zu denen er sich gezwungen sah. Nun fühlte er sich doch nicht mehr so ganz aus der Reihe der Mitkämpfer ausgeschlossen. Was für ihn noch bedeutungsvoller war: er sah bei den Bedingungen, durch welche die einfachen Umsetzungen, um die es sich handelte, für den gewünschten Zweck erst brauchbar zu gestalten waren, in eine ihm ganz neue Welt von Erscheinungen hinein, die ihn stark fesselte. „Wissenschaft artet hier in Technik aus“, meinte er wohl. Als ich ihn in jener Zeit öfters von der nahen Front aus besuchte, fand ich ihn wie umgewandelt; er sprach wieder viel von chemischen Problemen, und es schien, als sei der Bann nun gebrochen und als stehe eine neue fruchtbare Arbeitsperiode bevor. Gerade dieses Aufleben des alten Temperaments in der wissenschaftlichen Arbeit hat alle, die damals mit ihm in Berührung kamen, getäuscht, und es war ein jähes Erschrecken, als im Frühjahr 1918 der schwere Anfall sich wiederholte, dem der Körper nun nicht mehr standhielt. Es ist erschütternd, von seinem Arzt zu hören, wie klar sein Geist blieb, mit welcher Lebhaftigkeit über physiologisch-chemische Fragen bei den Besuchen diskutiert wurde, und wie er bis zuletzt voller Arbeitspläne steckte. Am 17. April starb er, eben 53 Jahre alt.

Die Tragik dieses frühen Endes wird ein wenig gemildert, weil ihm so erspart blieb, Deutschlands Zusammenbruch mit anzusehen. Er hatte bis zuletzt felsenfest an den endgültigen Sieg geglaubt und jeden Schein von Nachgiebigkeit stark verurteilt; es war eigenartig, in welchem Maße sein sonst so klarer Verstand in diesem einen Falle vor den heißen Wünschen seines Herzens restlos kapitulierte hatte. Bei seiner Einstellung zu allen Elsaß-Lothringen betreffenden Fragen, die schon berührt wurde und aus der er nie ein Hehl machte, hätte er aber zweifellos auch zu den ersten gehört, die unter dem Höhnen eines bestellten Mobs mit dem Koffer in der Hand als Dank für alles, was die Hochschule des Landes ihnen verdankte, über die Rheinbrücke davonziehen mußten. Wie seine stolze Natur das ertragen hätte, ist schwer zu sagen; sicher nicht leicht, wenn ihm auch ohne Zweifel diesseits des Rheins bald eine neue Wirkungsstätte bereitet worden wäre.

„τῆς ἀρετῆς ἰδρῶτα θεοὶ προπάροιδεν ἔθνηκαν“.

Diesen Vers Hesiods hat Thiele immer als seinen Wahlspruch bezeichnet, und er hat aus einem instinktiv richtigen Gefühl heraus damit auch das Motto seines Lebens geprägt. Er war kein Schoßkind des Glücks, und was er erreichte, und es war viel, hat er in zäher Arbeit sich erkämpft. Immer aber fesselt die Stärke, mit der diese Persönlichkeit, nur ihren eigenen Gesetzen folgend, und ohne um ihre Wirkung sich zu kümmern, ihren Weg durch Leben und Wissenschaft geht, mit ihren vielen großen Eigenschaften und mit ihren kleinen Schwächen. So steht Johannes Thiele in der Erinnerung aller, die ihm nahe kamen, und so steht er im Buch der Geschichte der organischen Chemie.

Breslau, Mai 1927.

*Fritz Straus.*

#### Arbeiten von J. Thiele und seinen Mitarbeitern.

Von den drei Untergruppen, welchen die Arbeiten der einzelnen Lebensjahre jeweils zugeordnet sind, steht A mit den Forschungen über Nitramine und Hydrazin-Abkömmlinge im Zusammenhang, B faßt die Arbeiten zusammen, welche von der Theorie der ungesättigten und aromatischen Verbindungen ausgehen, C die Veröffentlichungen ohne direkte Beziehungen zu diesen beiden Hauptthemen. Der wissenschaftliche Nachlaß J. Thieles soll erst in nächster Zeit in Liebigs Annalen der Chemie veröffentlicht werden. Um der folgenden Zusammenstellung ihren Wert als vollständige Übersicht seines Schaffens zu erhalten, war es daher notwendig, ihr die Dissertationen der Mitarbeiter einzugliedern, soweit ihr Inhalt noch nicht in das Schrifttum übergegangen ist; ferner sind einige wenige Arbeiten mit aufgenommen, die aus besonderen Gründen von den Mitarbeitern nur unter dem eigenen Namen veröffentlicht wurden (beides durch Kursivdruck hervorgehoben).

