

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

70. Jahrgang · Nr. 8 · Seite 197 – 250 · 21. April 1958

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

Peter Griess und seine Zeit

Von Prof. Dr. R. WIZINGER-AUST, Basel

Institut für Farbenchemie der Universität

„Und seitdem sind die Reaktionen von Griess so sehr zum Allgemeingut geworden, daß ihre Aufzählung als überflüssige Mühe erscheinen dürfte.“ So äußert sich *Emil Fischer* auf der ersten Seite seiner Würdigung des wissenschaftlichen Lebenswerkes von *Peter Griess*¹⁾. „Seitdem“ bedeutet seit dem Erscheinen der ersten zusammenfassenden Darstellung in *Kekulés Lehrbuch*. Es läge nahe, aus Anlaß des 100. Geburtstages der Diazoniumsalze einen Überblick zu geben über die wahrhaft gewaltige vielseitige Entwicklung, die durch diese Entdeckung ausgelöst worden ist, eine Entwicklung, die auch heute noch, sowohl in wissenschaftlicher wie in technischer Beziehung in vollem Gange ist. Ein solcher Überblick, so geschickt er auch abgefaßt würde, könnte aber kaum so viel bieten als in einem kurz gefaßten Lehrbuch berichtet wird über Darstellung und Eigenschaften der Diazoniumsalze, die Azokupplung, die wichtigsten Typen der Azofarbstoffe, die Bedeutung der Reaktionen der Diazoniumsalze für die Konstitutionsermittlung aromatischer Verbindungen, die *Sandmeyersche Reaktion*, das Phenylhydrazin und dessen Bedeutung für die Erforschung der Kohlehydrate, die Synthese des Phenyl-methylpyrazolons, des Antipyrins, Pyramidons und verwandter Arzneimittel usw. usw. All dies aber sind Grundtatsachen, deren Kenntnis für jeden Examenskandidaten unerlässlich ist. Besser als durch ein derartig knappes Repetitorium würdigen wir das Werk von *Peter Griess*, wenn wir versuchen, uns zu vergegenwärtigen, in welchem verworrenen Entwicklungsstadium der Chemie und unter welchen schwierigen persönlichen Verhältnissen der Grund für diese epochale Entwicklung gelegt wurde und wie sie sich entfaltete.

In Kirchhosbach bei Kassel wurde *Peter Griess* am 6. September 1829 geboren. Sein Vater war der Landwirt *Johann Heinrich Griess*; die Mutter hieß mit ihrem Mädchennamen *Catherine Elisabeth Gliem*. Eine größere Zahl von Geschwistern waren in frühester Kindheit gestorben. So wuchs *Peter* als Einzelkind auf. Vielleicht gehen manche Schwierigkeiten in seiner Entwicklung auf diesen unglücklichen Umstand zurück. Das Ackerland des Vaters hatte mittleren Umfang, doch wußte der fleißige Mann durch den Betrieb einer Schmiede und durch einen kleinen Holzhandel sich noch etwas zusätzliche Einnahmen zu verschaffen. Der kleine *Peter* erwies sich als begabter interessanter Schüler. Begreiflicherweise hegte der Vater den Wunsch, daß sein Sohn ein tüchtiger Landwirt werden sollte, der später einmal das elterliche Besitztum hegen und mehren würde. Bald aber zeigte sich, daß *Peter* der Arbeit auf dem Acker gar keinen Geschmack abgewinnen konnte. Solange der Vater dabei war, arbeitete er brav mit, ging aber der Vater in seine Schmiede, so ruhte die Arbeit gar bald, und

bei der Rückkehr konnte er dann seinen Sohn auf dem Pflug sitzend antreffen, vertieft in ein Buch. In der Hoffnung, daß die Bequemlichkeit des Halbwüchsigen sich doch bald legen würde, schickte der Vater den 15jährigen auf eine angesehene Landwirtschaftsschule in der Nähe von Hofgeismar. Über die erste Zeit in der Anstalt schreibt einer seiner ehemaligen Mitschüler: „*Griess kam als rüttiger Bauernjunge dort an. Bäuerliche Kleidung und bäuerliche Manieren... Griess hatte anfangs unter seinen Mitschülern viel zu leiden. Das fortwährende Aufziehen wegen seines linkischen Wesens brachte ihn fast zur Verzweiflung.*“ Bald aber änderte sich die Einstellung. Durch seinen Fleiß und sein Interesse wurde er bald einer der besten Schüler, besonders in der Botanik.

Der Aufenthalt in der Landwirtschaftsschule führte jedoch nicht zur Erfüllung der Hoffnung des Vaters, im Genteil. Nach kurzer Zeit zog *Peter Griess* auf die höhere Gewerbeschule nach Kassel, die 1831 *Wöhler* mitgegründet hatte. Hier hat er ordentlich gearbeitet, aber eine besondere Neigung zur Chemie trat noch nicht in Erscheinung. Er legte mit Erfolg die Prüfung ab, die zum Dienst als „Einjähriger“ berechtigte, und gab dann eine kurze Gastrolle bei den Husaren. Damals konnte man sich noch vom Militärdienst freikaufen. Der gütige Vater opferte denn auch prompt die 600 Taler, die er eben bei einem guten Holzgeschäft gewonnen hatte, und löste den Sohn aus. Nunmehr, wieder im Besitz der goldenen Freiheit, zog dieser an die Universität Jena. Das war zu Beginn des Wintersemesters 1850/51. Mit Begeisterung hörte er botanische Vorlesungen, aber sonst ist über seine dortigen Studien nichts Positives überliefert. Im Herbst 1851 wechselte er nach Marburg hinüber. Hier fesselte ihn die Experimentalvorlesung des jungen Physikers *Hermann Knoblauch*, im übrigen aber ließ er die Naturwissenschaften links liegen. Dafür hörte er mit wachem Interesse mehrere philosophische Vorlesungen. Es sah fast so aus, als wolle er zu den Geisteswissenschaften umschwenken. Vielleicht wollte der begabte *Peter Griess* die Bildungslücke ausfüllen, die ihm von dem doch immerhin knappen Schulunterricht verblieben war. Aber immer noch ist das richtige wesensgemäße Lebensziel noch nicht gefunden. So wird das Gefühl des Unbefriedigtseins und die ihm von Jugend an anhaftende Unsicherheit überkompensiert durch das Auftreten als für den Betrieb wesentliche Kraft im Korporationsleben, vor allem nach Schluß des inoffiziellen Teils. Dies führt dazu, daß er diverse Male wegen nächtlicher Ruhestörung und ähnlicher typischer Übertretungen in den Karzer wandern muß. Schließlich wird er sogar auf ein Jahr relegiert, immerhin eine überdurchschnittliche Leistung. Für kurze Zeit zieht er nun nach München. Nach Verbüßung einer weiteren Karzer-

