

Chimia 53 (1999) 163–173
© Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft
ISSN 0009–4293

Otto Billeter oder wie die älteste [3,3]-sigmatrope Umlagerung nach Neuenburg kam

Teil 1

Hans-Jürgen Hansen*

Otto Billeter or How the Oldest [3,3]-Sigmatropic Rearrangement Went to Neuchâtel

Abstract. A historical study on the early chemistry of organic isothiocyanates (mustard oil) and thiocyanates (rhodanides) is presented. The isomeric structures of these compounds were settled by the famous investigations of *August Wilhelm Hofmann* published in 1868. Another highlight in this early phase of structural chemistry was the discovery by *Otto Billeter* and independently by *Gustav Gerlich* that allyl thiocyanate rearranges thermally into mustard oil (allyl isothiocyanate). This rearrangement can be regarded as the oldest [3,3]-sigmatropic process realized nearly 40 years before *Ludwig Claisen* started his well-known investigation on the thermal rearrangement of allyl phenyl ethers. The further development of the chemistry of thiocyanates and isothiocyanates will be discussed in the second part of this study.

Das Beste was wir von der Geschichte haben ist der Enthusiasmus den sie erregt.

Johann Wolfgang Goethe, Wilhelm Meisters Wanderjahre, 1829

Inszenesetzung

Beschäftigt man sich mit sigmatropen Umlagerungen und wendet sich dabei gar ihrer Königsdisziplin, den [3,3]-sigmatropen Umlagerungen zu, so wird man alsbald mit zwei ausserordentlichen Chemikern vertraut gemacht, deren Namen untrennbar mit [3,3]-sigmatropen Umlagerungen verknüpft sind, nämlich *Ludwig Claisen* [1] und *Arthur C. Cope* [2]; ersterer im wesentlichen ein Kind des 19. Jahrhunderts, letzterer des unserigen. Das Fundament aller [3,3]-sigmatropen Reaktionen, auf dem *Roald Hoffmann* und *Robert*

Burns Woodward ihr Theoriegebäude sigmatroper und allgemein pericyclischer Reaktionen vor mehr als 30 Jahren errichteten [3], bildet ohne Zweifel die *Claisen-Umlagerung*. Die gut 30 Jahre später aufgefundene *Cope-Umlagerung* festigte, verbreiterte und vertiefte es. Will man also dem Urgestein sigmatroper Umlagerungen nachspüren, muss man sich mit dem 'alten Claisen' und seinen ersten Arbeiten zur thermischen Umlagerung von Allylenol- und Allylphenylethern beschäftigen, die er in seinem Privatlaboratorium in Bad Godesberg ausführte (*Anm. 1*) und über die er sich 1912 in einer Art vorläufigen Form in den *Berichten* und dann, ein Jahr später, zusammen mit *O. Eisleb*, in umfassender Weise in den *Annalen* ausliess [4][5]. Während die erste Arbeit noch kursorisch die thermische Umlagerung von *O-Allyl-* in *C-Allyl-acetessigester* sowie die des *O-Allyl-* in das *C-Allyl*derivat des Oxymethylenamphers behandelt, dann aber auf die neuartige thermische Umla-

gerung von Allylphenylethern in *o-Allylphenole* eingeht (*Anm. 2*), ist die zweite umfangreiche Arbeit ganz und gar dem chemischen Ausloten letzterer gewidmet. Allerdings finden sich im Einleitungsteil zur zweiten Arbeit die folgenden, hier wörtlich wiedergegebenen Betrachtungen [5]: 'Da bei den Phenolalkyläthern mit gesättigten Alkylen (Methyl, Äthyl usw.) solche Umlagerungen nicht zu erzielen sind, nimmt das *Allyl* hinsichtlich der Leichtigkeit, mit der es vom Sauerstoff an den Kohlenstoff wandert, eine Ausnahmestellung ein, wie sie übrigens auch in dem Verhalten der den Phenoläthern analog konstituierten *O-Allyl*derivate der 1,3-Ketonsäureester, 1,3-Diketone und Oxymethylenketone zutage tritt. Denn auch diese gehen beim Destillieren glatt in die isomeren *C-Allyl*derivate über, während die entsprechenden *O-Methyl-* und *O-Äthyl*derivate in der Hitze durchaus beständig sind.²⁾' Die von *Claisen* und *Eisleb* angeführte Fussnote ist sehr interes-

*Korrespondenz: Prof. Dr. H.-J. Hansen
OCI Organisch-chemisches Institut der Universität
Winterthurerstrasse 190
CH-8057 Zürich
Tel.: +41 1 635 42 31
Fax: +41 1 635 68 12
E-Mail: hjhansen@oci.unizh.ch

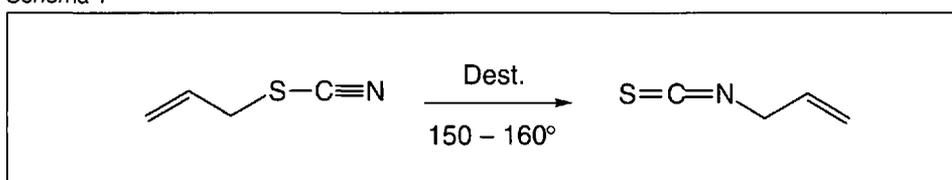
sant, denn sie lautet im Originaltext: 'Einen Hinweis auf die grössere Beweglichkeit des Allyls im Vergleich zu gewöhnlichen Alkylen hätte man schon in dem Verhalten des Allylrhodanids finden können, das sich bekanntlich bei blosser Destillieren in das zugehörige Senföl umlagert, während die sonstigen aliphatischen Rhodanide dies erst beim Überhitzen tun.' Offenbar sprechen *Claisen* und *Eisleb* hier allgemeines chemisches Wissen ihrer Zeit an, denn sie verzichten auf entsprechende Literaturzitate. In der Tat, zwei Forscher hatten, unabhängig voneinander, schon knapp 40 Jahre zuvor, über die beim Destillieren unter Normaldruck eintretende thermische Umlagerung von Allylsulfo-

cyanid [7] bzw. Allylrhodanür [8], also Allylthiocyanat nach unserer Anschauung, das beide erstmals hergestellt hatten, in das schon damals gut untersuchte Allylsenföl (Allylisothiocyanat) berichtet (*Schema 1*). Der eine, der im Zürcher Universitätslaboratorium einen neuen Syntheseweg für Thiocyanate entwickelt hatte und über den noch zu berichten sein wird, war *Otto Billeter*, der seine Arbeit an die *Berichte* geschickt hatte, und der andere, der im chemisch-physikalischen Laboratorium der Universität Leipzig durch systematische Variation der bekannten Umsetzung von Allylhalogeniden mit Kaliumrhodanid Allylthiocyanat erhalten hatte, war *Gustav Gerlich* (*Anm. 3*). Letzterer

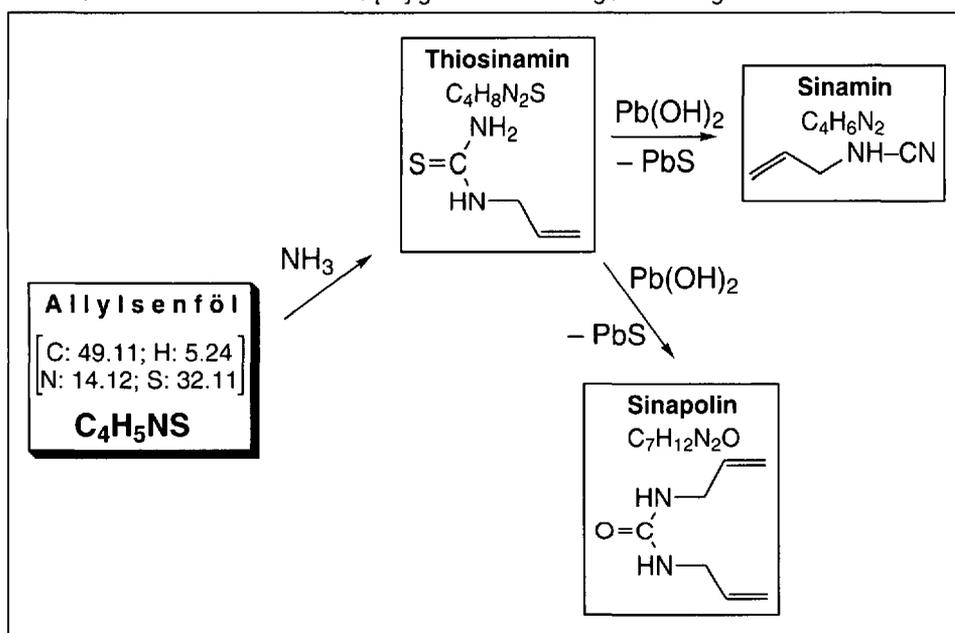
hatte seine Arbeit sechs Wochen nach *Billeter* bei den *Annalen* zur Veröffentlichung eingereicht (*Anm. 4*).

Damit hatte die erste, chemisch und analytisch eindeutig charakterisierte [3,3]-sigmatrope Umlagerung die Bühne betreten, wenngleich ihre Rolle von den Autoren noch nicht voll erfasst werden konnte. Im folgenden soll auf den einen der Autoren, der wirksam die *Schweizerische Chemische Gesellschaft* und ihr Publikationsorgan *Helvetica Chimica Acta* mit aus der Taufe gehoben hat, näher eingegangen (*Anm. 5*) sowie Vor- und Nachgeschichte der Allylthiocyanate und -isothiocyanate untersucht werden.

