

Victor Grignard und Paul Sabatier: zwei exemplarische Chemie-Nobelpreisträger**

Henri B. Kagan*

Grignard, Victor · Hydrierungen · Organische Chemie ·
Sabatier, Paul · Wissenschaftsgeschichte

Im Jahr 1912 bekamen zwei französische Chemiker den Nobelpreis für Chemie verliehen: Victor Grignard und Paul Sabatier. Es war das dritte Mal, dass französische Wissenschaftler mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet wurden, nach Henri Moissan im Jahr 1906 (Isolierung von Fluor und Einführung des elektrischen Ofens zum Dienste der Wissenschaft) und Marie Curie im Jahr 1911 (Entdeckung der Elemente Radium und Polonium). Der Nobelpreis 1912 wurde für organisch-chemische Forschung verliehen, die Preisträger aber hatten deutlich unterschiedliche Arbeitsgebiete. Victor Grignard (Abbildung 1) wurde „für das von ihm aufgefundene Grignard-Reagens, das in den letzten Jahren in hohem Grad den Fortschritt der organischen Chemie gefördert hat“ ausgezeichnet, während Paul Sabatier (Abbildung 2) „für seine Methode, organische Verbindungen in Gegenwart feinverteilter Metalle zu hydrieren, wodurch der Fortschritt der organischen Chemie in den letzten Jahren in hohem Grad gefördert worden ist“ gewürdigt wurde. Im Jahr 1912 war Victor Grignard 41 Jahre alt (der bis dahin jüngste Preisträger in Chemie abgesehen von Ernest Rutherford), und Paul Sabatier war 58 Jahre alt. Beide arbeiteten außerhalb der Hauptstadt, Victor Grignard in Nancy und Paul Sabatier in Toulouse. Für die Öffentlichkeit war es überraschend, dass die Preisträger nicht aus Paris stammten, das traditionell als wichtigstes wissenschaftliches Zentrum Frankreichs angesehen wurde.



Abbildung 1. Victor Grignard.

Victor Grignard

Victor Grignard wurde 1871 in Cherbourg geboren, einer Hafenstadt an der Westküste, deren wirtschaftliche Aktivität stark von der Marine abhing. Er starb 1935 in Lyon. Grignards Familie war einfacher Herkunft, sein Vater war Arbeiter in einer Waffenfabrik. Victor Grignard verlor sehr früh seine Mutter und besuchte mit großem Erfolg das Gymnasium von Cherbourg. Jedes Jahr erhielt er in nahezu allen Fächern den Preis für den ersten Platz. Besonders interessierte ihn die Mathematik. Seine Familie stellte sich für ihn eine Laufbahn als Gymnasiallehrer vor. Er verließ Cherbourg, als er ein Stipendium für die École Normale von Cluny erhielt. Die Schule wurde 1891 wegen Geldmangel von der Regierung geschlossen, bevor er sein Studium beendet hatte, und er musste sein letztes Jahr an der Universität von Lyon absolvieren, wo er Mathematik studierte. Im Jahr 1894 erhielt er zudem die „licence de sciences-physiques“ der naturwissen-

[*] Prof. Dr. H. B. Kagan
Equipe de Catalyse Moléculaire
Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay
Bâtiment 420, Université Paris-Sud, 91405 Orsay (Frankreich)
E-Mail: henri.kagan@u-psud.fr
Homepage: <http://www.icmo.u-psud.fr/Labos/LCM/cv/hkagan.php>

[**] Ich bedanke mich bei der Académie des Sciences/Institut de France für die Erlaubnis zur Verwendung der in den Abbildungen 1 und 2 gezeigten Fotos. Prof. A. Lattes und Prof. F. Couderc danke ich für die in den Abbildungen 9–11 bzw. in Abbildung 12 gezeigten Fotos. Die in den Abbildungen 3–7 verwendeten Fotos wurden aus dem in Lit. [9] zitierten Buch übernommen. Außerdem bedanke ich mich bei Jacques Grignard, dem Enkelsohn von V. Grignard, für die Genehmigung zur Reproduktion dieser Fotos. Frau F. Greff, der Vorsitzenden des Archivs der Académie des Sciences, danke ich für ihre Unterstützung.



Abbildung 2. Paul Sabatier.

schaftlichen Fakultät in Lyon. Dort empfahl ihm sein Freund Louis Rousset, ein Chemielehrer, sich nicht weiter der Mathematik zu widmen, sondern eine Position als „preparateur-adjoint“ am Lehrstuhl für Allgemeine Chemie, den Prof. Philippe Barbier leitete, anzunehmen. Victor Grignard hatte niemals beabsichtigt, Chemie zu studieren, ein Fach, das ihm empirisch vorkam und ein hervorragendes Gedächtnis erforderte. Im forschungsorientierten Laboratorium von Philippe Barbier änderte Grignard rasch seine Meinung und fand Gefallen an der Chemie. Nach dem Tod von Louis Rousset 1898 wurde er dessen Nachfolger als „Chef de Travaux“.