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 24, R 1058 [1891].



P. Grieß

strafe wird er auf das Sommersemester 1855 in Marburg wieder in Gnaden aufgenommen. Aber noch immer fehlt die sichere Richtung. Wieder ist er mit an der Spitze, wenn sein Bund in frühmorgendlicher Stunde auf dem Heimweg von der Kneipe das unabweisbare Bedürfnis empfindet, Fensterläden abzuhängen, Ladenschilder zu versetzen, Wagen in die Lahn zu rollen, die nächtliche Ruhe durch stimmungsvolle Gesänge zu unterstreichen und andere unsterbliche Heldenataten zu vollbringen. Papa darf dieses produktive Studium ruhig bezahlen. Aber des Sohnes Ausgaben überschreiten die väterlichen Mittel. Der Vater fängt an, Grund und Boden zu verkaufen oder mit Hypotheken zu belasten. Das reicht aber nicht aus. Des Sohnes Lage wird immer prekärer. Schließlich muß er sich sogar einzelne Kleidungsstücke von befreundeten Kommilitonen zusammenleihen. Er hat keine feste Bleibe mehr, schläft mal da, mal dort. Der Vater verkauft wieder einen Acker, um wenigstens die am meisten drängenden Gläubiger zu befriedigen. Man möchte dieses Verhalten des Studios *Peter Griess* auf den ersten Blick für zynische Herzlosigkeit halten. Die spätere Entwicklung hat gezeigt, daß *Griess* in Wirklichkeit ein warmherziger, mitfühlender, hilfsbereiter Mensch war.

Auf das Zureden wahrer Freunde hin sieht *Peter Griess* ein, daß es wohl so doch nicht weitergehen darf und er fängt an, im 12. Semester, sich auf das Chemiestudium zu konzentrieren — mit halbem Dampf. Seine Lage ist schließlich so beklemmend geworden, daß er das Studium abbrechen und sich um eine Stellung in der *Oehlerschen Anlage* für Teerdestillation in Offenbach bewerben muß. Nur mit Widerstreben kann sich der Institutedirektor Professor *Kolbe* bereit erklären, eine so eben hinreichende Empfehlung zu geben.

Die *Oehlersche Fabrik* war 1842 von Dr. *Ernst Sell* gegründet worden. Sie war eine der ältesten Anlagen zur Verwertung des Steinkohlenteers. *Sell* hatte als erster reine kristallisierte Carbonsäure in den Handel gebracht. Hier hatte A. W. *Hofmann* 1843 1200 Pfund Teeröl mit Säure extrahiert und so $1\frac{1}{2}$ Pfund Rohanilin für seine Untersuchungen gewonnen, die später indirekt die Entwicklung der Teerfarbenindustrie auslösen sollten. Im *Oehlerschen* Betrieb mußte sich nun *Griess* wohl oder übel an regelmäßige Arbeit gewöhnen, und da erging es ihm wie *Goethe* sagt: „*Arbeite nur, die Freude kommt von selbst*“. Die Chemie wird ihm faszinierender Lebensinhalt. Nur kurz währt diese Tätigkeit. Durch die Unvorsichtigkeit eines Arbeiters bricht ein Brand aus, der die Anlage zerstört. Bis zum Wiederaufbau muß die Arbeit ruhen. So kehrt *Peter Griess* im Sommer 1857 zu *Kolbe* nach Marburg zurück — ein völlig verwandelter Mensch. Aus dem randalierenden Nichtstuer ist ein verbissener Schaffer und begeisterter Forscher geworden. Auch seine moralische Haltung ist völlig verändert. Morgens ist er der erste im Laboratorium, abends der letzte. Er lebt sparsam bis zur Härte und beginnt seine Schulden abzuzahlen. Später wird er dem Vater sogar die verlorenen Äcker zurückkaufen und die Hypotheken ablösen.

Für seine Sparsamkeit ist folgendes Ereignis kennzeichnend. Eines Tages nitrierte er Anissäure. Das Gefäß zersprang und die Nitiersäure zerfraß seine Hose. Es war seine einzige. Von nun an trug er eine sehr lange Schürze, die bis auf die Stiefel reichte, was sein merkwürdiges Aussehen noch unterstrich. Die einzelnen Stücke seiner Bekleidung harmonierten nämlich gar nicht miteinander, aber das war ihm gleichgültig. Die Hauptsache war, daß er sie billig hatte erstehen können.