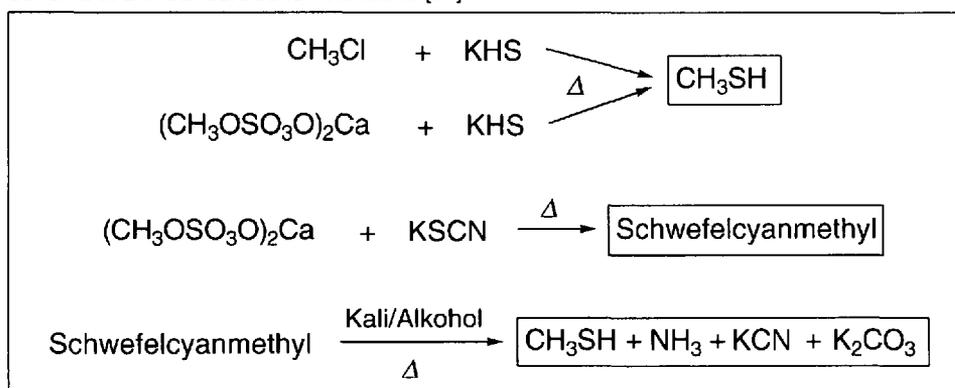
Schema 1



Schema 2. Die Will'schen Versuche [33] gemäss der heutigen Deutung



Schema 3. Die Cahours'schen Versuche [37]



Otto Billeter – erste Fühlungnahme

Als vorletztes von acht Kindern des Ehepaares *Johann-Gaspard* und *Marie Billeter-Mezger* wurde er am 16. November 1851 in Feuerthalen am Rhein, Kanton Zürich, Schaffhausen gegenüberliegend, geboren. Der Vater entstammte einer alten Männedorfer Familie im Kanton Zürich. Die Mutter war die Tochter eines bekannten Schaffhauser Ratscherrn. Der Vater betrieb eine kleine chemischen Fabrik, die sein Vater, *Jacob Billeter*, gegründet hatte. Durch trockene Destillation von Holz wurde Holzkohle und aus dem dabei anfallenden Holzessig Eisen(II)-sulfat (pyrolignite de fer) gewonnen, Produkte, die nach Basel verkauft wurden. Schon 1854 zog der Vater mit seiner Familie nach Österreich, um dort eine neue Fabrik zu errichten. Allerdings kehrte die Familie schon 1859 aufgrund der schlechten Geschäftssituation in die Schweiz zurück. Bereits die Kindheit von *Otto Billeter* war also von der Chemie, die ihn im Hause seiner Eltern umgab, mitbestimmt. Demnach ist es nicht verwunderlich, dass er sich nach dem Besuch des Literargymnasiums in Schaffhausen, das ihm eine prägende klassische und literarische Bildung vermittelte, für ein Chemiestudium am noch jungen Polytechnikum in Zürich entschied (*Anm. 6*).

Sein Studium, das durch *Emil Kopp* (*Anm. 7*) und *Johannes Wislicenus* (*Anm. 8*) beeinflusst wurde, fiel in die Zeit von 1868 bis 1872. Danach verbrachte er ein Jahr im Sinne eines Industriepraktikums in der Anilinfarben-Fabrik *K. Oehler* in Offenbach a/M. (*Anm. 9*), um im Anschluss daran auf die Stelle eines Ersten Assistenten am Universitätslaboratorium nach Zürich zurückzukehren und seine Arbeiten zur Dissertation bei *Wilhelm Weith* in Angriff zu nehmen (*Anm. 10*). Dass *Billeter* sich für ein Inauguralthema

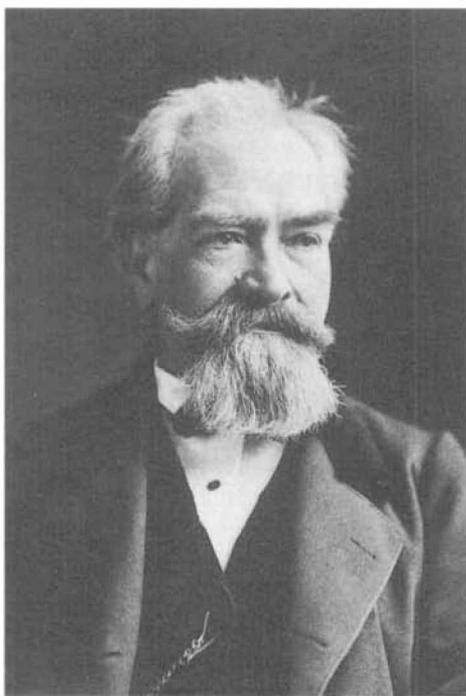


Abb. 1. Emil Kopp 1817–1875 (aus [16c])



Abb. 2. Johannes Wislicenus 1835–1902 (aus [16b])



Abb. 3. Wilhelm Weith 1846–1881 (aus [21])

von Weith und nicht von Merz entschied, hatte sicher wenig mit dem offerierten Thema zu tun, denn die chemischen Interessen der beiden Freunde waren ähnlich, schliesslich hatten Merz und Weith bis dato schon 18 gemeinsame Veröffentlichungen, die bis zum Tod Weiths auf 34 ansteigen sollten, herausgebracht (Anm. 11). Vielmehr ist davon auszugehen, dass es die gesellschaftliche Akzeptanz und Stellung Weiths in Zürich und seine weit über die Chemie hinausreichenden Interessensgebiete waren, die den nur um 5 Jahre jüngeren Billeter anzogen. Ausschlaggebend gewesen sein mag auch, dass gleichzeitig mit ihm ein zweiter Chemiker, der um zwei Jahre jüngere Alexis Landolt, bei Weith eine Dissertation über Senföle begann [24]. Billeter und Landolt wurden beide 1875 promoviert. Das Jahr 1875 war ein herausragendes Jahr für die Chemie in Zürich, denn in diesem Jahr, in dem Weith Dekan der Philosophischen Fakultät II war, entfielen von 23 Promotionen an der Fakultät allein 16 auf Chemiker. Darunter befanden sich solche, die später grosse Bedeutung erlangen sollten wie Otto Nikolaus Witt, Robert Gnehm, Emil Noelting und Adolf Boehringer (Anm. 12).

Die Arbeiten von Billeter mussten bei Weith und seinen Zürcher Kollegen, darunter auch der als Nachfolger von Wislicenus vom Stuttgarter Polytechnikum nach Zürich gekommene Victor Meyer [22], sofort grosse Anerkennung gefunden haben, denn seine Dissertation und die von Gnehm 'Über Derivate des Diphenyl-

amins' wurden als einzige noch im selben Jahr ungekürzt in der *Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich* veröffentlicht [28], was in der Regel mit einem Vortrag vor der Gesellschaft verknüpft war. Darüber hinaus hatte Billeter einen ersten Teil seiner Dissertation, der die Herstellung des noch unbekanntes 'Rhodanphenyl' beschrieb, schon 1874 ohne Weith als Mitautor in den *Berichten* mitteilen können (siehe später). Das Gleiche galt für den schon besprochenen zweiten Teil seiner Dissertation [7]. Schliesslich setzte sich Victor Meyer dafür ein, dass Billeter schon zum Sommersemester 1875 als Professor für Chemie an die Akademie und das Gymnasium in Neuenburg berufen wurde (Anm. 13). Billeter ersetzte hier *Fédéric Sacc* (1819–1890), der die Akademie in Neuenburg zur gleichen Zeit entnervt und zermürbt ob der ständigen finanziellen Unterversorgung der Chemie-sektion verlassen hatte, um sich in Südamerika als verantwortlicher Chemiker der Ausbeutung der staatlichen bolivianischen Minen zu widmen (Anm. 14). Während der folgenden 52 Jahre sollte Billeter die akademische Ausbildung und Forschung in Chemie, dabei während vieler Jahre auch in der Verantwortung eines Kantonschemikers stehend, in Neuenburg in den Händen halten. Doch davon später mehr. Wenden wir uns erst einmal wieder der wissenschaftlichen Seite der Chemie zu und untersuchen wie es zur – fast folgerichtigen – Auffindung der ältesten [3,3]-sigmatropen Umlagerung im Universitätslaboratorium in Zürich kam.

Im Vorfeld

Dank des Vorkommens in den ätherischen Ölen verschiedener Pflanzenfamilien ist das Allylsenföl schon seit 1819 bekannt gewesen (Anm. 15). Aber erst die Untersuchungen von *Heinrich Will* ergeben eine erste strukturelle Charakterisierung [33]. Aus dem Verhalten von Allylsenföl gegenüber Ammoniak (Bildung von 'Thiosinamin'), der Bildung von 'Sinamin' aus dem 'Thiosinamin', der Entstehung von 'Sinapolin', bei der Behandlung von Allylsenföl mit Metalloxiden sowie dem Auftreten von 'Sulfosinapinsäure' bei der Einwirkung von 'Kalihydrat' schliesst *Will* auf eine Analogie des Senföls zum 'Schwefelcyan' (Rhodan), erkennt also eine Verbindung des Atomkomplexes CNS mit dem Radikal Allyl, was ihn, unterstützt von Untersuchungsergebnissen von *Theodor Wertheim* [36], zur Formulierung des Senföls als Allylsulfocyanür führt (Schema 2). Gewisse Zweifel tauchten auf, als es *August Cahours* gelungen war [37], auf einfache Weise 'Schwefelcyanmethyl und -äthyl' zu gewinnen und erstere Verbindung beim Erwärmen mit Kali in Methylmercaptan, Ammoniak, Kaliumcyanid und Kaliumcarbonat zerfiel (Schema 3). Methylmercaptan hatte er dabei auf zwei unabhängigen Wegen erhalten. Allerdings liessen sich auch die *Cahours*'schen Versuche anzweifeln, denn er beschrieb, dass sein Schwefelcyanäthyl keine Reaktion mit conc. Salpetersäure eingehen würde, während *Sheridan Muspratt*, der seine Untersuchungen auf Vorschlag *Liebig's*

unternommen hatte, fand, dass dabei glatt 'Äthylunterschwefelsäure' (Ethansulfonsäure), die er über ihr Barytsalz charakterisierte, gebildet wurde [38]. Versuche mit dem Schwefelcyanmethyl lieferten das entsprechende Barytsalz der Methylreihe (Schema 4). Vorher war das Barytsalz der 'Sulfäthylschwefelsäure' schon von Löwig und Weidmann durch Oxidation von Äthylmercaptan mit 'ziemlich starker Salpetersäure' erhalten worden [39].