#### 1889.

- C. Zur Entwicklung von Gasen aus Kippschen und ähnlichen Apparaten: Entwicklung von Chlor aus dem Kippschen Apparat (A. **253**, 239—242). — Selbstregelder Apparat zur Entwicklung von Gasen aus Flüssigkeiten (A. **253**, 242—245). — Entwicklung von Stickoxydgas (A. **253**, 246).

#### 1891.

- C. Zur Scheidung und Bestimmung des Antimons (A. **263**, 361—376). — Zum Nachweis des Arsens (A. **265**, 55—66).

#### 1892.

- A. Über Nitro- und Amino-guanidin (A. **270**, 1—63). — Über Azodicarbonsäure (Diamid-dicarbonsäure) (A. **271**, 127—136).

#### 1893.

- A. Über Nitroso-guanidin (A. **273**, 133—144). — (mit J. T. Marais): Tetrazol-Derivate aus Diazo-tetrazotsäure (A. **273**, 144—160). — Notiz über die Einwirkung von Ammoniak auf Hypochlorite (A. **273**, 160—163). — Über Isocyanatetrabromid (Tetrabrom-formalazin) (B. **26**, 2645—2647). — (mit K. Heidenreich): Triazol-Derivate aus Amino-guanidin (B. **26**, 2598—2602).

#### 1894.

- A. (mit O. Stange): Über Semicarbazid (B. **27**, 31—34). — Über Tetramethyl-äthylennitroschlorid (2-Chlor-3-nitroso-2,3-dimethyl-butan) (B. **27**, 454—456). — (mit A. Lachman): Über das Nitramid (B. **27**, 1909—1910). — (mit O. Stange): Über Semicarbazid (A. **283**, 1—46).

## 1895.

- A. (mit L. H. Wheeler): Umlagerung von Hydrazinen in *p*-Diamine (B. **28**, 1538—1539). — (mit H. Ingle): Über einige Derivate des Tetrazols (A. **287**, 233—265). — (mit A. Lachman): Über Nitro-harnstoff, Nitro-urethan und Nitramid (A. **288**, 267—311). — (mit C. Heuser): Zur Darstellung von Semicarbazid (A. **288**, 311—313). — Über Phenylazo-carbonamid und -carbonsäure (B. **28**, 2599—2601).
- C. (mit O. Dimroth): Zur Reduktion der Nitro-benzylchloride (B. **28**, 914—916). — (mit O. Dimroth): Indol aus *o*-Diamino-stilben (B. **28**, 1411—1414). — Heizvorrichtung für Trockenkästen (B. **28**, 2601—2602).

## 1896.

- A. (mit C. Heuser): Über Hydrazin-Derivate der Isobuttersäure (A. **290**, 1—43). — (mit C. Meyer): Reduktion des Methyl- und Äthyl-nitramins (B. **29**, 961—963). — J. Benack: *Über Aminophenyl-triazol, Dissertat., München.*

## 1897.

- A. (mit K. Schlessner): Über Diaminophenyl-osotriazol (A. **295**, 129—172). — Zur Konstitution des Nitramids (A. **296**, 100—110). — (mit W. Osborne): Über Derivate des Prozans (B. **30**, 2867—2869).