Da nun unser Freund tüchtig bei der Arbeit ist, erscheint der Augenblick gekommen, daß wir uns vergegenwärtigen,

in welches Entwicklungsstadium unserer Wissenschaft er hineingestellt war. Wir haben heute Mühe uns vorzustellen, wie kümmerlich es vor 100 Jahren um die Einrichtung der wenigen Hochschullaboratorien bestellt war. Schon die räumlichen Verhältnisse waren meist äußerst bescheiden. *Liebigs* berühmtes Unterrichtslaboratorium war in dem kleinen Gebäude, eines ehemaligen Wachtpostens untergebracht. *Schönbein* in Basel mußte sich gar mit einer Waschküche begnügen. Gas- und Wasserleitung gab es nur in einigen wenigen großen Städten. So mußte man sich meist mit Weingeistlampen und Holzkohlenöfen behelfen. Geraudezu luxuriös daran war *Kolbe* in Marburg, der vor kurzem verhältnismäßig beachtliche Mittel erhalten hatte. Aus einem Brunnen wurde das Wasser in einen hochgelegenen Behälter gepumpt und dann in Bleiröhren an die Laborplätze geleitet. Schon die Beschaffung heute ganz alltäglicher anorganischer Chemikalien bereitete größte Schwierigkeit. Rauchende Salpetersäure war recht teuer. Reines Benzol, Toluol, Xylol, Nitrobenzol, Anilin waren noch nicht im Handel. Anthracen war eine Sammlungskostbarkeit einiger weniger Forscher. Die Wasserstrahlpumpe stand noch nicht zur Verfügung. Somit war das Absaugen und die Vakuumdestillation noch nicht denkbar. Die jungen Chemiker mußten sich einen guten Teil ihrer Glasgeräte selber blasen. Zur organischen Elementaranalyse benutzte man noch Holzkohlenfeuer. Für Dampfdichtebestimmungen konnte man einzige und allein die Methode von *Dumas*. Diese aber war nur für niedrig siedende Substanzen anwendbar. All dies ist zur Not noch einigermaßen vorstellbar.

Es verlangt aber schon etwas anstrengende Studien, um sich in die Denkschwierigkeiten unserer Kollegen vor 100 Jahren hineinleben zu können. Begriffe wie Molekulargewicht, Bruttoformel, Strukturformel, die heute gebraucht werden als seien sie selbstverständliche Gegebenheiten, befanden sich damals im Vorstadium der Entwicklung. Trotz aller rührender Mühe hatten die Versuche, die Struktur der anorganischen und vor allem der organischen Verbindungen zu deuten, nur zu unsicheren und keineswegs umfassenden Systematisierungsprinzipien geführt. Noch war die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs nicht erkannt, noch seine Fähigkeit, Ketten und Ringe zu bilden. Der Begriff der Wertigkeit war überhaupt noch nicht geschaffen. Schuld an diesem trostlosen Zustand war vor allem die Tatsache, daß die grundlegende Hypothese von *Avogadro* nicht anerkannt worden war. Schon 1811 hatte dieser seine heute jedem Anfänger geläufige Hypothese im „*Journal de physique, de chimie et d'histoire naturelle*“ veröffentlicht. Sie wurde übersehen als sei sie nie geschrieben worden. Dies führte nun zu qualvollen Widersprüchen. Anstatt mit *Avogadro* anzunehmen, daß unter gleichen äußeren Bedingungen in gleichen Raumteilen verschiedener Gase gleichviel Moleküle enthalten sind, war die Meinung verbreitet, daß in gleichen Raumteilen verschiedener Gase die gleiche Anzahl Atome vorhanden seien. So wurde nicht erkannt, daß Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Chlor u. a. zweiatomige Moleküle bilden. Die Folge war völlige Unsicherheit in der Deutung der wenigen damals möglichen Dampfdichtebestimmungen. Schon bei der Formulierung des Wassers schieden sich die Geister. Die Einen schrieben HO ($H=1, O=8$), die Andern HO, was H_2O bedeuten sollte ($O=16$). Wie groß aber war erst die Verlegenheit in der organischen Chemie. Sollte man für Essigsäure $C_2H_4O_2$ schreiben ($C=12$) oder $C_8H_4O_4$ ($C=3$)? Für die Konstitution der Essigsäure aber standen um 1855 über ein Dutzend Vorschläge zur Diskussion. Es nötigt uns Bewunderung ab, daß trotz all dieser materiellen Schwierigkeiten und trotz dieser geistigen Mühsal in jenen

Jahren doch erstaunlich viel grundlegendes experimentelles Material erarbeitet wurde.

Grundsätzlich entscheidend für seinen ganzen weiteren Lebensweg wurde das Zusammentreffen von *Peter Griess* mit *A. W. Hofmann* im Herbst 1858. *A. W. Hofmann*, geb. 8. 4. 1818 in Gießen, war 1845 von Bonn nach London berufen worden als Leiter des nach dem Vorbild des *Liebig*-schen Laboratoriums neu gegründeten „Royal College“. *A. W. Hofmann* übte bald eine große Anziehungskraft aus und viele seiner Schüler wurden später Träger großer Namen, so z. B. *Nicholson*, *Mansfield*, *Crooks*, *Stenhouse*, *Georg Merck*, *Martius*, *Vollhard* und vor allem *William Perkin* – und *Peter Griess*. Das „Royal College“ war von einer Privatgesellschaft hochstehender Persönlichkeiten, der „Royal Society“, getragen und finanziert. Einrichtung und Geldmittel waren die ersten Jahre dürftig. Dies änderte sich aber 1853, als das „Royal College“ in eine staatliche Anstalt, das „Royal Institute of Chemistry“ umgewandelt wurde, welches der „Royal School of Mines“ angeschlossen war. Schon 1843 hatte *A. W. Hofmann* mit einer Untersuchung über die Basen des Steinkohlenteers, insbesondere über das Anilin, begonnen. Es wurde eben erwähnt, daß er sich damals das Ausgangsmaterial im Betrieb von *Dr. Sell* besorgt hatte. In engstem Zusammenhang mit dieser Arbeitsrichtung steht die Entdeckung des „Mauveins“ durch seinen 18jährigen Assistenten *William Henry Perkin* im Jahre 1856.