Einige Jahre später gelang es Nikolaj Zinin in St. Petersburg [40] und Marcelin Berthelot und de Luca in Paris [41] die 'künstliche Bildung von ätherischem Senföl' zu erreichen, indem 'Jodpropylenyl', das Berthelot und de Luca erstmals aus

Glycerin und Jodphosphor hergestellt hatten [42a], und Schwefelcyankalium in der Hitze zur Reaktion gebracht wurden (Schema 5). Allerdings hatte John W. Reynolds bei seinen Arbeiten über das Propylen über diese Reaktionsmöglichkeit 'in der Allylreihe' schon spekuliert [42b]. In beiden Fällen diente neben dem Siedepunkt und dem charakteristischen stechenden Geruch die Reaktion mit Ammoniak zum Thiosinamin als Bestätigung der Bildung des Senföls. Dieses gehört damit zu den ersten Stoffen aus der Natur, deren Totalsynthese glückte.

Viele Einzelbeobachtungen lagen also Mitte der 50er Jahre des letzten Jahrhunderts vor, die sich aber noch nicht auf

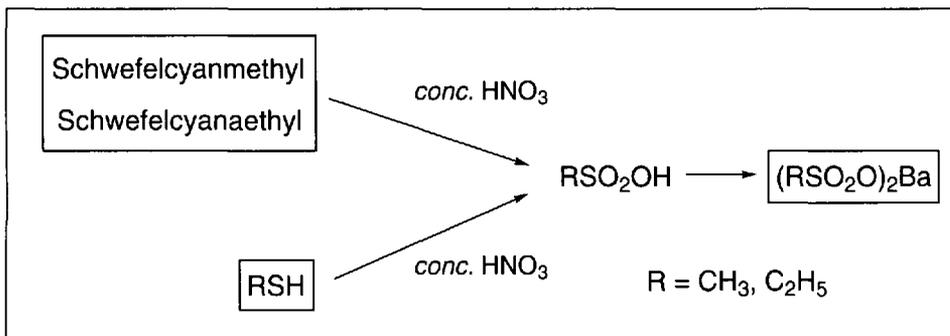
einen chemischen Nenner bringen liessen. Will hatte inzwischen mit W. Körner mehrere Zentner Senfsamen (!) verarbeitet, um den Vorläuferprodukten des Senföls im Samen auf die Spur zu kommen [43]. Sie konnten eine Reihe früherer Arbeiten anderer Forscher bestätigen, dass, ähnlich wie beim Bittermandelöl, ein Glucosid mit im Spiele war, aus dem das Senföl durch einen Emulsin-artigen Körper freigesetzt wurde. Durch eine Vielzahl von Experimenten gelingt es ihnen, die Bildung von 'Cyanallyl' und die Anwesenheit von 'Rechtstraubenzucker' zu beweisen (Schema 6).

Das mehrfach nachgewiesene und unterschiedliche Verhalten von Schwefelcyanäthyl und Senföl, veranlasste Will und Körner von einer 'eigenthümlichen Beweglichkeit der Elemente der Senfölguppe' im Sinne einer 'Metamorphose' zu sprechen. Diese Ansicht wurde von C. Oeser in seiner Arbeit 'Zur Metamorphose des Senföls', die er auf Veranlassung Wills vorgenommen hatte, bekräftigt [44]. Er zeigte, dass Senföl unter dem 'Einfluss von Wasserstoff im Entstehungsmoment' in Allylamin übergeführt wird. Damit hatte sich der Kreis gewissermassen geschlossen, denn diese Base war schon früher auf anderem Wege erhalten worden und glich anderen Alkylaminen, wohingegen Schwefelcyanmethyl mit Alkalien zum Methylmercaptan abgebaut wurde.

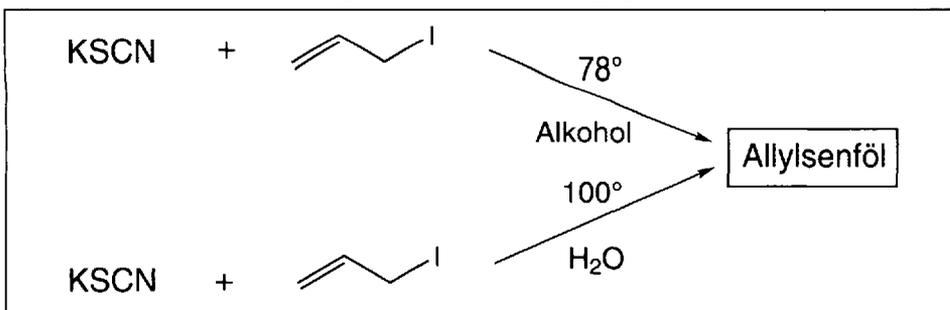
Licht in alle vorliegenden Befunde brachten dann die von August Wilhelm Hofmann im ersten Jahrgang der Berichte 1868 veröffentlichten Arbeiten 'Über die dem Senföl entsprechenden Isomeren der Schwefelcyanwasserstoffäther' (Anm. 16) [45]. Der Durchbruch gelang Hofmann dadurch, dass er Verfahren aufgefunden hatte, die ihm Äthylsenföl lieferten, das sich als isomer zum bekannten Schwefelcyanäthyl erwies (Schema 7).

Äthylamin liess sich mit Schwefelkohlenstoff zum Äthylaminsalz der Äthylsulfocarbaminsäure umsetzen, das beim Erwärmen in 'geschwefelten' Diäthylharnstoff überging. Letzterer, gelinde erwärmt mit wasserfreier Phosphorsäure, ergab Äthylsenföl, das sich in allen seinen Eigenschaften deutlich vom isomeren Sulfocyanäthyl unterschied. Es bildete Thioharnstoffe mit Ammoniak, Äthylamin oder Anilin, Reaktionen die sein Isomeres nicht einging. Wasserstoff in *condicione nascenti* bildete aus Äthylsenföl wieder Äthylamin, während sein Isomeres Äthylmercaptan ergab. Die Einwirkung von überhitztem Wasser auf Äthylsenföl ergab wiederum Äthylamin zusammen mit Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, während sein Isomeres nur schwer vom Was-

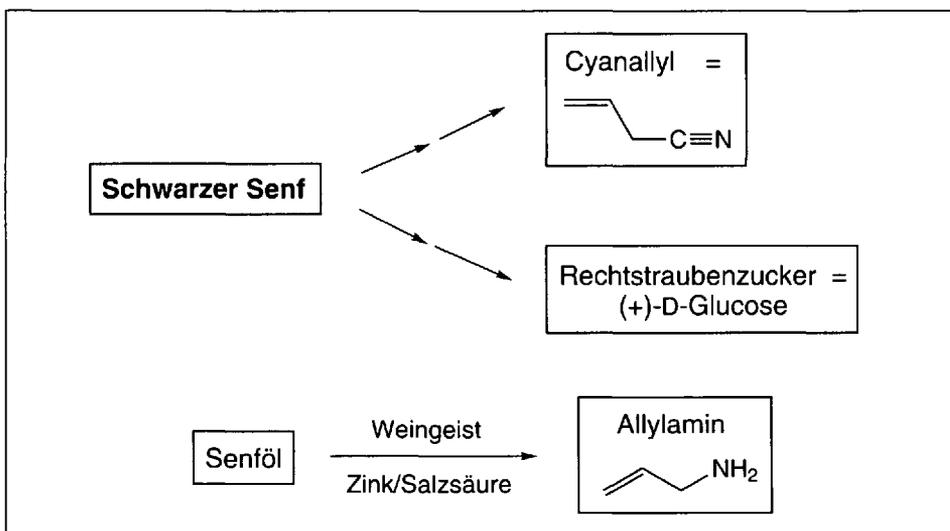
Schema 4. Die Muspratt'schen Versuche [38]



Schema 5. 'Künstliche Gewinnung' von Senföl nach Zinin [40] und Berthelot und de Luca [41]



Schema 6. Weitere Experimente von Will und Körner [43] zur Bildung des Senföls



ser allein bei 200° angegriffen wurde, in Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure aber 'in letzter Instanz' Äthylmercaptan, Ammoniak, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff ergab. Auf die entsprechenden Methylverbindungen bezogen, kommt er dann zu der folgenden Schlussfolgerung: 'Die relative Lagerung der Atome in den Molekülen der isomeren Verbindungen würde sich also in folgenden Diagrammen spiegeln':

