

NDB-Artikel

Meerwein, Hans Chemiker, * 20.5.1879 Hamburg, † 24.10.1965 Marburg/Lahn. (evangelisch)

Genealogie

V →Emil (1844–1927), Architekt, Mitgl. d. Hamburger Bürgerschaft, S d. →Fred Willem (1813–52) aus Ettlingen (Baden), Kaufm. in Amsterdam, u. d. Karoline Julie Wagner;

M Mathilde (1854–1937), T d. →Joh. August Wilhelm Schmilinsky (1810–62), Bes. e. Gießerei u. Eisenhandlung in H., u. d. Mathilde Knöhr; ledig.

Leben

Nach dem Abitur (1898) besuchte M. die angesehene Chemieschule Fresenius in Wiesbaden. Seit 1900 studierte er Chemie in Bonn bei →R. Anschütz und promovierte 1903 bei →G. Schröter mit einer Untersuchung über β -Phenylglutarsäuren. Nach 3 Semestern als Assistent an der TH Charlottenburg kehrte M. 1905 als Unterrichtsassistent im anorganisch-analytischen Praktikum nach Bonn zurück. 1910, zwei Jahre nach seiner Habilitation über „Kondensationsreaktionen α , β -ungesättigter Aldehyde“, wurde er Assistent in der Abteilung für organische Chemie, 1914 wurde ihm der Professortitel verliehen. Während des 1. Weltkrieges wurde M. nach Köln zu einer Luftschifferabteilung kommandiert. Als Unteroffizier hatte er die dortigen Militärgasanstalten zu überwachen, konnte aber gleichzeitig seine in Bonn laufenden Arbeiten fortsetzen. 1922 wurde er ao. Professor und Abteilungsleiter, 1923 folgte er einem Ruf als Ordinarius nach Königsberg. 1928 nahm er einen Ruf nach Marburg an, da er davon ausging, daß die im Vorjahr begonnene Planung eines neuen chemischen Instituts verwirklicht werden würde. Das Vorhaben wurde jedoch 1932 eingestellt, und M. hatte erhebliche Schwierigkeiten, in dem vorhandenen kleinen und schlecht ausgestatteten Institut vertretbare Arbeitsbedingungen zu schaffen. Im März 1945 wurde das Institut bei einem Luftangriff zerstört, bis 1953 wiederaufgebaut. Obwohl M. seit 1952 emeritiert war, setzte er seine experimentellen und theoretischen Forschungen bis zu seinem Tod fort.

M.s wissenschaftliche Arbeiten sind vielfältig, zeigen aber eine für seine Zeit untypische Bevorzugung theoretischer Ansätze. M. interessierte sich weniger für die Ermittlung einer konkreten Struktur oder die Synthese eines bestimmten Moleküls, sein Ziel war das Verständnis des Ablaufs einer Umsetzung, des zugrundeliegenden Mechanismus. Ihm gelang die Verallgemeinerung von ihm gefundener Mechanismen und damit eine entscheidende Förderung der theoretischen organischen Chemie.

Von M. liegen ca. 70 Publikationen vor, die Hälfte davon enthält grundlegende Resultate. Anschließend an seine weitgehend präparativ orientierte Promotion bzw. Habilitation fand M. eine relativ einfache Synthese des Bicyclo-[3.3.1]-nonansystems. Die Verbindung erwies sich als stabil und war in guten Ausbeuten zugänglich. Dieser Befund widersprach der von A. v. Baeyer 1885 aufgestellten „Spannungstheorie“, wonach das Bicyclononan ein hochgespanntes und demzufolge instabiles Molekül darstellen sollte. Der von M. dargestellte Bicyclus lieferte eines der frühesten Argumente gegen die Annahme ebener Ringe. Auch die Spannungsfreiheit des Cycloheptans sowie die unterschiedliche Reaktionsfähigkeit äquatorialer und axialer Substituenten wurde von M. postuliert und experimentell belegt.