Die Entdeckungsgeschichte dieses Farbstoffes ist so typisch für den damaligen Stand der theoretischen organischen Chemie, daß es gestattet sein möge, sie hier kurz nochmals zu skizzieren. *A. W. Hofmann* war der Meinung, daß es möglich sein müßte, aus „Naphtidin“ (heute α -Naphthylamin)

Verdünnte Notiz über die Einwirkung von salpiger Starke auf Amidino- und Amidophenylstarke;

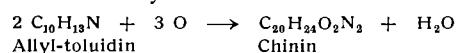
Wird in einer alkoholischen Lösung von Amidinitrophenyl-
äthanol ($\text{Cu}\left(\text{NO}_2\right)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) ein reicher Strom von elektro-
lytischer Stärke gegeben, so fällt, nachdem die Röntgenstrahlung längere
Zeit angewandert hat, ein Körper in makroskopischen Mengen
nieder. Dieser löst sich leicht durch Umschüttungen aus
Alkohol reinigen. Die Mutterlauge, aus welcher der Körper
sich absetzt, enthält Dinitrophenyläthanol. Ich glaube, der
neue Körper wird seiner Bildungsweise nach die Zusam-
mensetzung $\text{NO}_2\text{Cu}\left(\text{NO}_2\right)_2\text{C}_2\text{H}_5$ haben. Die Analyse be-
lehrte mich jedoch, daß sich keine Zusammensetzung durch
die empirische Formel

zustellen lässt. Die Verbreitung der bei IGP getrockneten Käsewaren ist im Mittel:

C	34,2
H	1,1,

Die nach Bannen's Methode ausgeführte Stickstoffbestimmung ergibt das Verhältnis des Stickstoffs zum Kohlenstoff = 1. Diese geringe Differenz hat durchaus nicht den Charakter einer Störung. Da Alkaline auswirkt wie unter Entwicklung im Distriktsverfahren.

durch Anlagerung von Wasser Chinin zu erhalten. Das Problem schien zu sein, lediglich die richtige Anlagerungsmethode zu finden. *Perkin* aber glaubte, das Allyl-toluidin sei als Ausgangsmaterial geeigneter. Hier genüge einer der üblichen einfachen Oxydationsprozesse. In heutigen stöchiometrischen Formeln symbolisiert sollte der Umsatz sein:



Man hatte eben von der inneren Struktur der organischen Verbindungen noch gar keine konkreten Vorstellungen und war der Ansicht, daß, wenn zwei Stoffe die gleiche Anzahl von Atomen enthalten, sie auch naturnotwendig identisch sein mußten. Zwar war schon 1828 *Wöhler* seine berühmte Harnstoff-Synthese gelungen durch Umlagerung von Ammoniumisocyanat und damit die Isomerie entdeckt. Aber dieser Begriff war noch nicht tiefer ins Bewußtsein eingedrungen. Da der Versuch mit Allyl-toluidin mißglückte, griff *Perkin* auf gut Glück zum Anilin und oxydierte mit Bichromat und Schwefelsäure, und da hatte er Glück. Er erhielt allerdings kein Chinin, sondern einen schönen violetten Farbstoff, der als „Mauvein“ Weltruf erlangen sollte. Dies war die Geburtsstunde der Teerfarbenindustrie. Das Anilin und andere aromatische Amine standen von nun an im Mittelpunkt des wissenschaftlichen und technischen Interesses.

Es ist ein glücklicher Zufall, daß *Peter Griess* seine Arbeitskraft gerade der Chemie der aromatischen Amine widmete, als *A. W. Hofmann Kolbe* besuchte. *Kolbe* hatte Mitgefühl mit der Notlage von *Peter Griess* und fragte seinen Freund, ob er denn nicht einen bezahlten Posten am „Royal Institute“ frei habe. Er lobte den hartnäckigen Fleiß, die Freude am Forschen, die gute Beobachtungsgabe. *Hofmann*

Die von Laurent und Gerhardt dargestellte Aminotro-phenylsäure $\text{HO-C}_6\text{H}_4\left(\text{NO}_2\text{NH}_2\right)\text{O}$ erleidet durch salpetrige Säure

eine ähnliche Zersetzung. Es bildet sich ein gelber kristallinischer Körper, dessen Zusammensetzung sich durch die Formel:



C 41,5
H 2,4.



H 2,3.

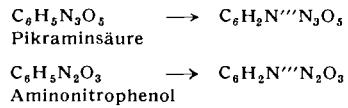
Das Verhältnis des N zum C ergibt sich = $\frac{1}{4}$
 Dieser Körper erträgt nicht die Hitze des Wasserbades, sondern zerstört sich durch dieselbe unter heftiger Explosion. Alkalien lösen ihn unter Gasentwicklung mit rother Farbe, wobei er möglicherweise in Nitrophenyliure übergeführt wird.

Ich habe auch noch Brom und Untersalpetersäure und Chlor und Untersalpetersäure enthaltende Aminosäuren der Phenylsäure dargestellt und diese mit NO_3 behandelt. Diese geben, wie es scheint, ähnliche Zersetzungsprodukte.