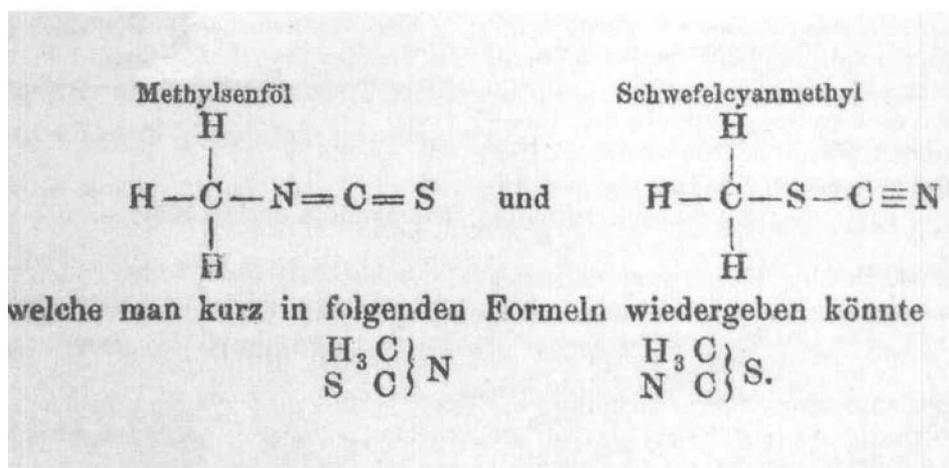
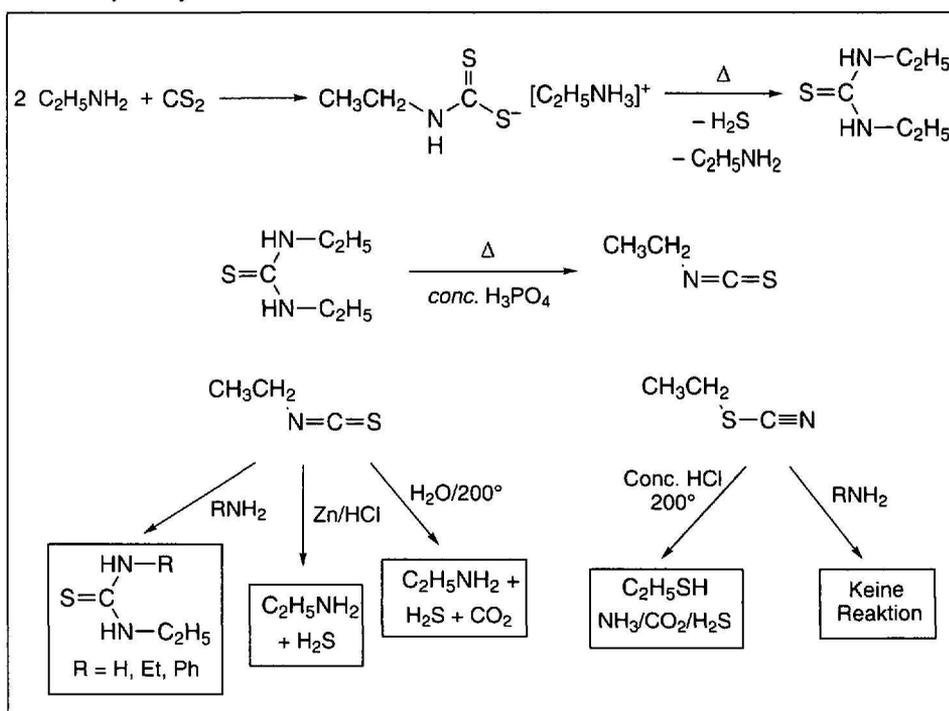


Abb.4. Originalstrukturbild von Methylisothiocyanat und Methylthiocyanat aus Hofmanns Arbeiten [45]

Während das Diagrammbild der relativen Lagerung der Atome in beiden Verbindungen vollkommen unserer heutigen Anschauung entspricht, weckt die Darstellung in gemischten Typen nur noch unser historisches Interesse.

Dies war also der Stand der Dinge, als Weith in Zürich, gut fünf Jahre später, Billeter und Landolt veranlasste, sich erneut mit der Synthese von Isothiocyanaten und Thiocyanaten zu beschäftigen.

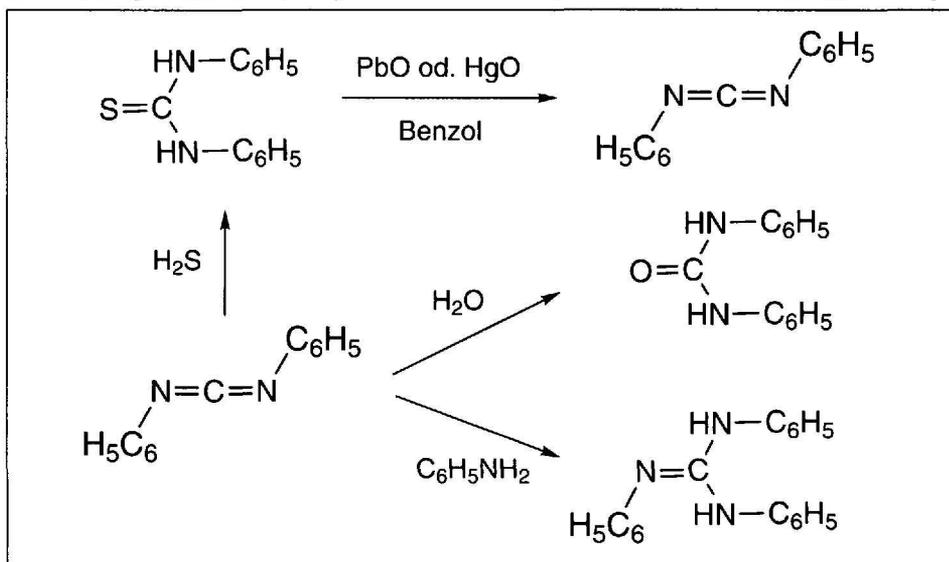
Schema 7. Bildung von Äthylsenföl nach Hofmann [45] und seine Reaktionen im Vergleich zum Schwefelcyanäthyl



Das Umfeld

Merz und Weith hatten sich schon 1868 mit der Entschwefelung von Thioharnstoffen mit Metalloxiden beschäftigt [46]. Genauere Untersuchungen der Reaktionen von Weith am Diphenylsulfoharnstoff in benzolischer Lösung ergaben, dass mit Quecksilberoxyd oder Bleioxyd Diphenylcyanamid (Diphenylcarbodiimid) gebildet wurde [47]. Die Struktur dieses ersten Carbodiimids konnte Weith durch Reaktion mit Wasser zum Diphenylharnstoff, mit Anilin zum Triphenylguanidin und mit Schwefelwasserstoff wieder zum Diphenylthioharnstoff (Schema 8) belegen. Versuche, das isomere 'echte' Diphenylcyanamid durch Reaktion von Diphenylamin mit Chlorcyan zu gewinnen, verliefen komplex, da in Benzollösung keine Reaktion eintrat, geschmolzenes Diphenylamin von Chlorcyan auf dem Wasserbad aber 'energisch' angegriffen wurde [48]. Aus dem Reaktionsgemisch liess sich ein Tetraphenylguanidin isolieren und eindeutig charakterisieren. Seine Struktur als symmetrisch substituiertes Guanidin konnte Weith dann eindeutig belegen. Mit Kaliumhydrat bei 200° entwickelte sich lebhaft Ammoniak, und Diphenylamin war neben Kohlensäure am Ende das einzige Produkt, das erhalten wurde (Schema 9).

Schema 8. Synthese von Diphenylcarbodiimid als erster Vertreter seiner Klasse nach Weith [47]



Entschwefelungsreaktionen führte Weith auch mit Senfölen aus, wobei ihn auch die umgekehrte Reaktion, d.h., die Umsetzung von 'Cyanüre' (Isonitrile) mit Schwefel interessierte [49]. Tatsächlich erhielt er Diphenylthioharnstoff durch Einwirkung von Cyanphenyl 'im Entstehungszustand' auf Schwefel (Schema 10). Ent-

schwefelungsversuche von Phenylsenföl mit Cu-Pulver bei 200° verliefen erfolgreich. Allerdings wurde nicht Cyanphenyl, sondern Benzonitril erhalten. Durch Erhitzen von reinem Cyanphenyl, also Phenylisocyanid, auf 200–220° konnte er zeigen, dass dieser Körper sich thermisch glatt in Benzonitril umlagert. Damit war im *Weith*'schen Laboratorium in Zürich eine wichtige molekulare Umlagerung entdeckt worden, die *Armand Gauthier* in der 'Reihe der fetten Säuren' zwar wahrscheinlich gemacht, aber nicht bewiesen hatte [50]. Sie ergab auch erstmals die Möglichkeit, von der Anilin- in die Benzoesäure-Reihe zu wechseln, was *Weith* noch mit einer Reihe weiterer Beispiele belegte.

Dies war etwa die Situation als *Billeter*, *Landolt* und *Schröder* ihre Inauguraldissertationen bei *Weith* in Angriff nahmen.

Thiocyanate und Isothiocyanate

Billeter fiel dabei die Aufgabe zu, das zum Phenylsenföl, das nach *Hofmann*'s Arbeiten aus Anilin und Schwefelkohlenstoff leicht zugänglich geworden war – auch bei diesem Verfahren hatte die Zürcher Gruppe noch deutliche Verbesserungen angebracht – isomere und noch unbekannte Phenylsulfocyanid zu synthetisieren (*Anm. 17*).