## 1898.

- A. (mit R. H. Pickard): Umlagerung des Benzal-phenylhydrazons (B. **31**, 1249—1251). — (mit F. Dent): Zur Kenntnis der Urethane (A. **302**, 245—272). — (mit F. Dent): Über die Einwirkung von Chloroform auf wässriges Alkali (A. **302**, 273—274). — (mit E. Dralle): Zur Kenntnis des Amino-guanidins: Kondensationsprodukte des Amino-guanidins mit Aldehyden und Ketonen der Fettreihe (A. **302**, 275—299). — (mit R. Bihan): Kondensationsprodukte des Amino-guanidins mit aromatischen Aldehyden und Ketonen (A. **302**, 299—311). — (mit W. Barlow): Kondensationsprodukte von Amino-guanidin und Semicarbazid mit Chinonen (A. **302**, 311—332). — Zur Darstellung des Amino-guanidins (A. **302**, 332—334). — Über Guanidin-silber (A. **302**, 334). — (mit W. Manchot): Über Derivate des Triazols (A. **303**, 33—56). — Über Azo- und Hydrazo-verbindungen des Tetrazols (A. **303**, 57—75). — (mit J. Bailey): Über Hydrazin-Derivate der Propionsäure (A. **303**, 75—91). — (mit J. Bailey): Über die Einwirkung von Semicarbazid auf Formaldehyd (A. **303**, 91—93). — (mit E. Uhlfelder): Über Nitro- und Amino-biuret (A. **303**, 93—107). — (mit E. Uhlfelder): Über Nitro- und Amino-dicyandiamidin (A. **303**, 107—114). — M. Gombert: *Über Isonitramin- und Nitroso-isobuttersäure (A. **300**, 59—81).* — G. Foucar: *Über einige Semicarbazone der Fettreihe. Dissertat., München.* — Ch. Frank: *Über Derivate der Hydrazin-isobuttersäure. Dissertat., München.* — A. Graeter: *Über Nitramine der Kohlensäure, Dissertat., München.*
- B. Über die Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf Chinon und auf Dibenzoyl-styrol (B. **31**, 1247—1249). — Über Kondensationsprodukte der Phenyl-*i*-crotonsäure und über isomere Lactone von  $\gamma$ -Ketonsäuren (A. **303**, 217—222).
- C. (mit R. H. Pickard): Über Indigo-oxim (B. **31**, 1252—1253).

## 1899.

- A. (mit W. Osborne): Über Diazoamino-verbindungen der Fettreihe (A. **305**, 64—80). — (mit W. Osborne): Über Derivate des Triazans (Prozans) (A. **305**, 80—96). — (mit R. H. Pickard): Über Umlagerung von Hydroxamsäuren (A. **309**, 189—205).
- B. Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen: Theorie der ungesättigten und aromatischen Verbindungen (A. **306**, 87—142). — Die Reduktion des Benzils (A. **306**, 142—145). — Über Dibenzal-propionsäure und Phenacyl-zimtsäure (A. **306**, 145—171). — (mit E. Mayr): Über Phenacyl-brom-zimtsäure (A. **306**, 171—176). — (mit E. Mayr): Über das Dibromid der Dibenzal-propionsäure und über Phenacyl-hydrozimtsäure (A. **306**, 176—193). — Über isomere Diphenyl-crotonlactone (A. **306**, 194—197). — (mit K. Schlessner): Zur Darstellung der Phenyl-cinnamethyl-acrylsäure und des Diphenyl-butadiens (A. **306**, 197—201). — (mit H. Rößner):

- Über das Dibromid des Phenyl-cinnameryl-acrylsäure (A. 306, 201—224). — (mit J. Meisenheimer): Über die Reduktion der Dibenzal-propionsäure und der Phenyl-cinnameryl-acrylsäure (A. 306, 225—240). — Über die Kondensation von Phenyl-*i*-crotonsäure mit Pyro-cinchonsäure-anhydrid (A. 306, 240—246). — (mit J. Meisenheimer): Über die Addition von Blausäure an Cinnamyliden-malonsäure-ester (A. 306, 247—266). — Zur Konstitution des Benzols (A. 308, 213—217). — Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen: Über das feste Butadien-dibromid (A. 308, 333—343). — Kondensation des Nitro-methans mit aromatischen Aldehyden (B. 32, 1293—1295). — Über Hydro-cinnamoin (B. 32, 1296—1297). — *R. Tischbein: Über Phthalyl-phenyl-isocrotonsäure. Dissertat., München.*
- C. (mit O. Holzinger): Über *o*-Diamino-dibenzyl (A. 305, 96—102). — (mit O. Dimroth): Versuche mit *o*- und *p*-Nitro-benzylchlorid (A. 305, 102—123).