Philippe Barbier war ein sehr bekannter Wissenschaftler mit einer starken Persönlichkeit. Er übertrug Victor Grignard ein Forschungsprojekt zur Synthese von Molekülen, die sowohl eine Doppelbindung als auch eine Acetyleneinheit enthielten. Darüber hinaus schlug Philippe Barbier im Jahr 1900 vor, dass sich Victor Grignard mit einigen seiner eigenen Studien von vor zwei Jahren erneut befassen sollte, da sie



Henri B. Kagan wurde 1930 in Boulogne-Billancourt geboren und promovierte bei Dr. Jean Jacques. Er arbeitete zusammen mit Prof. A. Horeau am Collège de France und lehrte ab 1968 an der Université Paris-Sud, Orsay. Seit 1999 ist er Emeritus Professor an der Université Paris-Sud. Seine Auszeichnungen umfassen die Prelog-Medaille, die August-Wilhelm-von-Hofmann-Medaille, die Nagoya-Medaille für Organische Chemie, den Tetrahedron-Preis, den Wolf-Preis, den Ryoji-Noyori-Preis, den Bower Award des Franklin Institute, den Horst-Pracejus-Preis und den Burckhardt-Helferich-Preis 2011.

erratische Ergebnisse erbracht hatten. Philippe Barbier hatte bereits seit einigen Jahren Metalle in der präparativen organischen Chemie untersucht und dabei vor allem versucht, die Saytzeff-Methode durch Austausch des Zinks gegen Magnesium zu erweitern.^[1] So wollte er eine Alkylgruppe an die Carbonylgruppe eines Methylketons $\text{CH}_3(\text{C}=\text{O})$ -binden, um tertiäre Alkohole zu erzeugen. Philippe Barbier setzte Iodmethan, Methylheptenon und Magnesium miteinander um und erhielt eine kleine Menge des gewünschten Produkts, ohne dabei einen Unterschied zur Reaktion mit Zink festzustellen.^[2] Victor Grignard stand in Bezug auf die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse vor den gleichen Schwierigkeiten wie sein Betreuer. Er entschied sich dazu, zuerst eine Organomagnesiumverbindung herzustellen und erst dann das organische Substrat zuzufügen. Symmetrische Organomagnesiumverbindungen MgR_2 waren bereits einige Jahre zuvor in Deutschland hergestellt worden, waren aber nicht einfach handzuhaben. Victor Grignard erinnerte sich an ein Frankland-Experiment, bei dem Organozinkverbindungen in wasserfreiem Diethylether hergestellt worden waren. Er erwartete, dass mit dem elektropositiveren Magnesium die Reaktion einfacher sein würde. Seine Versuche ergaben, dass die Reaktion $\text{RX} + \text{Mg} \rightarrow \text{RMgX}$ (R: organisches Radikal, X: Halogenid) bei Temperaturen unter dem Siedepunkt des Lösungsmittels einfach durchgeführt werden konnte. Victor Grignard betrachtete das Reagens als eine gemischte Organomagnesiumverbindung, und es gelang ihm, diese als Nucleophil gegenüber vielen funktionellen Gruppen in organischen Molekülen einzusetzen. Mehrere Klassen von Alkoholen wurden einfach aus Aldehyden oder Ketonen verfügbar. Die Methode war relativ einfach; sie benötigte keine komplizierte Ausrüstung oder komplizierte experimentelle Bedingungen (Abbildung 3).

In Frankreich und im Ausland begannen zahlreiche andere Forscher das „Grignard-Reagens“ – wie es bald genannt wurde – einzusetzen. Die erste Publikation erschien im Jahr 1900 in den *Comptes Rendus de l'Académie des sciences* mit Victor Grignard als alleinigem Autor.^[3] Warum fehlte der Name von Philippe Barbier? Dieser Punkt wird im nächsten Abschnitt diskutiert werden. Im Jahr 1900 befand sich Grignard mitten in seiner Doktorarbeit. Er wollte dieses neue Forschungsgebiet schützen und bat daher zwei bedeutende Wissenschaftler an der Académie des Sciences um Rat: Henri Moissan und Marcelin Berthelot. Beide teilten ihm mit, dass es keine Möglichkeit gäbe, eine wissenschaftliche Entdeckung (abgesehen von Patenten) zu schützen, sobald sie publiziert sei. Sie schlugen vor, dass der junge Victor Grignard so viel wie möglich publizieren solle, um das Forschungsgebiet breit abzudecken und sich selbst als führend in diesem Bereich zu etablieren. Er tat dies, indem er mit Hochdruck arbeitete – es gelang ihm, zwischen 1900 und 1904 14 Publikationen zu veröffentlichen, von denen einige in Lit. [4,5] aufgelistet sind. Im Jahr 1901 erhielt er im Alter von 30 Jahren seinen Dokortitel (doctorat ès sciences; Abbildung 4).