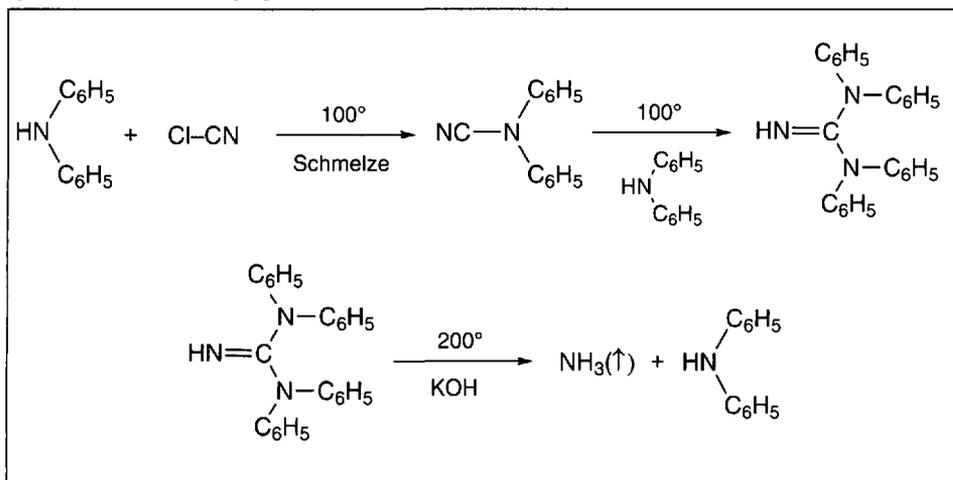
Auf Vorschlag *Weiths* untersuchte *Billeter* die Reaktion von Diazobenzolsulfat mit Rhodanwasserstoffsäure, in der Hoffnung, dadurch den Rhodanrest an den Benzolkern zu binden, denn es war durch die *Griess*'schen Arbeiten bekannt, dass Wasser bei gleicher Reaktion Phenol und Jodwasserstoffsäure Jodbenzol bildeten.

Die Verwendung von Kaliumrhodanid vereinfachte die Reaktion, und es wurde nach der Stickstoffentwicklung ein 'schweres Öl' erhalten, aus dem sich durch mehrfache fraktionierte Destillation kleine Mengen an weitgehend reinem Phenylrhodanid erhalten liessen [12][51]. Die Ausbeute war aber gesamthaft gesehen unbefriedigend (*Schema 11*).

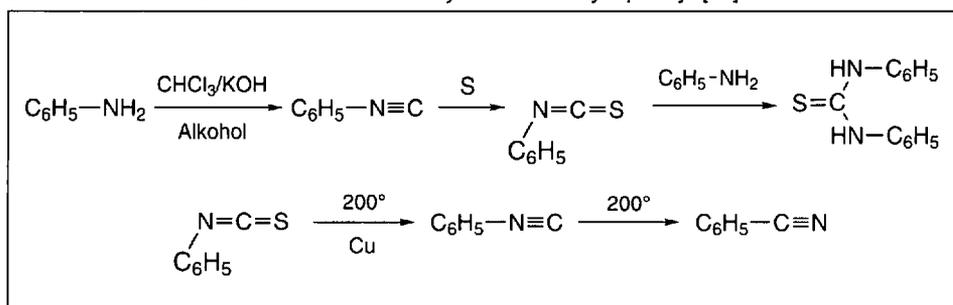
Wesentlich bessere Resultate erzielte er bei Bindungsknüpfung zum Schwefel. Die Reaktion des Bleisalzes von Phenylmercaptan, suspendiert in Alkohol, mit gasförmig eingeleitetem Chlorcyan verlief reibungslos (*Schema 11*). Es bildete sich Bleichlorid und das gewünschte Phenylrhodanid, welches so erstmals in grösserer Menge zugänglich wurde (*Anm. 18*). Reaktionen der neuen Verbindung mit Salzsäure (zu Phenylmercaptan, CO₂ und NH₃) und Kaliumhydrogensulfid (zu Phenylmercaptan und Kaliumrhodamid) belegten eindeutig seine isomere Struktur zum Phenylisothiocyanat.

Nach gleichem Synthesemuster gelang *Billeter* auch die Herstellung von β-Naphthylrhodanid. Die Frage war nun, ob sich das Mercaptid/Chlorcyanverfahren auch auf Verbindungen der 'Fettreihe' übertragen liesse. Diese Frage war besonders reizvoll in bezug auf die Synthese des zum Allylsenföl isomeren, aber noch unbekanntem Allylrhodanids. 'Allylsulfhydrat' war durch *Cahours* und *Hofmann* [53] erstmals hergestellt worden. Aus ihm liess sich ohne Schwierigkeiten das unbeständige Bleisalz mit Bleiacetat in Alkohol erhalten. Seine Umsetzung in Äther mit Chlorcyan ergab in der Tat 'ein schwach gelblich gefärbtes Öl von eigenthümlichem, intensivem, jedoch nicht unangenehmem Geruch, welcher nicht entfernt an Senföl erinnert'. Es musste sich also um Rhodanallyl handeln, was durch seine Indifferenz gegenüber Ammoniak und Anilin noch bestätigt wurde. Gross war allerdings das Erstaunen *Billeters*, als beim Versuch, das Rhodanallyl unter Normaldruck zu destillieren, nach einem kurzen, bei 82° siedenden Vorlauf, die Temperatur rasch auf 150° stieg und das Destillat 'den intensiven, die Augen zu Tränen reizenden Geruch des Allylsenföls' aufwies. Die Reaktion des Destillats mit Ammoniak und mit Anilin zu den entsprechenden Thioharnstoffen, liess keinen Zweifel dar-

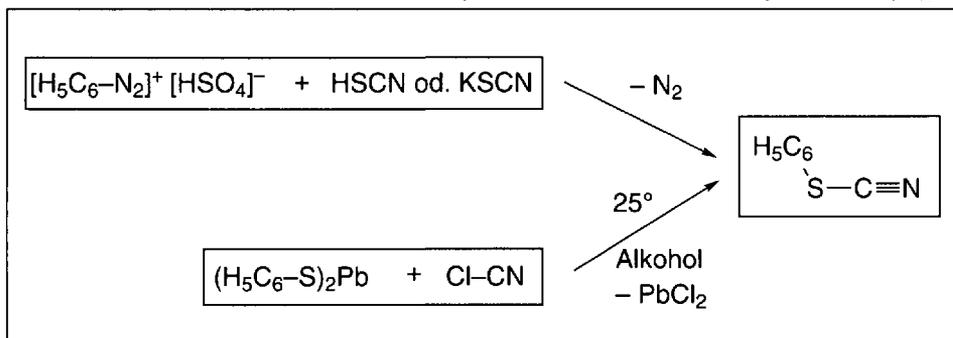
Schema 9. Reaktionen von intermediär aus Diphenylamin und Chlorcyan gebildetem Diphenylcyanamid nach *Weith* [48]



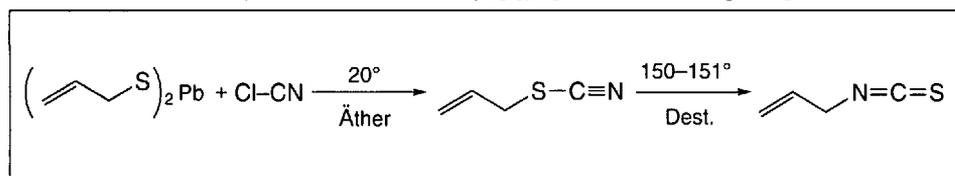
Schema 10. *Weith*'sche Versuche mit Phenylsenföl und Cyanphenyl [50]



Schema 11. *Billeter*'s Versuche zur Herstellung des noch unbekanntem Phenylrhodanids [12][51]



Schema 12. Billeter's Synthese von Rhodanallyl [7][12] und seine Umlagerung in Senföl



an, dass sich bei der Destillation Senföl gebildet hatte (Schema 12).

Wie war es Gerlich in Leipzig ergangen? Er wollte auf Vorschlag Salomons eine grössere Menge Senföl aus Jodallyl und Rhodankalium bereiten und hatte bemerkt, dass neben dem 'spezifisch schwereren' Liquidum des Senföls, noch ein leichtes, auf dem Wasser schwimmendes Liquidum von 'eigenthümlich ätherischem Geruch' entstanden war. Eine genaue Überprüfung ergab, dass sein Jodallyl, aus Glycerin und Jodphosphor bereitet, als Nebenprodukt der Jodallyl-Reaktion noch Pseudopropyljodür (Isopropyljodid) enthielt, das sich destillativ nur schwer abtrennen liess. Dieses hatte mit Rhodankalium Pseudopropylrhodanür gebildet und trat deshalb zusammen mit dem Senföl auf. Damit lag aber die Frage auf der Hand, warum nicht auch Allylrhodanür gebildet werden sollte. Jod- und Bromallyl wurden deshalb rein aus Allylalkohol hergestellt. Gerlich liess nun beide Halogenverbindungen auf Rhodankalium in alkoholischer Lösung in der Kälte einwirken und fand, dass dabei in beiden Fällen eine Flüssigkeit erhalten wurde, die 'den Geruch des Bromallyls verloren und einen anderen eigenthümlichen angenommen' hatte, 'der mit dem stechenden Senfölggeruch keine Ähnlichkeit besass, dagegen sehr wohl an den einer Rhodanverbindung erinnerte'. Versetzte er hingegen eine kochende alkoholische Rhodankalium-Lösung mit Jodallyl, 'so trat sofort der stechende Senfölggeruch auf'. Die so wahrscheinlich gemachte thermische Umwandlung von Allylrhodanür in Allylsenföl wurde mit reinem Material nachvollzogen. Wörtlich heisst es: 'Erhitzt man das Rhodanallyl am Rückflusskühler, so sinkt der anfängliche Siedepunkt von 161° allmählig bei immer intensiver hervortretendem Senfölggeruch auf 148 bis 149° herab. Die Umwandlung ist dann vollendet, ein weiteres Sinken des Quecksilbers findet nicht statt.'