## 1900.

- A. O. Schlenk: *Über die Reduktion von Phenyl-hydrazonen in alkalischer Lösung (Journ. prakt. Chem. [2] 78, 49 [1908]).*
- B. Über Keton-Reaktionen bei dem Cyclopentadien (B. 33, 666—673). — (mit H. Eichwede): Zur Konstitution des Tribrom-phenol-broms (B. 33, 673—674). — (mit J. Meisenheimer): Über die Addition von Blausäure an Chinon (B. 33, 675—676). — Über die räumliche Deutung der Partialvalenzen (A. 311, 241—255). — Über Kondensationsprodukte des Indens und Fluorens (B. 33, 851—853). — (mit E. Winter): Über die Einwirkung von Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure auf Chinone (A. 311, 341—352). — (mit E. Winter): Über Oxydationen bei Gegenwart von Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure (A. 311, 353—362). — (mit H. Eichwede): Über die Einwirkung von Äthylnitrit auf trisubstituierte Phenole (A. 311, 363—379). — Über Kondensationsprodukte des Indens (B. 33, 3395—3401). — Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen: Über Cyclopentadien-dibromide (A. 314, 296—310).

## 1901.

- B. Über Abkömmlinge des Cyclopentadiens (B. 34, 68—71). — (mit C. Jaeger): Über Dioxy-fluorescein (B. 34, 2617—2620). — (mit C. Jaeger): Über Abkömmlinge des Oxy-hydrochinons (B. 34, 2837—2842). — (mit R. Escales): Über Kondensationsprodukte des 2,4-Dinitro-toluols (B. 34, 2842—2848). — Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen: Über die Konstitution der ungesättigten und aromatischen Verbindungen (A. 319, 129—143). — Über ungesättigte  $\gamma$ -Lactone (A. 319, 144—155). — (mit F. Straus): Über die Lactone der Desyl-essigsäure (A. 319, 155—180). — (mit R. Tischbein und E. Lossow): Über die Angelicalactone (A. 319, 180—195). — (mit N. Sulzberger): Über das  $\Delta^1$ -ungesättigte Lacton der Benzoyl-propionsäure (A. 319, 196—211). — (mit F. Straus): Über die ungesättigten Lactone der Dihydro-cornicularsäure (A. 319, 211—225). — Zur Kenntnis des Piperyls und Tropilidens (A. 319, 226—230). — G. Dörr: *Über Bromide der Cinnamyliden-malonsäure. Dissertat., München.* — O. Günther: *Über Derivate des 1-Phenyl-naphthalins. Dissertat., München.* — R. Hütz: *Versuche zur Darstellung von Abkömmlingen des Dimethylen-chinons. Dissertat., München.* — G. Krüger: *Über die Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf die Ester halogen-substituierter ungesättigter Säuren. Dissertat., München.* — H. Wieland: *Versuche zur Darstellung phenylierter Allene. Neue Reaktionen von Ketonen der Diphenyl-propan-Reihe und des Desoxy-benzoins. Dissertat., München.*

## 1902.

- B. Über die flüssigen Dibromide des Butadiens (unveröffentlicht). — (mit P. Jehl): Über die Reduktion der Vinyl-acrylsäure (B. 35, 2320—2321). — (mit S. Haecckel): Über Abkömmlinge des Phenyl-nitro-äthylens (A. 325, 1—18). — W. Hahnenkamm: *Über Kondensationsprodukte des 2,4-Dinitro-toluols und des 2,4-Dinitrobenzaldehyds. Dissertat., München.* — C.W. Knell: *Über Diphenyl-hexatrien- $\gamma$ -carbon-säure und ihre Derivate. Einige Kondensationsreaktionen des Phenyl-crotonlactons. Dissertat., München.*

## 1903.

- B. (mit O. Giese): Über Kondensationsprodukte der  $\Delta^{1,4}$ -Dihydro-terephthalsäure (B. 36, 842—845). — (mit F. Straus): Über die Addition von Chlorwasserstoff an Dibenzal-aceton (B. 36, 2375—2378). — C. Winter: Beiträge zur Kenntnis primärer Nitrokörper. *Dissertat., München.* — A. Kahn: Über Abkömmlinge des *o,o*-Dinitro-phenyl-äthylens. *Dissertat., München.*
- C. Über Isomerie bei den Salzen des Amino-azobenzols (B. 36, 3965—3967).