Der Einfluss seiner Arbeit war enorm, und Victor Grignard schätzte, dass bis zum Jahr 1912 (dem Jahr seines Nobelpreises) 700 Publikationen über die Grignard-Reagentien veröffentlicht worden waren.^[6] Er entwickelte viele Facetten der Verwendung der Grignard-Reagentien in der organischen

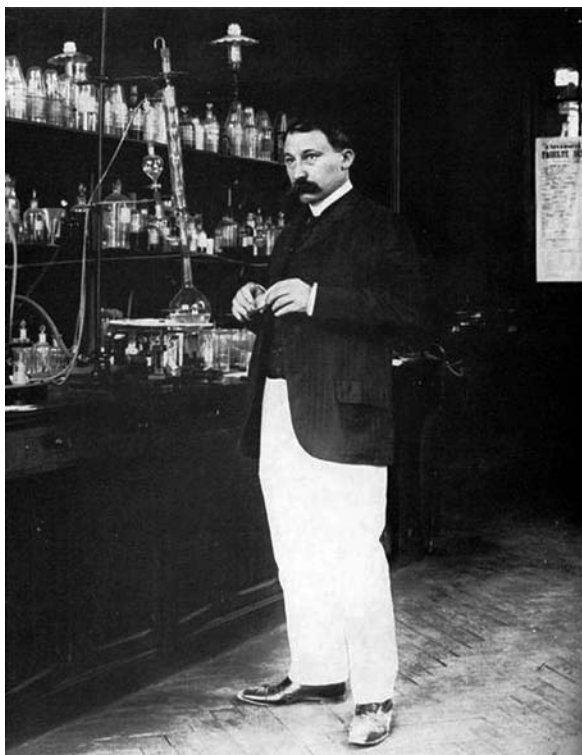


Abbildung 3. Victor Grignard in seinem Laboratorium.

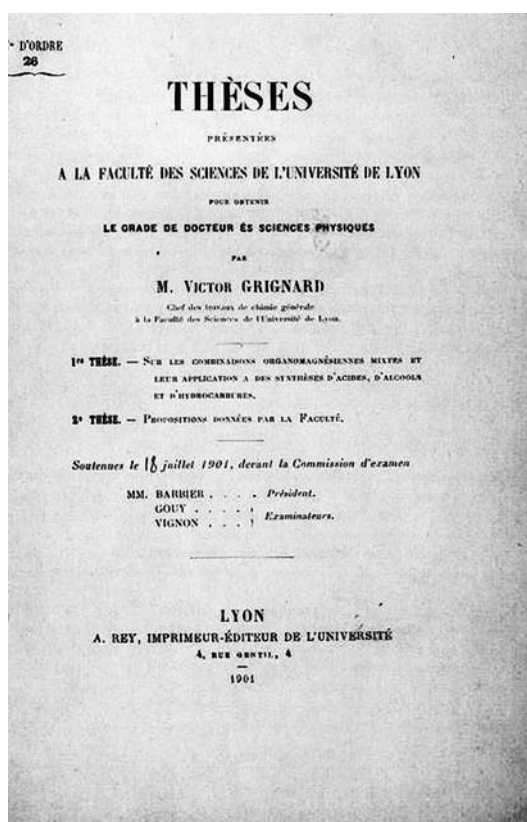


Abbildung 4. Titelseite von Victor Grignards Doktorarbeit (1901).

Chemie. Es gelang ihm, tertiäre Alkohole aus Estern zu erhalten und Monosäuren aus Kohlendioxid. Er beschrieb die erste 1,4-Addition an ein konjugiertes System ebenso wie die Bildung der Nebenprodukte $R-R$ aus RX über eine der Wurtz-Kupplung ähnliche Reaktion. Er stellte auch Verbindungen von großem Interesse für die Duftstoff- und die pharmazeutische Industrie her.

Der renommierteste Preis der Académie des Sciences war der Prix Jecker, und dieser wurde Victor Grignard 1906 mit starker Unterstützung durch Henri Moissan verliehen. Victor Grignard wechselte im Rahmen seiner akademischen Karriere mehrmals die Universität, um eine Beförderung zu erhalten (von Lyon nach Besançon, von Besançon nach Lyon und von Lyon nach Nancy). Im Jahr 1909 wurde er „Chargé de Cours“ in Nancy, und 1910 wurde er zum ordentlichen Professor ernannt und übernahm den Lehrstuhl von Edmond Blaise, der kurz zuvor an die Universität von Paris gegangen war. 1912 erhielt er anteilig den Nobelpreis. Im Jahr 1914 wurde er als Korporal (ein niedriger Rang in der französischen Armee) eingezogen (Abbildung 5) und sollte die Bahnstrecke



Abbildung 5. Victor Grignard als Korporal der französischen Armee im Jahr 1914.

cken in der Gegend um Cherbourg, seiner Heimat, bewachen. Dies war ein sonderbarer und bürokratischer Beschluss der Armee. Mitte 1915 wurde er nach Paris abkommandiert, um ein Forschungslaboratorium für die analytische Untersuchung von Gas zu leiten, das auf den Schlachtfeldern aufge-

fangen wurde – eine bessere Nutzung seiner Kompetenzen. Mithilfe der Spurenanalyse gelang es ihm, die Methode zur Herstellung einer von den Deutschen verwendeten chemischen Waffe (des Senfgases, $S(CH_2CH_2Cl)_2$) aufzuklären. Er entwarf auch Verfahren zur Synthese flüchtiger chlorierter Verbindungen, wie Phosgen, das schließlich auch im Krieg eingesetzt wurde.^[7,8]