Diese von Billeter und Gerlich auf ganz unabhängigen Wegen entdeckte thermische Umlagerung von Allylthiocyanat in Allylisothiocyanat veranlasste Hofmann einige Jahre später, das thermische Verhalten von Methylthiocyanat zu untersuchen [54]. Bis 150–160° beobachtet er

keine Veränderung der Verbindung. Beim Erhitzen auf 180–185° findet er dann aber nach 5–6 Stunden am 'charakteristischen, heftigen Geruch (derselben) und an der thänenreizenden Wirkung des Dampfes, dass sich ein Teil des Methylsulfocyanats in Methylsenföl umgewandelt hat'.

Die Chemie der Thiocyanate und Isothiocyanate barg aber noch mehr Geheimnisse, die aufzuklären späteren Forschern überlassen blieb und über die noch zu berichten sein wird.

Meinen namhaften Dank an alle, die mir bei der Fertigstellung dieser Studie geholfen haben, werde ich am Ende des 2. Teils abstatten. Ich möchte mich aber jetzt schon bei allen, die ich mehr oder weniger stark in Anspruch genommen habe, bedanken.

Anmerkungen

Anm. 1. Claisen war 1890 zum ordentlichen Professor für organische Chemie am Polytechnikum in Aachen (gegr. 1870) ernannt worden, folgte aber 1897 einem Ruf an die traditionsreiche Kieler Universität (gegr. 1665). Im Jahr 1904 wechselte er als ordentlicher Honorarprofessor und Mitarbeiter Emil Fischers an die Universität Berlin und wurde 1907 emeritiert. Danach setzte er seine Forschungen in seinem Privatlaboratorium in Bad Godesberg fort [1].

Anm. 2. Die erste Arbeit Claisens ist auch der Analyse von Resultaten von S. Scichilone gewidmet, die dieser 1882 unter dem Titel 'Gli acidi allilossibenzoici' in der *Gazetta* veröffentlicht hatte [6]. Scharfsichtig weist er nach, dass Scichilone durch Reaktion von Salicylsäuremethylester mit Allyliodid in alkoholischer Lösung zwar *O*-Allylsalicylsäuremethylester erhalten haben musste, diesen aber durch mehrfache fraktionierte Destillation bei 245° in *C*-Allylsalicylsäuremethylester umgelagert hatte. Bei der nachfolgenden alkalischen Verseifung, die nach Scichilones Vorstellung zur *O*-Allylsalicylsäure führen musste, unterlief dem italienischen Forscher ungewollt ein weiteres Missgeschick, indem durch zu langes Erhitzen in basischem Milieu (5 h) das entstandene *C*-Allylsalicylat sich basen-

katalysiert teilweise schon in *C*-Propenylsalicylat umgewandelt hatte. Das Kristallisat der freien Säure führt dann auch nach 'un grande numero di cristallizzazioni frazionate' nur zu einem Gemisch der beiden isomeren Säuren wie Claisen nachweist. Zwar hätte die violette Eisen(III)chlorid-Reaktion, die Scichilone bei seinem einheitlich bei 113° schmelzenden Produktgemisch beobachtet, diesen aufmerken lassen sollen, doch wurde zur Zeit von Scichilones Arbeit, wie Claisen in einer Fussnote seiner Arbeit festhält, 'auf die Eisenchlorid-Reaktion als Diagnosticum für Phenole und Enole noch nicht Wert gelegt, wie heutzutage' [4].

Anm. 3. Über den Autor ist wenig bekannt. Wie er in Reaktion auf Billeter's Arbeit in den *Berichten* mitteilt [8b], hatte er seine Untersuchung im chemisch-physikalischen Laboratorium Gustav Wiedemanns auf Anregung von Friedrich Salomon (1849–1898) unternommen. Ein direkter Zusammenhang mit den Arbeiten von Salomon, der zwar einmal Äthylrhodan für Untersuchungen an 'geschwefelten Urethanen' hergestellt hatte [9c], sich zu jener Zeit aber mit Reaktionen der Allophanensäure, Alloxansäure, Isocyanverbindungen und gemischten Xanthogensäureestern beschäftigte [9a] (später in Basel wandte er sich Abbaureaktionen der Stärke zu [9b]), ist allerdings nicht zu erkennen. Wiedemann (1826–1899) wurde nach seinem Physikstudium in Berlin und ersten Professuren an der Universität Basel (1854) und am Polytechnikum in Braunschweig (1863) auf den ersten Lehrstuhl für physikalische Chemie in Deutschland an der Universität Leipzig (1871) berufen [10]. Im Jahr 1887 wechselte er auf den frei gewordenen Lehrstuhl für Physik in Leipzig, während sein alter Lehrstuhl glanzvoll wiederbesetzt wurde mit Wilhelm Ostwald, der im selben Jahr vom Polytechnikum Riga nach Leipzig wechselte. Gerlich scheint nur eine weitere Arbeit im Laboratorium von Wiedemann auf Anregung von Dr. E. Drechsel, wie er schreibt, ausgeführt zu haben [11]. Sie behandelt ein grundsätzlich anderes Thema, nämlich die Reaktion von Benzoylchlorid mit Cyanamid und Natriumcyanamid. Im übrigen wurde Gerlich mit dieser Arbeit von der 'Hohen Philosophischen Facultät zu Jena' 1876 *in absentia* promoviert, ein Verfahren dem sich gut drei Jahrzehnte zuvor u.a. auch Karl Marx unterzogen hatte. Edmund Drechsel (1843–1897) hatte später ein Ordinariat für physiologische und pathologische Chemie und Pharmakologie an der Universität Bern inne.

Anm. 4. Man kann davon ausgehen, dass beide Arbeiten tatsächlich zur gleichen Zeit ausgeführt wurden, *Billeter*, der seine Arbeit am 18. März 1875 an *Wichelhaus*, dem Redakteur der *Berichte* geschickt hatte, wo sie am 8. April registriert wurde, hatte seine Untersuchungen 'Über Organische Sulfocyanverbindungen' bei *Wilhelm Weith* (siehe später) in Zürich im Laufe des Jahres 1873/74, grösstenteils aber im Wintersemester 1874/75 ausgeführt, wie er eingangs seiner Dissertation angibt [13]. *Gerlich*, der offenbar schon Ende April 1875 das Heft der *Berichte* mit *Billeters* Arbeit darin in den Händen hielt (in bezug auf unsere heutigen Publikationsfristen bleibt nur ein verwundertes *mutatis mutandis*), reagierte sofort und schickte eine Vorausmitteilung seiner wesentlichsten Ergebnisse noch am 28. April 1875 an *Wichelhaus*, der ihren Eingang am 3. Mai 1875 festschreibt. In diesem Kurzbericht bemerkt *Gerlich*, dass er 'Sulfocyanallyl' zu wiederholten Malen im Sommer 1874 ebenfalls, aber auf anderem Wege, dargestellt habe. Die volle Mitteilung *Gerlichs* 'Über Pseudopropyl- und Allylrhodanür' (Pseudopropyl = Isopropyl) wurde bei den *Annalen* am 25. Mai 1875 registriert.

Anm. 5. Alle wesentlichen Angaben zum Lebensweg *Billeters* entstammen dem Nachruf seines Schülers *Henri Rivier* [13]; bzgl. *Rivier* selbst, siehe [14]. Eine kurze Charakterisierung *Billeters* findet sich auch bei *Cherbuliez* [15].

Anm. 6. Die Etablierung des 'Polytechnikums' verlief nicht ohne heftige Auseinandersetzungen auf politischer, kultureller und wissenschaftlicher Ebene und wurde durch das Gründungsgesetz des Polytechnikums von 7. Februar 1854 geregelt [16]. Schon zum Wintersemester 1855 nahm es seinen Betrieb mit 71 eingeschriebenen Studierenden, davon 13 in Chemie und Pharmazie, auf. Der Abteilung IV, jener für Chemie, waren drei Hauptprofessuren zugeordnet worden. Die Professur für technische Chemie war für *Pompejus Alexander Bolley* (1812–1870), Schüler *Leopold Gmelins*, Rektor der Aarauer Gewerbeschule und Mitberater bei der Organisation des Polytechnikums, vorgesehen. Der Lehrstuhl für analytische, organische und anorganische Chemie wurde mit *Andreas Karl Städel* (1821–1871), Schüler *Friedrich Wöhlers*, im Sinne einer Zürcher Doppelprofessur besetzt, denn er war seit 1853 schon ordentlicher Professor für Chemie an der Universität Zürich als Nachfolger von *Carl Jacob Löwig* (vgl. hierzu auch [17]). Die dritte Professur blieb vorderhand offen.

Anm. 7. *Emil Kopp* wurde 1870 der Nachfolger *Bolleys*. Er war eine Autorität auf dem damals chemisch und technologisch rasch gewachsenen Gebiet der Farbenchemie. Er starb unerwartet 1875, übte sein Amt am Polytechnikum also nur fünf Jahre aus [18].