## 1904.

- B. (mit H. Balhorn): Über einen chinoiden Kohlenwasserstoff (B. 37, 1463—1470). — K. Vogdt: Über einige Kondensationsprodukte des Terephthalaldehyds und ihr Verhalten bei der Reduktion. *Dissertat., Straßburg.*
- C. Reine und technische Chemie. Akademische Festrede. Straßburg, bei J. H. Ed. Heitz. — A. Bühner: Zur Alkylierung der Säure-amide (A. 333, 289—295).

## 1905.

- B. (mit W. Peter): Über aliphatische Jodidchloride und Jodosochloride (B. 38, 2842 bis 2846). — H. Mc. Combie: Addition von Halogenwasserstoff an ungesättigten para-disubstituierten Benzol-Derivaten. *Dissertat., Straßburg.* — A. Ludwig: Beiträge zur Kenntnis der  $\delta$ - und  $\beta$ -Anisal-lävulinsäure. *Dissertat., Straßburg.* — W. Madelung: Über Tetraphenyl-p-xylylen. Beiträge zur Kenntnis des Dimethylen-chinons. *Dissertat., Straßburg.*
- C. Automatischer Dampf-Entwickler mit Überhitzer (Ztschr. analyt. Chem. 44, 767—768 und Chem.-Ztg. 29, 488—489). — R. Leopold: Über Isophthalaldehyd und einige seiner Kondensationsprodukte. *Dissertat., Straßburg.*

## 1906.

- B. (mit O. Günther): Zur Darstellung der drei Phthalaldehyde (A. 347, 106—111). — (mit W. Wedemann): Über die Konstitution des Phenyl-angelicalactons und des Isoctenlactons (A. 347, 132—139). — (mit A. Bühner): Kondensation von Inden mit Aldehyden (A. 347, 249—274). — (mit M. Rüdiger): Über Abkömmlinge des Inden-oxalesters (A. 347, 275—289). — (mit F. Henle): Kondensationsprodukte des Fluorens (A. 347, 290—315). — (mit H. Balhorn): Über Abkömmlinge des Fulvens: Kondensationsprodukte des Cyclopentadiens (A. 348, 1—15). — W. Albrecht: Additionsprodukte von Cyclopentadien und Chinonen (A. 348, 31—49). — (mit F. Günther): Über Abkömmlinge des Dicyan-hydrochinons (A. 349, 45—66). — O. Ecker: Über das Verhalten der  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ -ungesättigten Ketone bei der Reduktion. *Dissertat., Straßburg.* — E. Ludwig: Beiträge zur Kenntnis der Sebacinsäure. *Dissertat., Straßburg.*
- C. (mit K. G. Falk): Über Kondensationsprodukte des *o*-Phthalaldehyds (A. 347, 112—131). — Einige Vorlesungsversuche (A. 347, 140—142).

## 1907.

- B. H. Goldschmidt: Über die Existenz-Bedingungen chinoider Kohlenwasserstoffe. *Dissertat., Straßburg.*
- C. (mit G. Steimmig): Über siebengliedrige Ringe aus  $\beta$ -Diketonen und *o*-Diaminen (B. 40, 955—957). — Ein neuer Apparat zur Schmelzpunkts-Bestimmung (B. 40, 996). — L. Pumpelly: Über *o*-Benzoylen- und *o*-Benzylbenzimidazol. *Dissertat., Straßburg.* — J. Fr. Schoellkopf: Über Isophthalaldehyd und 5-Nitro-isophthalaldehyd. *Dissertat., Straßburg.*