Die Bildungsweise, Eigenschaften und eigenthümliche Zusammensetzung dieser Körper verleihen, wie ich glaube, denselben einiges Interesse. Ich enthalte mich übrigens, ehe ich ihre Zersetzungsprodukte genauer kenne, mit deren Studium ich schon seit längerer Zeit im Laboratorium des Hrn. Prof. Kolbe beschäftigt bin, jedes Urtheils über ihre rationelle Constitution, hoffe jedoch in kurzer Zeit Mittheilungen über dieselbe machen zu können.

hatte eigentlich keinen Posten frei. Als er sich abends auf sein Zimmer zurückzog, da brannte schon die Öllampe auf dem Tisch und daneben lag aufgeschlagen auf Seite 123 das Aprilheft des laufenden Jahrgangs der „Annalen“. *Hofmann* las: „Vorläufige Notiz über die Einwirkung von Salpetriger Säure auf Amidinitro- und Aminitrophenylsäure von Peter Griess“ – ein denkwürdiges Buch, dieser 106. Band von Liebigs Annalen! 6 Seiten weiter (S. 129) beginnt eine weitere Abhandlung von August Kekulé. „Über die Konstitution und die Metamorphose der chemischen Verbindungen und die chemische Natur des Kohlenstoffes“. Hier entwickelt Kekulé erstmals in voller Klarheit die Lehre von der Vierwertigkeit des Kohlenstoffes und von der Fähigkeit der Kohlenstoffatome, sich kettenförmig nebeneinander zu reihen, eine Erkenntnis, die er in einer Nacht des Sommers 1854 auf dem Dach eines Omnibus in der Nähe der Station Clapham Road im Halbschlaf erschaut hatte. So wie diese beiden epochalen Abhandlungen unmittelbar nacheinander das Licht der Welt erblickt haben, so ist dies interessanterweise auch bei deren Autoren der Fall: Peter Griess wurde am 6. 9. 1829 geboren, Kekulé am 7. 9. 1829.

In seiner Abhandlung zeigt Griess, daß bei der Einwirkung von „Salpetriger Säure“ (gemeint ist Distickstofftrioxyd aus Arsensäure und Salpetersäure) auf in Alkohol gelöste Amidinitrophenylsäure (= Pikraminsäure) bzw. Aminitrophenylsäure (= Aminonitrophenol) sich kristallisierte Stoffe ausscheiden, in denen je drei Wasserstoffatome durch ein Stickstoffatom ersetzt sind:



Über die Anordnung der Atome kann er natürlich keine genauere Vorstellung haben. Weder er selbst, noch *Hofmann* ahnen, welch kostbarer Schatz gefunden ist. *Hofmann* findet die Arbeit hübsch, aber nicht sonderlich erregend. Immerhin sucht er am andern Morgen den Verfasser im Laboratorium auf. Im ersten Augenblick ist *Hofmann* ernüchtert wegen des, milde gesagt, eigenartigen Aussehens seines Gegenübers. In der Unterhaltung zeigt sich Peter Griess aber derart beschlagen, daß *Hofmann* doch ernstlich überlegt, ob er ihm nicht doch eine außerplanmäßige Assistentur zuerteilen könne. Einen Monat später kann Griess tatsächlich in das „Royal Institute“ eintreten. Aber gerade beim Eintritt gibt es Schwierigkeiten. Der Labordiener *Richard* will ihn nicht hereinlassen. Er vermutet in ihm eine Art Landstreicher oder noch schlimmeres. Griess ist auch merkwürdig genug ausgestattet: meergrüne Hosen, ein lederfarbener Überzieher, ein rotes Tuch um den Hals, die ganze Erscheinung gekrönt von einem überdimensionierten Zylinder aus Urväterzeiten. Es entspint sich ein Streit, der immer heftiger wird, wobei die Kontrahenten, der eine auf Deutsch, der andere auf Englisch, aneinander vorbeireden. Schließlich hört *Hofmann* im Hause die mit Stentorstimme gerufenen Worte: „Ich heiße Griess und bleibe hier!“ Nun ist das Mißverständnis bald aufgeklärt. Eine Stunde später ist Griess schon an der Arbeit.

Fast vier Jahre verbrachte Griess im „Royal Institute“. Sein Hauptinteresse galt dem Ausbau seiner neuen Reaktion. Außerdem führte er gemeinsam mit A. *Leibius* eine Untersuchung durch über die Einwirkung von Cyan auf Aminosäuren und mit C. A. *Martius* eine solche über das Äthylen-platinchlorid.

Im Gegensatz zu A. W. *Hofmann*, der sich in England sehr glücklich fühlte, konnte sich Griess in London nur bitter schwer einleben. Die Sprache bereitete ihm lange Zeit unüberwindliche Schwierigkeiten. So mußte er sich auf den

Verkehr mit den deutschen Kollegen beschränken. Die englische Küche wollte ihm gar nicht recht schmecken. Er war selig, als er eine deutsche Bierwirtschaft entdeckte, in der es auch urgermanische Gerichte gab, wie Sauerkraut und Leberknödel.

1862 nahm er eine gut besoldete Stelle an in der berühmten riesenhaften Brauerei von *Alsopp & Sons* in Burton on Trent. Am „Royal College“ gab es nun einmal keine größere Entwicklungsmöglichkeit. Auch die Geschichte seiner Anstellung ist ziemlich merkwürdig: Im Frühling des Jahres 1852 hatte Professor *Payen* in Paris in einem populären Vortrag die eigentlich unverantwortliche Behauptung ausgesprochen, daß die englischen Brauer ihrem *pale Ale* etwas Strychnin zusetzen, um den angenehm bitteren Beigeschmack zu verstärken. Diese Aussage wurde in einem französischen Journal referiert und verbreitete sich wie ein Lauffeuer in der ganzen englischen Presse. Die Folge war eine schmerzliche Umsatzverminderung bei „Alsopp & Sons“. Der Chefchemiker *Heinrich Böttiger*, ein Studienfreund A. W. *Hofmanns*, kam ins „Royal Institute“ und bat um eine Expertise zur Ehrenrettung seiner Firma. Um dem Gutachten noch mehr Nachdruck zu verleihen, wurde auch der berühmte *Thomas Graham* zugezogen. Rasch war eine einwandfreie Methode ausgearbeitet, mit der man auch die geringsten Spuren Strychnin im *pale Ale* mit Sicherheit hätte nachweisen können. In hunderttausenden von Exemplaren wurde das Gutachten in vieler Herren Länder verbreitet, in den Wirtschaften, in den Eisenbahnen, in den Omnibussen. Es hat sich als zugkräftige Reklame ausgewirkt. Von nun an kam *Böttiger* öfters ins „Royal Institute“. So lernte er dann auch Griess kennen und gewann die tüchtige Kraft für *Alsopp & Sons*. Bis zu seinem Tode ist Griess diesem Unternehmen treu geblieben. Leider ist über seine Arbeiten auf dem Gebiete der Brauerei-chemie so gut wie nichts bekannt geworden, obwohl aus der Stellung zu schließen, die er sich zu erringen wußte, er wichtige Ergebnisse erzielt haben muß. Die Direktion legte leider in übertriebener Weise Wert auf Geheimhaltung.