Anm. 8. *Johannes Wislicenus* [19], einer Familie entstammend, die viele Geistliche hervorgebracht hatte, konnte bereits auf ereignisreiche Jahre zurückblicken als er im Herbst 1859 im 'freien' Zürich eintraf. Schon am 7. Januar 1860 wurde er aufgrund seiner Abhandlung 'Über die Theorie der gemischten Typen' an der Universität promoviert. Nur fünf Wochen später (14. Februar 1860) habilitierte er sich an der Universität für reine, angewandte und physikalische Chemie und wiederum nur einen Monat darauf (12. März 1860) erhielt er auch die *venia docendi* für reine und angewandte Chemie am Polytechnikum. Im Jahre 1864 erfolgte die Ernennung zum Extraordinarius und 1867 zum Ordinarius an der Universität. Nachdem *Städel* 1870 in den Ruhestand getreten war, trat *Wislicenus* seine Nachfolge am Polytechnikum an, nahm allerdings schon 1872 einen Ruf an die Universität Würzburg als Nachfolger *Adolf Streckers* an.

Anm. 9. Wahrscheinlich war dieser Aufenthalt von *Kopp* angeregt worden, der vielseitige Beziehungen besass und kurz zuvor (1873) an der Weltausstellung in Wien als Abgeordneter der Schweiz und Präsident der schweizerischen Darbietungen teilgenommen hatte. Die Anilinfarbenfabrik von *Karl Oehler* konnte zu der Zeit, zu der *Billeter* sich dort aufhielt, schon auf eine grosse Tradition zurückblicken. Ursprünglich gemeinschaftlich von *Ernst C. Sell* und *C. Zimmer* als 'Teerdestillation und Asphalt-Fabrik' 1842 in Offenbach a/M. auf der Basis der Verarbeitung von Steinkohlenteer aus den Frankfurter Gaswerken gegründet, ging sie 1850 durch Verkauf an *K. Oehler* über, da *Sell* an einer schweren Krankheit litt, an der er 46jährig in seiner Heimatstadt Darmstadt 1854 starb. *Zimmer* hatte sich schon vorher von *Sell* getrennt und die Verarbeitung von Chinarinde zu einem blühenden Geschäft entwickelt (siehe [20a][20b]).

K. Oehler hatte ursprünglich Theologie studiert und war 1819 als Lehrer an die Kantonsschule Aarau gegangen. In Aarau verlobte er sich mit der Tochter eines Textilfabrikanten, auf dessen Wunsch er noch Chemie in Berlin und Paris studierte. In Paris teilte er sich ein Zimmer mit *Liebig*, der wie auch *Hofmann* ein guter

Freund der *Sell'schen* Familie war. Vermutlich war es auch *Liebig*, der den Erwerb der 'Fabrik chemischer Produkte von *E. C. Sell*' vermittelt hatte (siehe [20c]). Schon 1851 gelang die Herstellung der Pikrinsäure als ersten Teerfarbstoff. Um 1860 produzierte die *Oehler'sche* Fabrik Mauvein und Fuchsin. Auf der 2. Weltausstellung in London 1882 wurden die neuen Farbstoffe 'Bleu de Nuit' und 'Bleu de Lyon' preisgekrönt. Im Laufe des Jahres 1870 zog sich *K. Oehler* aus den Geschäften zurück, und seine beiden Söhne *Eduard* (geb. 1837 in Aarau) und *Carl* übernahmen die Leitung des Unternehmens, das ab 1879 dann nur noch von *Eduard* geführt wurde. Bis 1875 wurde das Sortiment der blauen Farbstoffe auf 12 Marken erweitert. Der erste Azofarbstoff wurde 1879 hergestellt. Der 68jährige *E. Oehler* verkaufte 1905 den Familienbetrieb an Griesheim-Elektron in Offenbach a/M., das selbst später in die Farbwerke Hoechst eingegliedert wurde (siehe auch [20d]). Damit verschwand auch das *Oehler'sche* Firmenemblem vom Markt, das ein Schweizer Kreuz auf einem Schild, ähnlich dem auf einem 5-Franken-Stück, aber eckig und nach unten spitz auslaufend sowie mit kleinen, nach aussen gerichteten Zacken am oberen Rand, darstellte, hinter dem eine Sonne mit Strahlenkranz zur Hälfte aufgegangen war.

In der *Sell'schen* Fabrik hatte *A. W. Hofmann* schon 1843 grössere Mengen Anilin aus Steinkohlenteer gewonnen. Doch lassen wir ihn selbst zu Worte kommen [20b]: 'Dr. Sell hatte bald, nachdem die Fabrik in Gang gebracht war, eine Flasche des von ihm dargestellten Steinkohlenteeröls an *Liebig* gesendet, der mich aufforderte – ich hatte damals meine ersten Verbrennungen ausgeführt – einige Versuche mit dieser Substanz anzustellen. Es gelang mir ohne Schwierigkeit, die von *Runge* in dem Steinkohlenteer signalisierten Basen *Kyanol* (= Anilin: Name aufgrund der Blaufärbung des Anilins in Gegenwart von Chlorkalk) und *Leukol* (= Chinolin: Name aufgrund des Ausbleibens einer Färbung in Gegenwart von Chlorkalk) in dem Oele nachzuweisen. Allein für eine eingehende Untersuchung der nur in kleiner Menge in demselben enthaltenen reichte das Material nicht aus. Als ich Dr. Sell von dem Resultat meiner Versuche in Kenntniss setzte, lud mich derselbe sofort ein, nach Offenbach zu kommen, um in seinen Werkstätten eine hinreichende Menge der beiden Basen zu gewinnen. ... In einer Woche war unter seinen Auspicien einige Centner Steinkohlenteeröl mit roher Salzsäure ausgeschüttelt, und die salzsaure Lösung

mit Kalk destilliert. Ich verliess die Offenbacher Fabrik mit einem Schatze von Material reicher, als ich in meinen kühnsten Träumen erhofft hatte. Aber neben diesem kostbaren Material hatte ich, was noch ungleich mehr werth war, die treue Freundschaft des edlen Mannes gewonnen, die ich bis zu seinem leider zu früh erfolgten Tode oft genug zu erproben Gelegenheit fand'.

Später hatte *Peter Griess*, der in Marburg zeitweise das flotte und verbindungsgeprägt Leben eines Studiosus' der Wissenschaften geführt hatte, aufgrund einer *Hermann Kolbe* abgerungenen Empfehlung für kurze Zeit (1856/57) als Betriebschemiker in der *Oehler*'schen Fabrik gearbeitet [20b]. Ein Benzolbrand, durch den die Werkhalle zerstört worden war, zwang ihn nach Marburg zu *Kolbe* zurückzukehren, wo er kurze Zeit darauf die Diazotierungsreaktion von Anilinderivaten entdeckte. Als *Hofmann* im Frühjahr 1858 seinen alten Freund *Kolbe* (in späteren Jahren war *Kolbe* nicht mehr gut auf seinen Jugendfreund ansprechbar, was *Hofmann* überhaupt nicht verstand; aber so erging es vielen Zeitgenossen mit *Kolbe*) in Marburg besuchte, war gerade das Aprilheft der *Annalen* erschienen und darin die 'Vorläufige Notiz über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidinitro- und Aminotrophenylsäuren von *Peter Griess*' (Phenylsäure = Phenol). Intensive Gespräche mit *Kolbe* und *Griess* führten dazu, dass *Hofmann Griess* trotz finanzieller Engpässe an das 1845 gegründete und von ihm geleitete *Royal College of Chemistry*, an der linken Seite der Oxford Street in London gelegen, einlud. *Griess* erschien bereits vier Wochen später in London, ohne seine Marburger Chemiestudien mit einer Promotion abgeschlossen zu haben, um am *Royal College* die Stelle eines 'supernumerären Assistenten' einzunehmen. Alle weiteren Arbeiten von *Griess* zur Diazotierungsreaktion und Diazokupplung, die einen enormen Einfluss auf die Farbenchemie nehmen sollten (siehe [20e]), entstanden also in England – in den ersten Jahren am *Royal College* und dann, ab 1862, bei *Allsopp & Sons Brewery*. Kurz vor seinem 59. Geburtstag starb er anlässlich eines Ferientaufenthalts in Bournemouth an einem Schlaganfall, der ihn im Schlaf überraschte (30.8.1888).

Anm. 10. Zeitgenossen schildern den jung an einem Blutsturz in Ajaccio verstorbenen *Weith* als Gesellschaft liebende, gewinnende, kultivierte, vielseitig interessierte und stets zu Witz und Scherz aufgelegte Persönlichkeit [21] (vgl. auch

[22][23]). Eine tiefe, in Zürich entstandene Freundschaft verband ihn mit dem 'diametral entgegengesetzt veranlagten' *Viktor Merz* (1839–1904) [23]. Beiden gemeinsam aber war die unbedingte Liebe zu ihrer Wissenschaft. Beide hatten sich 1866 an der Universität und dem Polytechnikum in Chemie habilitiert. *Merz* wurde zum Wintersemester 1869 zum Extraordinarius an der Universität ernannt. Als *Merz* auf das Sommersemester 1871 zum Ordinarius befördert wurde, wurde *Weith* zum Extraordinarius ernannt. Drei Jahre darauf wurde auch *Weith* zum Ordinarius an der Universität gewählt und beiden die gemeinsame Leitung des Universitätslaboratoriums übertragen (vgl. [17]). Im Jahr 1870 hatten beide schon die Titularprofessur am Polytechnikum erhalten. Der jähe Tod *Weiths* während eines Ferientaufenthalts auf Korsika beendete die äusserst fruchtbare Zusammenarbeit dieser beiden aussergewöhnlichen Forscherpersönlichkeiten. *Merz* veröffentlichte die beiden letzten gemeinsamen Arbeiten über die Halogenierung aromatischer Substanzen 1883 in den *Berichten*. Er trat 1893 in den Ruhestand. Sein Nachfolger, anfangs allerdings auf einem Extraordinariat, wurde *Alfred Werner* (1866–1919), der 1890 aufgrund seiner Arbeit 'Über räumliche Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Molekülen', die er bei *Arthur Hantzsch* am Polytechnikum ausgeführt hatte, an der Philosophischen Fakultät II promoviert worden war.