Über die Synthese des Bicyclononans kam M. dann zur Untersuchung des Bicyclo-[2.2.1]-heptans. Diese Verbindung erschien wegen der zahlreichen Gerüstumlagerungen der Pinan- und Bornangruppe bemerkenswert. Während die Naturstoffchemie die Strukturen des Pinens, Borneols, Camphers etc. bereits geklärt hatte, bestanden keine gesicherten Vorstellungen hinsichtlich der Mechanismen dieser Umlagerungen. In seiner Arbeit „Über die Gleichgewichts-isomerie zwischen Bornylchlorid, Isobornylchlorid und Camphenhydrochlorid“ (1922) konnte M. zeigen, daß diese Reaktionen durchweg einer Kinetik erster Ordnung folgten und von der „dissoziierenden Kraft“ des Lösungsmittels, d. h. von dessen Polarität abhingen. Noch stärker beschleunigte der Zusatz von Komplexbildnern wie $ZnCl_2$, $FeCl_3$, $SnCl_4$ oder $SbCl_5$ die Gleichgewichtseinstellungen. M. zog aus diesen Resultaten den Schluß, daß den Veränderungen des Kohlenstoffgerüsts eine Ionisation vorangeht – eine für die damalige Zeit völlig neuartige Vorstellung; für die nicht direkt nachweisbaren Ionen prägte M. den Begriff „Kryptoionen“. Das Konzept eines ionischen Umlagerungsmechanismus stieß zunächst auf verbreitete Skepsis, erwies sich jedoch als außerordentlich fruchtbar für das Verständnis zahlreicher Reaktionen. Die weit über die Umlagerungen in der Camphenreihe hinausgehende Bedeutung seiner Vorstellungen erkannte M. schon sehr bald. 1925 deutete er die Bromsubstitution am Benzol als ionischen Prozeß und lieferte damit den Ausgangspunkt für die später von P. Pfeiffer, R. Wizinger und C. Ingold vollendete Theorie der elektrophilen aromatischen Substitution.

Die von ihm bereits im Zusammenhang mit seinen Untersuchungen über die Umlagerungen der Bornane beobachtete Wirkung von Metallhalogeniden führte M. zu weiteren Studien dieser „Ansolvo-Säuren“ (heute Lewis-Säuren). Elektrophile Metall- oder Borderivate bilden mit Nucleophilen Komplexe, die starke Säuren darstellen. Dadurch werden viele Reaktionen katalysiert, die sonst schwer oder gar nicht ablaufen. Eine herausragende Rolle bei diesem Reaktionstyp spielen die von M. 1937 entdeckten, über BF_3 -Etherat zugänglichen Trialkyloxoniumsalze. Diese lange vergeblich gesuchten Analoga der quartären Ammonium- und der tertiären Sulfoniumsalze entstanden überraschend bei der Umsetzung von Epichlorhydrin mit BF_3 -Etherat. M. hatte bei dieser Reaktion eigentlich zeigen wollen, daß die Verbindung von Bortrifluorid und Diethylether wie ein Säureanhydrid reagiert, und als Reaktionsprodukt 1-Chlor-2,3-diethoxypropan erwartet. Das tatsächlich erhaltene Triethyloxoniumtetrafluoroborat fügte sich dann jedoch ausgezeichnet in das Schema der katalysierten Ionenreaktionen ein.

Die Trialkyloxoniumsalze erwiesen sich als die stärksten aller bekannten Alkylierungsmittel und eröffneten enorme Synthesemöglichkeiten. M. untersuchte die Übertragung der positiven Ladung auf Ether, die zu neuen Oxoniumsalzen führt, die Erzeugung von Carboxoniumderivaten aus Ketonen und die Entstehung von Nitriliumsalzen aus Nitrilen. Die große Bedeutung der zahlreichen Reaktionen von Alkylkationen liegt neben dem wichtigen synthetischen Aspekt vor allem in deren Funktion als Modellreaktionen, da hier Zwischenstufen faßbar werden, die bei Protonierungen in der Regel nicht isoliert werden können. Damit waren die Mittel für das Verständnis säurekatalysierter Umsetzungen gegeben.

Ebenfalls in den Bereich der „komplekxkatalysierten“ Reaktionen gehört die 1925 von M. gemeinsam mit R. Schmidt entwickelte Synthese von Zimtalkohol aus Zimtaldehyd mittels Aluminiumalkoholat. Diese unabhängig und etwa zeitgleich ebenfalls von W. Ponndorf sowie M.A. Verley gefundene Methode zur schonenden Reduktion von Aldehyden wurde als „Meerwein-Ponndorf-Verley“-Reaktion bekannt. (Bereits 1920 hatte A. Lüttringhaus eine analoge Reaktion unter Einsatz von Magnesium anstelle des Aluminiums aufgefunden, blieb aber bei der Benennung der Reaktion unberücksichtigt.) Das Verfahren erwies sich als nützlich für die Synthese ansonsten schwer zugänglicher halogenierter Alkohole; z. B. wurde auf diese Weise das als Hypnotikum vielfach verwendete „Avertin“ (Tribromethanol) gewonnen. – Aus der Vielzahl von M.s Forschungen ist zuletzt noch die 1939 von ihm gefundene kupferkatalysierte Übertragung des Arylrestes von Diazoniumsalzen auf α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen, Carbonsäuren und deren Derivate (Meerwein- bzw. Meerwein-Schuster-Reaktion) zu nennen.