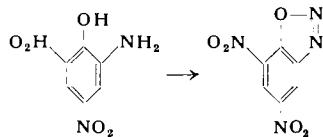
Außerordentlich bewundernswert ist, daß Griess die ganzen Jahre hindurch die Energie aufbrachte, neben seiner anstrengenden Tätigkeit in der Brauerei sich weiter der Erforschung der Diazoniumsalze und dann der Azofarbstoffe zu widmen. Diese Untersuchungen führte er aus ganz auf sich allein angewiesen, ohne jeden Assistenten. Einen Teil der Ergebnisse hat er in einer größeren Reihe von Veröffentlichungen bekanntgegeben. Leider sind aber auch wertvolle Aufzeichnungen nicht zum Druck gelangt.

Am 22. September 1869 vermählte sich Peter Griess mit *Louisa Anna Mason*, der Tochter eines Arztes. Der Ehe entsprossen vier Kinder, zwei Söhne und zwei Töchter. Frau Griess war keine kräftige Natur. Bald wurde sie kränklich. Ihr Zustand verschlimmerte sich mehr und mehr. Jahrelang konnte die Ärmste das Haus nicht mehr verlassen. Ihr Gatte hat sie in liebevoller Weise gepflegt.

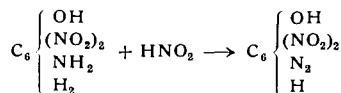
Die Sehnsucht nach der alten Heimat hat Peter Griess nie ganz verlassen. Mehrere Male wurde ihm die Möglichkeit zur Rückkehr nach Deutschland angeboten. So wollte ihn *Heinrich Caro* für die BASF gewinnen. Die Entscheidung fiel ihm jedes Mal nicht leicht. Aber schließlich war für ihn, der wußte, welch bitterböse Krankheit Heimweh sein kann, der Gedanke, daß seine Kinder nicht entwurzelt werden sollten, ausschlaggebend.

Aus den grundlegenden Arbeiten von Peter Griess, soll hier nur aufgewiesen werden, wie der Weg zu den eigentlichen Diazoniumsalzen nun wirklich gefunden wurde. Griess mußte einem etwas verschlungenen Pfad folgen. Wie erwähnt hatte er zunächst die Pikraminsäure diazotiert.

Vermutlich war der Ausgangspunkt für seine Untersuchung die Entdeckung *Pirias*, daß primäre aliphatische Amine mit salpeteriger Säure in Alkohole übergehen. 1850 hatten *Hunt* und *A. W. Hofmann* scheinbar ganz analog die Bildung von Phenol aus Anilin in wässriger Lösung beobachtet. Da sich aber Pikraminsäure in Wasser nicht löst, arbeitete er eben in Alkohol und leitete Distickstofftrioxyd ein. Unter diesen Bedingungen findet keine Stickstoff-Entwicklung statt, das Diazophenol scheidet sich aus:

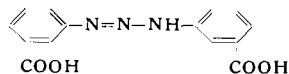


So formulieren wir heute. Das immer noch nicht ganz gelöste Problem, ob Diazophenole nicht auch die Struktur von Diazoniumphenolatbetainen oder von Chinondiaziden besitzen können, muß an dieser Stelle unerörtert bleiben. Auf jeden Fall handelt es sich noch nicht um typische Diazoniumsalze mit frei beweglichem Kation und Anion. *Peter Griess* schreibt: „In Rücksicht darauf, daß derselbe (der neue Körper) vollständig den Typus des Phenols bewahrt und namentlich wegen der eigentümlichen Form, in welcher die Hälfte des Stickstoffs in ihm enthalten ist, gebe ich demselben, in Ermangelung eines besseren, den Namen *Diazodinitrophenol*“. Er formuliert (heutige Symbole):

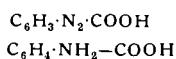


Er kommt also zum Schluß, daß außer den beiden H-Atomen der Amino-Gruppe auch eines der am Kohlenstoff gebundenen H-Atome ersetzt worden ist. Nachdem *Kekulé* die Benzol-Formel aufgestellt hat, nimmt er folgerichtig an, daß der neu eingeführte Stickstoff auch am Ring angreift. Erst nach mehreren Jahren kann er sich von dieser Vorstellung lösen.

Von den Derivaten des Phenols wendet er sich der m-Amino-benzoësäure zu. Hier bildet sich unter den erwähnten Bedingungen ein Diazoamino-Körper:



Griess formuliert noch:



Das gleiche Ergebnis erhält er bei der Anwendung von Äthyl- oder Amylnitrit. Diese Methode bedeutet schon einen erheblichen präparativen Fortschritt gegenüber den Arbeiten mit Salpetrigsäure-anhydrid aus Arsensäure und Salpetersäure. Nach Versuchen mit Anthranilsäure trifft er endlich zum Anilin. Immer noch verwendet er das freie Amin. So entdeckt er das Diazoamidobenzol, das er gründlich studiert. Er läßt auf die ätherische Lösung Brom einwirken. Dabei wird das Diazo-amidobenzol aufgespalten zu Tribromanilin und Phenylazoniumbromid:

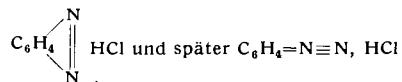
$C_6H_5 \cdot N_2H \cdot C_6H_5 + 6 Br \rightarrow H_2N \cdot C_6H_2 \cdot Br_3 + 2 HBr + C_6H_5 \cdot N_2]Br$
In alkoholischer Lösung mit Salpetersäure enthaltender salpeteriger Säure erhält er Diazoniumnitrat:

$C_6H_5 \cdot N_2H \cdot C_6H_5 + HNO_2 + 2 HNO_2 \rightarrow 2 C_6H_5 \cdot N_2]NO_3 + H_2O$
Dies sind die ersten wirklichen Diazoniumsalze. Mit der für ihn typischen Zielstrebigkeit wird die neue Entdeckung nach allen möglichen Richtungen verfolgt und so eine ganze Anzahl der grundlegenden klassischen Reak-

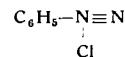
tionen entdeckt (Ersatz der Diazonium-Gruppe durch OH, H, J, Br, Cl, das Phenylazid usw.). Erst jetzt findet er, daß die Diazoniumsalze direkt entstehen, wenn man statt von den freien Aminen von deren Salzen ausgeht. Auch hier verwendet er noch N_2O_3 oder Alkylnitrite (1862).

Das uns heute so selbstverständliche Diazotierungsverfahren eines Amins mit Natriumnitrit bei Gegenwart eines gewissen Säureüberschusses ist relativ sehr spät entdeckt worden, nämlich erst 1875 von *Victor Meyer*, der sich zuerst des Kaliumnitrits bediente.

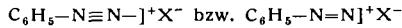
Die Geschichte der Formulierung der Diazoniumsalze sei nur kurz gestreift. *Griess* schrieb zuerst



Kekulé stellte die bekannte Formel $C_6H_5-N=N-X$ auf. Sie berücksichtigt den Salzcharakter noch nicht, begreiflicherweise, denn die Ionentheorie war noch nicht aufgestellt. Von *Blomstrand* (1868) stammt die ältere ammoniumsalzartige Formel



mit einem dreiwertigen und einem fünfwertigen Stickstoff. Wenn man heute die klassische Formulierung ohne Berücksichtigung der Mitwirkung unbesetzter Elektronenpaare benutzen will, so ist nur die modifizierte *Kekulé*-Formel möglich $C_6H_5-N=N^+X^-$. Verwendet man Elektronenformeln, so ergeben sich als wichtigste Extremformeln:



Restlos abgeschlossen ist die Diskussion auch heute noch nicht.

Es versteht sich von selbst, daß *Griess* auch auf die Azokupplung stoßen mußte, daß er eine Unzahl von Azo-Körpern darstellte, darunter auch viele, welche durchaus wertvolle Farbstoffe waren. *Heinrich Caro* hat diesen Teil der *Griessschen* Entdeckungen in dem warmherzigen, äußerst lebenswerten Aufsatz im Anschluß an die Nachrufe von *A. W. Hofmann* und *E. Fischer* behandelt. Es ist ein eigentlich tragischer Teil seines Lebenswerkes. Wohl in erster Linie deshalb, weil *Griess* in seiner Brauerei sich den Farbstoffarbeiten nur in sehr beschränktem Umfang widmen konnte und außerhalb der Farbenindustrie stehend deren Probleme, auch diejenigen für die koloristische Anwendung, nicht unmittelbar erlebte, kam er nicht recht zum Zug. Aber die Farbenindustrie verdankt ihm unendlich viel. „Bei einer Wanderung durch die weit ausgedehnten Werkstätten der tinctoriellen Industrie tönt wieder und wieder der Name Peter Griess uns volltönend entgegen“, schreibt *A. W. Hofmann*. *Heinrich Caro* sagt: „Der Industrie wurde er zum Lehrer und Leiter..... Aber andere haben geerntet, wo er gepflügt. *Griess* war kein glücklicher Erfinder“.

Dies sei nur an einem Beispiel von vielen erläutert, am Beispiel des *Congorots*. Das DRP. 28753 vom 27. 2. 1884, in dem sich *Paul Böttiger* in Lodz u. a. den Disazofarbstoff aus tetrazotiertem Benzidin und 2 Mol Naphthionsäure schützen ließ, erregte ungeheures Aufsehen. Dieser Farbstoff färbte nämlich Baumwolle direkt, ohne Vorbeize, an. Das Patent wurde von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin erworben und der Farbstoff 1885 als *Congorot* in den Handel gebracht. Das war eine unerhörte Entdeckung, denn direkt ziehende Baumwollfarbstoffe waren außer dem äußerst unechten *Curcumin* und *Bixin* nicht bekannt. Eine rasende Entwicklung setzte ein. Und doch ist nicht *Böttiger*, sondern *Peter*

Griess der Entdecker der substantiven Disazofarbstoffe. Er war es, der zuerst die Tetrazoverbindungen des Benzidins auf Phenole, Amine und deren Sulfosäuren, darunter auch auf Naphthionsäure einwirken ließ. Er hatte vor *Böttiger* das Congorot in Händen. Aber er hielt die Farbstoffe aus Benzidin-disulfosäure für interessanter und meldete diese am 9. Januar 1884 zum Patent an, wobei er ausdrücklich darauf aufmerksam machte, daß sie Baumwolle direkt anfärbten. Es wäre wünschenswert, wenn die Entdeckungsgeschichte des Congorots einmal *sine ira et studio* gründlich untersucht würde. Einzelne Punkte sind noch unklar. Auf jeden Fall ist über jeden Zweifel erhaben, daß *Peter Griess* das Congorot zuerst dargestellt hat und daß er zuerst die Substantivität der Benzidin-Farbstoffe beobachtet und publiziert hat. Später fand er in Zusammenarbeit mit *Duisberg* in der Benzidinsulfon-disulfosäure ein Zwischenprodukt, welches zu den für die damalige Zeit wertvollen Sulfonazurinen führte. Jetzt war der Augenblick gekommen, wo *Griess* auch den längst verdienten technischen Erfolg greifbar nah vor sich sah.