Im Jahr 1917 reiste er als wissenschaftliches Mitglied der „mission Tardieu“ in die USA, die sich kurz zuvor den alliierten Streitkräften angeschlossen hatten (Abbildung 6), und



Abbildung 6. Victor Grignard (zweite Reihe, zweiter von links) in den USA im Jahr 1917; erste Reihe Mitte: T. Edison.

verbrachte dort sieben Monate. Im Jahr 1919 kehrte er in sein Forschungslabor zurück. Kurze Zeit später bewarb er sich auf den Lehrstuhl für Allgemeine Chemie der Universität von Lyon, um Philippe Barbier nachzufolgen, der gerade in den Ruhestand getreten war. Schließlich nahm er die Stelle als Direktor des Institut de Chimie Physique industrielle in Lyon (heute Teil der CPE Lyon) an. Dies geschah nicht gänzlich unerwartet, da er sich immer für die Anwendung der Chemie in der Industrie interessiert hatte. Grignard starb in Lyon im Alter von 64 Jahren. Sein Leben ist hervorragend in dem Buch seines Sohnes Roger Grignard, eines Chemikers, zusammengefasst, das zum hundertsten Geburtstags des Vaters erschienen ist.^[9]

Der Konflikt zwischen Barbier und Grignard

Selbstverständlich war Philippe Barbier (1848–1922; Abbildung 7) für die Doktorarbeit von Victor Grignard verantwortlich: Er stellte das Forschungsthema, und die Untersuchungen wurden in seinem Laboratorium durchgeführt. Dennoch gibt es nur eine Publikation aus dem Jahr 1898 mit Barbier und Grignard als Coautoren, und diese bezieht sich auf Arbeiten, die nichts mit Magnesiumchemie zu tun hatten.^[10]

Warum fehlt der Name von Philippe Barbier auf den zahlreichen Veröffentlichungen zu Grignard-Reagentien? Diese Frage ist schwierig zu beantworten, scheint aber etwas

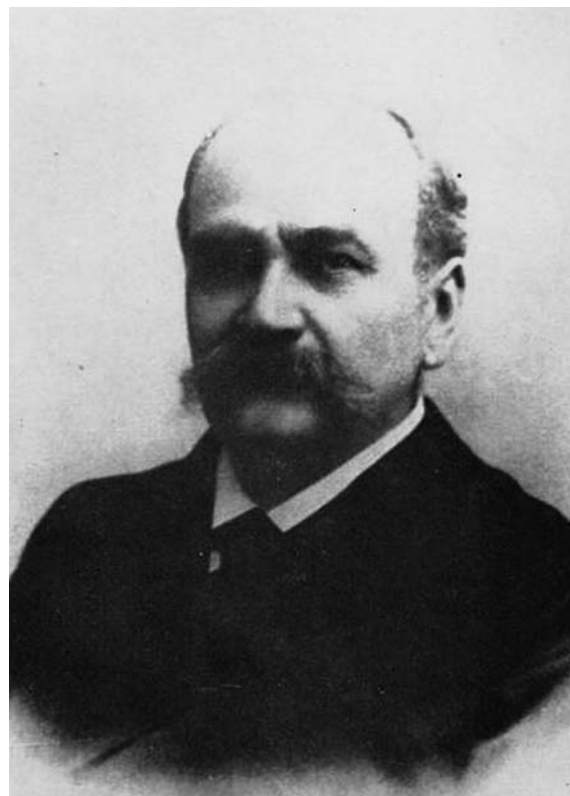


Abbildung 7. Philippe Barbier.

mit der Persönlichkeit von Philippe Barbier zu tun zu haben.^[9] Er war ein hervorragender Chemiker mit vielen neuen Ideen. Sobald eine geplante Reaktion nicht wie erwartet verlief, nahm er einfach ein anderes Projekt in Angriff. Victor Grignard hatte Schwierigkeiten mit dem ursprünglichen Thema seiner Doktorarbeit, weshalb Philippe Barbier ihm mit einem zusätzlichen und (seiner Meinung nach) untergeordneten Thema helfen wollte, seine Arbeit zu beenden.