## 1908.

- A. Zur Darstellung der Stickstoffwasserstoffsäure (B. 41, 2681—2683). — Aromatische und aliphatische Isodiazoverbindungen (Isoazotate) aus Hydrazinen (B. 41, 2806 bis 2811).
- B. (mit H. Schmidt): Über Anisalchlorid (B. 41, 2331—2332). — H. P. Armes: Über Diphenyl-pentensäuren. *Dissertat., Straßburg.*
- C. G. Steimmig: Über siebengliedrige Ringe aus  $\beta$ -Diketonen und *o*-Diaminen. *Dissertat., Straßburg.*

## 1909.

- A. Über Hydrazo- und Azo-methan (B. 42, 2575—2580). — *H. Schmidt: Über Schiff-sche Basen des Allylamins. Dissertat., Straßburg.*
- B. (mit W. Peter): Über aliphatische Verbindungen des mehrwertigen Jods: Jodidchloride und Jodosoverbindungen aus Chlor-jod-fumarsäure (A. 369, 119—128). — *W. Peter: Abkömmlinge der Dijod-fumarsäure mit mehrwertigem Jod (A. 369, 128—130).* — (mit H. Haakh): Abkömmlinge des Äthylens mit drei- und fünfwertigem Jod (A. 369, 131—147). — (mit A. Umnoff): Die Zersetzung aliphatischer und fettaromatischer Jodoniumverbindungen (A. 369, 147—149). — (mit W. Peter): Über einfache Alkyl-jodidchloride (A. 369, 149—156). — (mit H. Landers): Über  $\gamma$ -Keto- $\omega$ -nitro-capronsäure und ihre Umwandlungsprodukte (A. 369, 300—310). — *Th. Baer: Über chinoide Kohlenwasserstoffe. Dissertat., Straßburg.* — *A. Reis: Über die Reduktion ungesättigter Carbonsäuren und über den Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff. Dissertat., Straßburg.* — *H. Hildebrand: Über die Polymerisation des asymm. Diphenyl-äthylens. Dissertat., Straßburg.*
- C. (mit J. Schneider): Über Kondensationsprodukte des *o*-Phthalaldehyds (2. Mitt.) (A. 369, 287—299). — *R. Haas: Über die Einwirkung von o-Phenylendiamin auf Maleinsäure-anhydride. Dissertat., Straßburg.* — *P. Wack: Zur Kenntnis der Trimellitsäure. Dissertat., Straßburg.* — *F. Barrow: Über die Kondensation von p-Nitrobenzal und p-Nitro-benzylchlorid mit Aldehyden. Dissertat., Straßburg.* — *H. Hatzig: Über Kondensationen von o-Nitrobenzal- und o-Nitro-benzylchlorid mit o- und m-Nitro-benzaldehyden. Dissertat., Straßburg.*

## 1910.

- A. (mit K. Sieglitz): Über die Konstitution des Nitroso-phenyl-hydrazins (A. 375, 334—335). — Über Nitroso-hydrazine, Isoazotate und Azoverbindungen der Fettreihe (A. 376, 239—268).
- B. *K. Harnist: Über die Addition von Phosphorpentachlorid an Äthylenkörper. Dissertat., Straßburg.* — *H. Finkelstein: Über ein Derivat des Benzo-cyclobutans. Dissertat., Straßburg.* — *H. Finkelstein: Darstellung organischer Jodide aus den entsprechenden Chloriden und Bromiden (B. 43, 1528—1532).* — *H. Finkelstein: Über symm. Dichlor-tetraphenyl-äthan (B. 43, 1533—1535).*
- C. (mit A. Wanscheidt): Über Abkömmlinge des Isonaphthofluorens (*o*-Phenylen- $\beta$ , $\beta$ -naphthylen-methans (A. 376, 269—279). — Apparate für Laboratorium und Vorlesung (A. 376, 279—285). — (mit E. Weitz): Über Kondensationsprodukte des *o*-Phthalaldehyds (3. Mitt.) (A. 377, 1—22). — Ein einfacher Regulierwiderstand für hohe Belastung (Ztschr. Elektrochem. 16, 442—444). — Über den Verlauf chemischer Reaktionen. Akademische Festrede. Straßburg, bei J. H. Ed. Heitz. — *W. Weigand: Über Kondensationsprodukte aus o-Phenylendiamin und  $\beta$ -Diketonen. Dissertat., Straßburg.*