In diesem Augenblick wurde er aus diesem Leben abberufen. Er befand sich in der Sommerfrische in Bournemouth an der Küste von Hampshire. Scheinbar bei guter Gesundheit legte er sich am 29. August 1888 schlafen, etwas beunruhigt wegen einer leichten Lungenentzündung seines Sohnes *Philip* – und schlummerte schmerzlos in eine bessere Welt hinüber. Seine Frau war ihm am 19. Juli 1886 vorgegangen. In Burton on Trent wurde er bestattet.

1891 erschien in den „Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ ein ungewöhnlicher Nachruf, ungewöhnlich insofern als drei Forscher ersten Ranges an der Abfassung beteiligt waren. *A. W. Hofmann* schilderte den Lebensweg, *Emil Fischer* gab einen Überblick über die

wissenschaftlichen Arbeiten und *Heinrich Caro* würdigte die Verdienste um die Entwicklung der Farbenchemie. So kam in schöner Weise zum Ausdruck, daß die Fachgenossen sich wohl bewußt waren, daß *Peter Griess* der chemischen Wissenschaft und der chemischen Industrie unendlich viel gegeben hatte. *A. W. Hofmann* schreibt: „*Ist die Welt ihm dafür hinreichend dankbar gewesen? Ich fürchte, diese Frage muß verneinend beantwortet werden*“. *Peter Griess* erfuhr wohl einige Ehrungen. Die Universität München ernannte ihn 1877 unter dem Dekanat *Adolf von Baeyers* zum Ehrendoktor „*Propter eximia de Chemia organica merita*“. Diese wenigen Ehrungen stehen aber in keinem Verhältnis zu seinen Leistungen. Umsomehr ist es unsere Ehrenpflicht, erneut in Dankbarkeit und Verehrung des Forschers und auch des Menschen *Peter Griess* zu gedenken.

Besonders liebenswert an *Peter Griess* ist seine außerordentlich große Bescheidenheit. Er hat aus seiner Person nie viel Aufhebens gemacht, er hat sich nie in die vordere Reihe gestellt, obwohl er wie kein anderer dazu berechtigt gewesen wäre. Aber gerade durch diesen – leider so seltenen – Charakterzug wird die Größe seines Lebenswerkes umso mehr betont.

Nur wenige können in der heutigen Zeit die Muße aufbringen, umfangreiche Nachrufe aus vergangenen Jahrzehnten in Ruhe nachzulesen. Wenn auch in allen Lehrbüchern und Vorlesungen über aromatische Chemie *Peter Griess* als der Entdecker der Diazoniumsalze genannt wird, so ist doch die Erinnerung an den Menschen und die Schwierigkeiten, mit denen er zu kämpfen hatte, verblaßt. Mögen diese Zeilen erreichen, daß wenigstens für einige Zeit die Erinnerung wieder auflebt, vor allem die Erinnerung an den Menschen *Peter Griess*.

Eingegangen am 3. März 1958 [A 873]

Kinetische Isotopeneffekte und ihre Anwendung bei der Untersuchung von Azokupplungen

Von Dr. H. ZOLLINGER¹⁾

Privat-Dozent an der Universität Basel

Die neuere Entwicklung der physikalischen und theoretischen Chemie hat zu Erkenntnissen und Methoden geführt, welche die Aufklärung von Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie bedeutend erleichtern. Unter diesen Methoden hat die Markierung bestimmter Atome durch Isotope in den letzten Jahren an Interesse gewonnen. Weniger häufig benützte man den sog. kinetischen Isotopeneffekt. Hier werden die physikalischen Ursachen dieses Effektes und seine Anwendung zur Aufklärung eines bestimmten Reaktionsmechanismus, nämlich der elektrophilen aromatischen Substitutionen, behandelt. An Untersuchungen aus der Chemie der Azokupplung wird gezeigt, daß (neben andern Methoden) Isotopeneffekte auch für technologische Probleme ein wertvolles Hilfsmittel sein können.

1. Ursachen der kinetischen Isotopeneffekte

Sobald bei einer Geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsstufe, bei der eine Bindung A–B gespalten wird, an Stelle von A oder B ein schwereres Isotop steht, verläuft die Reaktion langsamer. Als kinetischer Isotopeneffekt wird dabei das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen der entsprechenden Isotopen verstanden. Mit Hilfe der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten (*transition state theory*)²⁾ ist die Existenz

der Isotopeneffekte von *Cremer* und *Polanyi*³⁾ sowie von *Eyring* und *Sherman*⁴⁾ vorausgesagt worden, bevor experimentelle Beobachtungen vorlagen.

Die Größe des Isotopeneffektes hängt vom betreffenden Element, von der Bindung, der Temperatur und anderen Faktoren ab. So verläuft eine Reaktion, bei der die Bindung eines Wasserstoff-Atoms in der Geschwindigkeitsbestimmenden Stufe gelöst wird, beim Ersatz von Wasserstoff (H) durch Deuterium (D) bei Zimmertemperatur etwa 5–8 mal, beim Ersatz durch Tritium (T) sogar 10–20 mal langsamer. Bei Elementen mit höheren Atomgewichten sind die berechneten und beobachteten Isotopeneffekte wesentlich

¹⁾ Institut für Farbenchemie der Universität Basel und Farben-
department der CIBA Aktiengesellschaft Basel. Erweiterte Fas-
sung eines Vortrages vor der Münchner Chemischen Gesellschaft
am 25. Juni 1957.

²⁾ S. Glassstone, K. J. Laidler u. H. Eyring: The Theory of Rate Processes, New York 1941.

³⁾ E. Cremer u. M. Polanyi, Z. physik. Chem. 19 B, 443 [1932].
⁴⁾ H. Eyring u. A. Sherman, J. chem. Physics 1, 435 [1935].