Im Jahr 1910 beschwerte sich Philippe Barbier darüber, dass sein Name nicht gemeinsam mit dem von Grignard mit organischen Synthesen unter Zuhilfenahme von Magnesium in Verbindung gebracht wurde.^[11] Er verwies darauf, dass er derjenige gewesen sei, der erstmals in der Saytzeff-Methode Zink durch Magnesium ersetzt hätte. Victor Grignard erwiderte, dass dies der Wahrheit entspräche, beanspruchte aber die Synthese gemischter Organomagnesiumverbindungen und deren nachfolgende Reaktivität gegenüber organischen Substraten für sich.^[12,13]

Eigenartigerweise werden die von Victor Grignard entdeckten Reagentien in Frankreich oftmals als organomagnésiens bezeichnet, während sie im Ausland als Grignard-Reagentien bekannt sind.^[14] Vielleicht ist dies ein Ergebnis der Diskussionen in Frankreich über das Thema Barbier/Grignard. Victor Grignard und Philippe Barbier hatten eine gute persönliche Beziehung, trotz der Bitterkeit Philippe Barbiers wegen des Nobelpreises für seinen früheren Schüler. Grignard schrieb in einem Brief an einen Freund, dass er es vorgezogen hätte, wenn das Nobelpreiskomitee zunächst Paul Sabatier und Jean-Baptiste Senderens ausgezeichnet hätte

und dann später ihn selbst zusammen mit Philippe Barbier. Er deutete auch an, dass er nichts unternommen hatte, um die Entscheidung des Nobelpreiskomitees zu beeinflussen.^[9]

Paul Sabatier

Paul Sabatier wurde 1854 in Carcassone in Südfrankreich geboren und starb 1941 in Toulouse. Genau wie Victor Grignard wuchs Sabatier in einer einfachen Familie auf. Er besuchte ein Gymnasium in Toulouse und bereitete sich auf die Aufnahmeprüfung für zwei angesehene Einrichtungen in Paris vor, die École Polytechnique und die École Normale Supérieure. Er bestand die Prüfung für beide Schulen und entschied sich für die École Normale, die er 1877 mit dem ersten Platz abschloss. Offensichtlich war er ein hervorragender junger Wissenschaftler. Nach einem Jahr als Gymnasiallehrer in Nîmes wurde er von Louis Pasteur und Marcelin Berthelot kontaktiert und entschied sich, eine Doktorarbeit am Collège de France bei Marcelin Berthelot, einem prominenten und einflussreichen Chemiker, zu beginnen. Er erhielt seinen Dokortitel im Jahr 1880 mit 26 Jahren, und im Alter von 30 Jahren (dem Mindestalter; Abbildung 8) besetzte er



Abbildung 8. Paul Sabatier im Jahr 1884 im Alter von 30 Jahren.

den Lehrstuhl für Allgemeine Chemie an der Universität von Toulouse, an der er 45 Jahre lang bis zu seinem Ruhestand blieb.

Paul Sabatier wurde von Marcelin Berthelot als Anorganiker geschult. In seiner Doktorarbeit (Abbildung 9) konzentrierte er sich auf die Synthese und Untersuchung von metallischen Sulfiden. Als unabhängiger Forscher stellte er 1892 „Nitrosylmetalle“ her, eine neue Klasse von Komplexen,

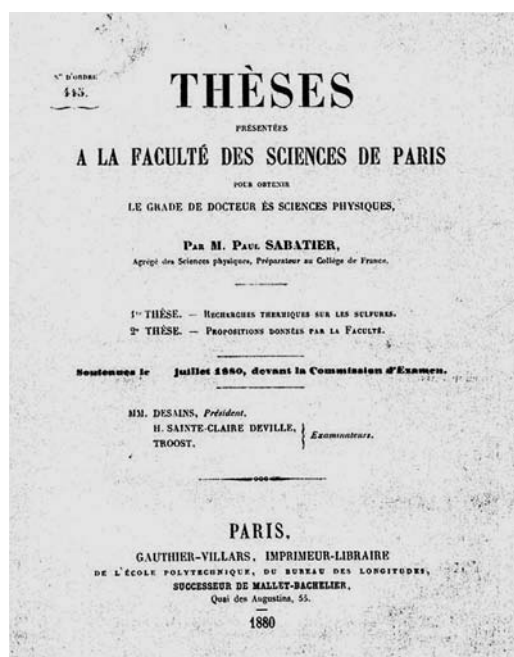


Abbildung 9. Titelseite von Paul Sabatiers Doktorarbeit (1880).

die als Analoga von „Carbonylmetallen“ angesehen wurden, welche kurz zuvor von Ludwig Mond et al. erhalten worden waren.^[15–18]

Paul Sabatier und Jean-Baptiste Senderens interessierten sich für eine Erweiterung der Reaktion von Metallen mit ungesättigten Molekülen z.B. auf Acetylen und Ethylen. Tatsächlich hatte sich Henri Moissan schon mit dem Problem der Bindung von Acetylen an Metalle befasst. Zusammen mit Charles Moureu hatte er herausgefunden, dass frisch zubereitetes Nickel, Cobalt oder Eisen kein Acetylen band, sondern es unter Freisetzung eines Gases, das sie für Wasserstoff hielten, und Bildung einer Flüssigkeit, die sie als Gemisch aromatischer Kohlenwasserstoffe ansahen, zerstörte.^[19]