M.s Arbeiten haben unser Verständnis der organischen Chemie tiefgreifend beeinflußt. Die Aufdeckung ionischer Reaktionsmechanismen, die Erkenntnis der Funktion von Komplexbildnern als Katalysatoren, die Erweiterung bzw. Grundlegung unseres Wissens von Carbenium-, Oxonium- und Diazoniumionen geht auf M. zurück, der zurecht als einer der Begründer der theoretischen organischen Chemie gilt. Zu seinen Schülern zählen G. Wittig, K. Freudenberg, J. Schüller, K. Bodendorff und T. Bersin|

Auszeichnungen

Dr. rer. nat. h. c. (Heidelberg 1949, Bonn 1953). Dr. med. h. c. (Marburg 1953), Dr.-Ing. E. h. (TH Darmstadt 1953); Emil-Fischer-Denkmünze d. Ges. dt. Chemiker 1950.

Werke

u. a. Kondensationsreaktionen α,β -ungesättigter Aldehyde (Habil.), in: Ann. d. Chemie 358, 1908, S. 71-91, 360, 1908, S. 323-39;

Synthese v. Abkömmlingen d. Bicyclo-[1.3.3]-nonans (mit W. Schürmann), ebd. 398, 1913, S. 196-242;

Unsymmetr. cyclische u. acyclische Pinakone u. deren Umlagerungsprodukte, ebd. 396, 1913, S. 200-64;

Vergrößerung d. Ionisationsfähigkeit schwacher Elektrolyte durch Komplexbildung u. ihre Bedeutung f. katalyt. Prozesse, ebd. 455, 1927, S. 227-53;

Über tertiäre Carboxoniumsalze (mit K. Bodenbenner, P. Borner, F. Kunert, K. Wunderlich), ebd. 632, 1960, S. 38-55;

Über d. Gleichgewichtsisomerie zw. Bornylchlorid, Isobornylchlorid u. Camphenhydrochlorid (mit K. van Ernster), in: Berr. d. dt. chem. Ges. 55, 1922, S. 2500-29;

Über Nitriliumsalze (mit P. Laasch, R. Mersch, J. Spille), ebd. 85, 1956, S. 209-38;

Molekülverbindungen d. Borfluorids mit d. Wasser, d. Alkoholen u. d. organ. Säuren (mit W. Pannwitz), in: Journal f. prakt. Chemie 141 NF, 1934, S. 123-48;

Tertiäre Oxoniumsalze (mit G. Hinz, P. Hoffmann, E. Kroning, E. Pfeil), ebd. 147 NF, 1937, S. 257-85;

Über d. Einwirkung aromat. Diazoverbindungen auf α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen (mit E. Büchner, K. van Emster), ebd. 152 NF, 1939, S. 237-66. – *Mithrsg.*: |Houben-Weyl 4. Aufl. (Mitarbeit b. Bd. II u. III d. 3. Aufl. sowie b. Bd. IV u. VI/3 d. 4. Aufl.);

– Div. Patente.

Literatur

K. Dimroth, in: Chem. Berr. 100, 1967, S. 63-94 (W);

G. Hesse, Angew. Chemie 61, 1949, S. 161-68 (P);

R. Criegee, ebd. 78, 1966, S. 347-53 (P);

K. Dimroth, ebd., S. 353-55;

Ch. Meinel, Die Chemie an d. Univ. Marburg seit Beginn d. 19. Jh., 1978, S. 370-405 (P).

Autor

Gerhard Hesse

Empfohlene Zitierweise

Hesse, Gerhard, „Meerwein, Hans“, in: Neue Deutsche Biographie 16 (1990), S. 608-610 [Onlinefassung]; URL: <http://www.deutsche-biographie.de/.html>

4. August 2018

© Historische Kommission bei der Bayerischen Akademie der Wissenschaften