## 1911.

- A. Über die Konstitution der aliphatischen Diazoverbindungen und der Stickstoffwasserstoffsäure (B. 44, 2522—2525). — Notiz über die Konstitution der aliphatischen Diazoverbindungen und der Stickstoffwasserstoffsäure (B. 44, 3336). — *M. Kizis: Zur Konstitution der Nitroso-hydrazine und deren Salze. Dissertat., Straßburg.*
- B. *A. Andres: Über Tetrabenzoyl-äthan und Tetrabenzoyl-äthylen. Dissertat., Straßburg.*
- C. *O. Chrzeszcinski: Über Kondensationen von o- und p-Nitro-benzylchloriden mit Aldehyden. Dissertat., Straßburg.*

## 1912.

- A. *F. Bücking: Über einige Derivate des Hydrazo-methans und des  $\omega$ -Hydrazo-toluols. Dissertat., Straßburg.* — *W. H. v. Hörbach: Über Addition von Dimethylsulfat an Schiff-sche Basen und Ketazine. Dissertat., Straßburg.*
- B. (mit P. Ruggli): Über Reduktionsversuche bei  $\alpha$ , $\beta$ -ungesättigten Ketonen und die Bildung von Inden-Derivaten (A. 393, 61—80). — *F. Bulle: Über die Addition*

- von Phosphorpentachlorid an Inden. *Dissertat., Straßburg.* — W. Kräuter: Über Kondensationen aromatischer Oxy-aldehyde mit Nitro-methan. *Dissertat., Straßburg.*
- C. E. Beniers: Über Kondensationen von *o*-Diaminen mit  $\beta$ -Diketonen zu siebengliedrigen Ringen. *Dissertat., Straßburg.* — A. H. Cox: Über siebengliedrige Ringe. *Dissertat., Straßburg.* — W. Müller: Über das Verhalten von *o*-Phthalaldehyd gegen primäre Amine. *Dissertat., Straßburg.* — E. Kleucker: Über Kondensationen von *p*-Nitrobenzylchlorid mit Zimtaldehyd und Furfurol (*B.* 55, 1634—1654 [1922]).

## 1913.

- B. F. Engelhorn: Über *o*-disubstituierte Chinone. *Dissertat., Straßburg.*

## 1914.

- B. Th. Voltz: Über das Phosphorpentachlorid-Chlorjod und Versuche, das Dichlormethylen darzustellen. *Dissertat., Straßburg.*
- C. Sarkis Otarjanz: Über die Kondensation von *o*-Phthalaldehyd mit Ammoniak und Aminen. *Dissertat., Straßburg.* — A. Kulenkampff: Über Kondensationen von *o*-Phthalaldehyd mit Dicarbonsäure-estern. *Dissertat., Straßburg.*

## 1916.

- A. C. v. Sinner: Über die Konstitution einiger Hydrazin-Abkömmlinge. *Dissertat., Straßburg.*

## 1917.

- C. W. Schunck: Über Versuche zum Metaringschluß. *Dissertat., Straßburg.*

## 1918.

- B. (mit K. Merck): Über Abkömmlinge des Fulvens: Kondensation von Inden mit Ketonen (*A.* 415, 257—273). — W. Bernthsen: Kondensation arylierter Indene mit Aldehyden (*A.* 415, 274—290). — H. M. Wüst: Zur Isomerie der Benzofulvene und Indene (*A.* 415, 291—337). — H. Wappes: Zur Kenntnis der Diazoverbindungen des *p*-Amido-triphenyl-methans und *p*-Amino-benzylcyanids. Versuche zur Darstellung von Chinon-diaziden. *Dissertat., Straßburg.*
- C. E. Weitz: Über die Kondensation von *o*-Phthalaldehyd mit Dimethyl-anilin (*A.* 418, 1—28). — E. Weitz: Über einige Anthron-Abkömmlinge (*A.* 418, 29—35).

## 1919.

- C. E. Behrle: Über Kondensationen von *o*-Diaminen mit  $\beta$ -Diketonen zu siebengliedrigen Ringen. *Dissertat., Straßburg/Freiburg i. Br.*
-