Paul Sabatier bat Moissan 1897 um die Erlaubnis, diese Experimente erneut untersuchen zu dürfen. Er und Jean-Baptiste Senderens verwendeten ein auf 300 °C erhitztes Rohr, das (aus den entsprechenden Oxiden) frisch reduziertes Nickel, Eisen oder Cobalt enthielt, welches mit Ethylen zur Reaktion gebracht wurde. In Gegenwart von Nickel passierte unterhalb von 300 °C gar nichts. Bei 300 °C wurde das System weißglühend, und es bildete sich ein Gas. Die Autoren waren sehr gewissenhafte Forscher und schafften es, das gebildete Gas aufzufangen. Eine Analyse belegte große Mengen an Ethan und nicht an Wasserstoff, wie Moissan geglaubt hatte. Die offensichtliche Schlussfolgerung hieraus war, dass der während der partiellen Zersetzung von Ethylen erzeugte Wasserstoff dank der Gegenwart des Metalls auf die Ethylen-doppelbindung übertragen wurde. Diese Hypothese wurde umgehend durch die Umsetzung von Nickel, Ethylen und Wasserstoff im Überschuss bestätigt. Dabei wurde nahezu quantitativ Ethan gebildet. Für die Reaktion genügten Temperaturen von nur 30–35 °C.^[20,21] Die Methode wurde schon bald auf die Hydrierung vieler Klassen von ungesättigten

Verbindungen übertragen. Diese Geschichte erzählte Paul Sabatier bei einem Vortrag im Jahr 1939.^[22]

Als Folge dieser Arbeiten verschoben sich die Interessen von Paul Sabatier von der anorganischen zur organischen Chemie. Ihm gelang die katalytische Hydrierung vieler Klassen organischer Verbindungen (Aldehyde, Ketone, Nitrile usw.). Außerdem führte er Dehydrierungen unter Verwendung von Metallkatalysatoren bei hohen Temperaturen durch. Er erforschte Reaktionen von potenziell industriellem Interesse, die in großem Maßstab durchgeführt werden konnten (Abbildung 10). So beschrieb er Methoden zum ka-

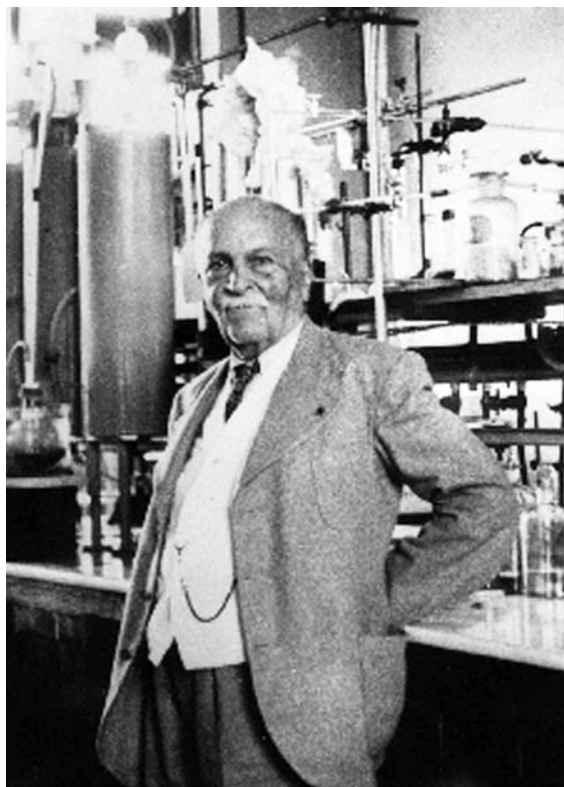


Abbildung 10. Paul Sabatier in seinem Laboratorium um das Jahr 1935.

talytischen Cracken von Kohlenwasserstoffen, zur Synthese von Methanol, zur Methansynthese aus Kohlenmonoxid und zur Hydrierung von flüssiger Ölsäure zu fester Stearinsäure.

Paul Sabatier schlug eine chemische Interpretation der heterogenen Katalyse vor (im Gegensatz zu der physikalischen Interpretation, die Michael Faraday bekannt gemacht hatte), mit der Bildung instabiler Intermediate auf dem Katalysator. Bei der Hydrierung stellte er sich eine Spaltung des Diwasserstoffmoleküls durch das Metall und die Bildung von Oberflächenhydriden vor. Die Bedeutung und die Originalität der Beiträge von Paul Sabatier wurden detailliert von Mary Jo Nye untersucht.^[23]

Paul Sabatier war vom deutschen System beeindruckt, in dem die akademische Forschung eng mit der Industrie oder industriellen Fragestellungen verknüpft war. Er unterstützte daher den Aufbau von Ingenieurschulen, und er wurde Direktor des Institut de Chimie de Toulouse, heute ein Teil von

ENSIACET (Abbildung 11). Er übernahm die Atomtheorie zu einer Zeit, als in Frankreich die Äquivalenztheorie durch Marcelin Berthelot noch hartnäckig verteidigt wurde.



Abbildung 11. Paul Sabatier mit Studenten um 1920 am Institut de Chimie de Toulouse, das im Jahr 1906 von ihm gegründet wurde.

Die französische Akademie der Wissenschaften würdigte den Wert von Paul Sabatiers Arbeit unter anderem mit dem Prix Lacaze (1897) und dem Prix Jecker (1905). Im Jahr 1901 wurde er korrespondierendes Mitglied, und nach seiner Auszeichnung mit dem Nobelpreis wurde er dazu eingeladen, Vollmitglied zu werden. Damals waren Vollmitglieder verpflichtet, in Paris zu leben. Diese alte Regelung wurde aber modifiziert, da Paul Sabatier genau wie Victor Grignard nicht nach Paris umziehen wollte, und es wurde die Gruppe nicht ortsansässiger Mitglieder der Akademie gegründet. Paul Sabatier wurde mit der Davy-Medaille (1915) und der Royal-Medaille (1918) der Royal Society ausgezeichnet; außerdem wurde ihm 1933 vom Franklin Institute die Franklin-Medaille verliehen.

Der Konflikt zwischen Sabatier und Senderens

Jean-Baptiste Senderens (1856–1937; Abbildung 12) besaß eine große Begabung für wissenschaftliches Arbeiten. Im Alter von 24 Jahren wurde er Geistlicher. 1892 erhielt er den Dokortitel für Arbeiten, die er am Institut Catholique Toulouse (ICT) unter der Anleitung von Prof. Edouard Filhol, der kurz vor dem Abschluss der Arbeiten starb, durchgeführt hatte. Er arbeitete weiterhin am ICT und begann 1892 eine Zusammenarbeit mit Paul Sabatier an der Faculté des Sciences de Toulouse. Die wissenschaftliche Zusammenarbeit der beiden wurde vor kurzem genau analysiert.^[24] Der größte Teil der frühen Arbeiten von Paul Sabatier zur katalytischen Hydrierung wurde zusammen mit Jean-Baptiste Senderens durchgeführt, und der Prix Jecker wurde ihnen im Jahr 1905 gemeinsam verliehen. Jean-Baptiste Senderens verließ das Laboratorium von Paul Sabatier 1907 und wurde durch an-



Abbildung 12. Jean-Baptiste Senderens um 1891.

dere Mitarbeiter ersetzt, z.B. Alphonse Mailhe, der die Entwicklung der katalytischen Hydrierung weiter vorantrieb. Senderens war unzufrieden damit, dass sein Beitrag durch Paul Sabatier in dessen Vorlesungen 1911 nicht anerkannt wurde. Er beschwerte sich darüber, dass Paul Sabatier allein mit dem Nobelpreis für die katalytische Hydrierung ausgezeichnet wurde. In seinem Nobelvortrag zitierte Paul Sabatier seinen Mitarbeiter viermal für seine Beiträge.^[25] Zudem versuchte er, eine gute Beziehung zu seinem früheren Mitarbeiter aufrechtzuhalten. In der Literatur kommen die Namen von Sabatier und Senderens oft zusammen vor.

Zusammenfassung

Die Chemie-Nobelpreisträger 1912 sahen sich Problemen gegenüber, die immer wieder mal in Bezug auf wissenschaftliches Eigentum anzutreffen sind. Einmal wurde der Doktorvater nicht gewürdigt, da er unerwarteterweise nicht zusammen mit seinem Doktoranden publiziert hatte. Das andere Mal wollte der Junior-Mitarbeiter mehr Anerkennung für die Schlüsselexperimente. Die organische Chemie profitierte in hohem Maße von den Entdeckungen Victor Grignards und Paul Sabatiers. Ihre Entdeckungen waren das Ergebnis sorgfältiger Beobachtung und Planung von Experimenten und nutzten auch die Daten der damals aktuellen Literatur. Grignard schuf ein einfaches und fundamentales Werkzeug für die organische Synthese, insbesondere für die Bildung von C-C-Bindungen. Sabatier führte die Hydrierung

als eine Methode ein, die sich sowohl in akademischen Laboratorien als auch in der Industrie als nützlich erwies. Außerdem schlug er einen Mechanismus vor, der erstmals die Bedeutung instabiler Reaktionsintermediate in der heterogenen Katalyse unterstrich. Sie waren überzeugte Anhänger einer nicht auf Paris fixierten wissenschaftlichen Welt in Frankreich und wurden zu nicht ortsansässigen Mitgliedern der französischen Akademie der Wissenschaften. Sie wollten eine bessere Kooperation von akademischer Forschung und Industrie und wirkten nicht nur durch ihre Publikationen und Vorlesungen, sondern auch durch die Veröffentlichung von Lehrbüchern.^[26] Die Beiträge von Victor Grignard und Paul Sabatier zur organischen Chemie passten perfekt zum Vermächtnis Alfred Nobels, der neue Entdeckungen von Nutzen für die Menschheit auszeichnen wollte.

Eingegangen am 8. März 2012

Online veröffentlicht am 27. Juni 2012

Übersetzt von Dr. Farina Schill, Göttingen

- [1] Kürzlich erschien eine Biographie über A. M. Saytzeff: D. E. Lewis, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 6580–6586; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 6452–6458.
- [2] P. Barbier, C. R. *Hebd. Seances Acad. Sci.* **1899**, 128, 110–111.
- [3] V. Grignard, C. R. *Hebd. Seances Acad. Sci.* **1900**, 130, 1322–1324.
- [4] V. Grignard, C. R. *Hebd. Seances Acad. Sci.* **1901**, 132, 558–561; V. Grignard, C. R. *Hebd. Seances Acad. Sci.* **1901**, 132, 835–837.
- [5] V. Grignard, E. Urbain, C. R. *Hebd. Seances Acad. Sci.* **1902**, 134, 849–851.
- [6] V. Grignard, Nobelvortrag, 11. Dezember 1912.
- [7] V. Grignard, E. Urbain, C. R. *Hebd. Seances Acad. Sci.* **1919**, 169, 17–20.
- [8] M. Dunikowska, L. Turko, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 10226–10240; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 10050–10062.
- [9] *Centenaire de La naissance de Victor Grignard 1871–1971* (Hrsg.: R. Grignard), Imprimerie Audin, Lyon, **1972**.
- [10] P. Barbier, V. Grignard, C. R. *Hebd. Seances Acad. Sci.* **1898**, 126, 251–253.
- [11] P. Barbier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1910**, 7, 206–207.
- [12] V. Grignard, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1910**, 7, 453–454.
- [13] Zu meiner Zeit als Student am Collège de France zwischen 1955 und 1960 erzählte Prof. A. Horeau die Geschichte über den Streit zwischen V. Grignard und P. Barbier. Angeblich lautete V. Grignards Antwort an P. Barbier: „Mein Herr, Sie gaben mir einen Knochen zum Kauen, und ich habe es geschafft, das Mark herauszusaugen“. Ich weiß nicht, ob diese Anekdote authentisch ist.
- [14] „Genèse et évolution de la découverte des composés organomagnésiens mixtes“: R. Locquin, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1950**, 897–908.
- [15] L. Mond, C. Langer, F. Quincke, *J. Chem. Soc. Trans.* **1890**, 57, 749–753.
- [16] Beinahe 100 Jahre nach der Synthese von Nickelcarbonyl durch Ludwig Mond publizierte Günther Wilke einen Übersichtsartikel zur Organonickelchemie.^[17] Er beschrieb die Entdeckung von Nickelcarbonyl durch Ludwig Mond et al. Diese behandelten Nickel in einem Verbrennungsrohr mit Kohlenmonoxid und verbrannten die Gase, um sie unschädlich zu machen. Ludwig Mond bemerkte in der Flamme eine grün-gelbe Farbe und glaubte, dass im Kohlenmonoxid etwas Arsen vorhanden gewesen sei. Darum erhitze er das Glasrohr, um einen Arsen Spiegel zu erhalten. Es bildete sich sofort ein Spiegel, der allerdings aus Nickel bestand! Aus dieser Entdeckung ging sehr bald

ein industrieller Prozess zur Gewinnung von reinem Nickel hervor, und zwar durch Pyrolyse des neu entdeckten und flüchtigen $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$. Dies zog die Aufmerksamkeit von Paul Sabatier auf sich, der entschied, Nickel mit anderen ungesättigten Molekülen als Kohlenmonoxid umzusetzen. Der von Paul Sabatier erhoffte Nickel-Ethylen-Komplex konnte schließlich viele Jahre später von Günther Wilke et al. synthetisiert werden. Sie stellten das instabile $[\text{Ni}(\text{ethylen})_3]$ her, das als kristalline Verbindung isoliert wurde.^[18]

- [17] G. Wilke, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 189–211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 185–206.
- [18] K. Fischer, K. Jonas, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 620–621; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 565–566.
- [19] H. Moissan, C. Moureu, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1896**, *122*, 1241–1243.
- [20] P. Sabatier, J.-B. Senderens, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1897**, *124*, 1358–1361.
- [21] P. Sabatier, J.-B. Senderens, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1897**, *124*, 616–618.
- [22] P. Sabatier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1939**, *6*, 1261–1268.
- [23] „Non Conformity and Creativity: a Study of Paul Sabatier. Chemical Theory and the French Scientific Community“: M.-J. Nye, *ISIS* **1977**, *68*, 375–391.
- [24] F. Couderc, V. Ong-Meang, *C. R. Chim.* **2011**, *14*, 516–523.
- [25] P. Sabatier, Nobelvortrag, 11. Dezember 1912.
- [26] P. Sabatier schrieb ein berühmtes Lehrbuch mit dem Titel *La Catalyse en Chimie Organique*, das 1913 erschien. Es gab mehrere Ausgaben einschließlich einer englischen Übersetzung im Jahr 1923. V. Grignard war der Herausgeber von *Traité de Chimie Organique*, einem 23-bändigen Mehrautorenwerk, das zwischen 1935 und 1954 veröffentlicht wurde. Für eine historische Präsentation dieses Werks siehe: M. Blondel-Mégrelis, *Actual. Chim.* **2004**, 35–45.