Anm. 11. Zählung gemäss der Publikationsliste in [23].

Anm. 12. Mit dem 50. Geburtstag des Polytechnikums – *Gnehm* war gerade von seinem Amt als Ordinarius für technische Chemie und als langjähriger Direktor des Polytechnikums zurückgetreten, um per 1. April 1905 den Vorsitz im Schweizerischen Schulrat zu übernehmen – erhielt die Bildungsstätte ihren heutigen Namen 'Eidgenössische Technische Hochschule' [16]. Vier Jahre später wurde ihr unter *Gnehms* Ägide auch das *jus promovendi* zuerkannt, und er selbst war der erste, dem 'in Anerkennung seiner hervorragenden Verdienste um die Förderung der Wissenschaften und ihrer Pflege an der Eidgenössischen Polytechnischen Schule' die Ehrendoktorwürde 1909 verliehen wurde. Alle Promotionen, die vor 1909 lagen, erfolgten an der Philosophischen Fakultät II der Universität Zürich, jedenfalls jene in Chemie, wobei das 'Einzugsgebiet' sich bis zum Polytechnikum in Karlsruhe (gegr. 1825) und darüber hinaus erstrecken konnte.

In dem angesprochenen Jahr 1875 wurden, gemäss den im Staatsarchiv des Kantons Zürich gelagerten Fakultätsakten, die erwähnten 23 Promotionen vorgenommen, von denen 16 sich auf Chemiker bezogen. Von den Promovierten hatten drei ihre Arbeiten an der Universität bei *Weith* (neben *Billeter* und *Landolt* noch *Berthold Schröder*) und 9 am Polytechnikum, darunter *Witt*, der spätere Begründer der Chromophor- und Auxochromtheorie [25], *Gnehm*, von dem schon die Rede war, *Noelting*, der spätere Leiter der Chemie-Schule in Mulhouse [26] und *Boehringer*, Enkel von *Christian-Friedrich Boehringer* (1791–1867), des Gründers der Firma *C.F. Boehringer & Soehne/Mannheim*, der später mit der erste Leiter der Grenzacher Fabrik von *F. Hoffmann-La Roche* wurde (1897–1899), abgelöst vom legendären *Emil Borell* [27], ausgeführt. *Noelting* war auch einer von zwei Donatoren, der den auf Vorschlag *Werners* für junge Chemiker 1909 geschaffenen Preis der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft mit einer anonymen Schenkung unterstützte [15]. Drei hatten ihre Arbeiten bei *Lothar Meyer* in Karlsruhe und einer an der Bergakademie in Clausthal/Harz (gegr. 1775) ausgeführt.

Anm. 13. *Victor Meyer*, in dessen Hause *Weith* regelmässig verkehrte, schätzte *Weith* ausserordentlich. Davon zeugt sowohl das detailgetreue Lebensbild von *Weith*, das er nach dessen plötzlichem Tod in den *Berichten* veröffentlichte [21], als auch die Schilderungen seines Bruders *Richard* vom chemischen Leben Mitte der 70er Jahre des letzten Jahrhunderts in Zürich [22]. Überdies war *Weith* nach der Erkrankung *Städlers* immer wieder am Polytechnikum eingesprungen und hatte dessen Vorlesungsverpflichtungen übernommen. Man darf also davon ausgehen, dass sich *Weith* und *Meyer* eingehend über *Billeter* ausgesprochen hatten, und dann *Meyer*, als der in dieser Angelegenheit neutralere, sich für *Billeter* in Neuenburg einsetzte.

Anm. 14. Vorläufer der Universität in Neuenburg war die Erste Akademie, die 1838 auf Kabinettsbeschluss des preussischen Königs, *Friedrich Wilhelm III.*, und mit entsprechenden königlichen Dotationen versehen ins Leben gerufen wurde [29a]. Zwar war Neuenburg unter *Friedrich Wilhelm III.* 1814 als 21. Kanton in die Eidgenossenschaft aufgenommen worden, doch hatte der preussische König seine persönlichen Rechte bewahrt (zur frühen Rechtsgeschichte vgl. [30]). In den

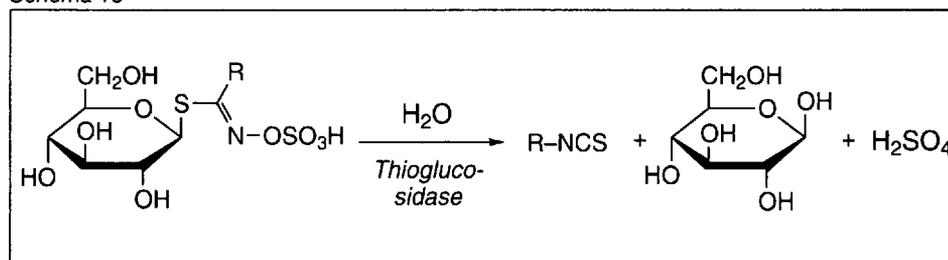
republikanischen Wirren von 1848, denen auch die Erste Akademie, die als royalistisch galt, zum Opfer fiel, hatte der preussische König seine persönlichen Rechte verloren, und es wurde eine von der Eidgenossenschaft gewährleistete republikanische Verfassung eingeführt. Die Neugründung der Zweiten Akademie wurde nach heftigen politischen Auseinandersetzungen mit dem Neuenburger Gesetz zur Höheren Ausbildung vom 24. März 1866 geregelt [29b]. Ihre feierliche Inauguration erfolgte am 22. Oktober 1866. Im Jahr 1909 ging die Zweite Akademie in der Neuenburger Universität, der jüngsten der Schweizer Universitäten, auf (siehe später).

Sacc war als Chemieprofessor schon an der Ersten Akademie tätig gewesen und dann 1866 wieder in die Zweite Akademie eingetreten [29]. Er darf als der Begründer der Neuenburger akademischen Chemie angesehen werden. Sein wissenschaftliches Wirken und Kämpfen um finanzielle Mittel in Neuenburg ist eingehend von *A. Jacot-Guillarmod* geschildert worden [31]. Ein einziges Zitat von *Sacc* zu Beginn des Wintersemesters 1868 spricht Bände [32]: 'L'Etat ne voulant pas payer ses notes et faute de moyens pour se procurer les matières nécessaires aux travaux de laboratoire, il valait mieux fermer l'établissement de chimie'. Der junge *Billeter* trat in Neuenburg also ein diffiziles chemisches Erbe an, und auch er musste lernen zu kämpfen, nachdem er das chemische Mekka der Schweiz mit seinem pulsierenden und aufstrebenden wissenschaftlichen Leben verlassen hatte.

Anm. 15. Auf die vor der *Will*'schen Untersuchung [33] liegenden Arbeiten, die alle bei *Will* diskutiert werden, soll hier nicht näher eingegangen werden, wengleich *Löwig* [34] offenbar der erste war, der nachwies, dass Allylsenföl keinen Sauerstoff enthält im Gegensatz zu einer früheren Arbeit von *Dumas* und *Pelouze* [35]. Allylsenföl war neben seinem Vorkommen im schwarzen Senf auch im Meerrettich und im Löffelkraut aufgefunden worden. Bekannt war auch, dass Senföl im Samen oder anderen Pflanzenteilen nicht frei vorlag, sondern erst durch Maceration freigesetzt werden musste bevor es durch Wasserdampfdestillation gewonnen werden konnte.

In der Tat liegen die Senföle als Glucose- β -thioglycoside (Glucosinolate) vor, aus denen sie durch enzymatische Hydrolyse und einer Art *Beckmann*-Umlagerung bei der Maceration freigesetzt werden:

Schema 13



Aber die hier zitierten Arbeiten von *Will* und *Wertheim* hatten noch etwas anderes ergeben, nämlich, dass ein Radikal der Zusammensetzung C_3H_5 (bei ihnen und bei späteren Arbeiten noch C_6H_5 aufgrund des damaligen Atomgewichts für Kohlenstoff von 6) existierte, welches aufgrund seines Vorkommens in schwefelhaltigen Verbindungen des Öls aus *Allium sativum* (Knoblauchöl) und, zusammen mit Senföl, in den Inhaltsstoffen aus *Alliaria officinales* (Knoblauchkraut) von *Wertheim* den generischen Namen 'Allyl' erhielt, der spätestens nach der fundamentalen Arbeit von *Cahours* und *Hofmann* über 'Allylalkohole' (siehe später) zum etablierten nomenklatorischen Instrumentarium der organischen Chemie gehörte.

Schliesslich ist noch zu bemerken, dass *Will* ausgebildeter Apotheker war, dann aber in Heidelberg Studien mit dem Schwerpunkt in Chemie aufnahm. Als Assistent des Pharmazeuten *Lorenz Geiger* half er diesem bei der Herausgabe der *Annalen der Pharmacie*, die seit ihrer Gründung 1832 in Gemeinschaft mit *Justus Liebig*, *Rudolf Brandes* und etwas später *Johann B. Trommsdorff* erfolgte (siehe [35]). Nach dem plötzlichen Tod *Geigers* (Anfang 1836) wurde *Will* Assistent bei *Leopold Gmelin* in Heidelberg, um dann aber schon bald von *Liebig* als Privatassistent nach Giessen geholt zu werden. Auch hier oblag ihm die Betreuung des pharmazeutischen Teils der *Annalen* (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, ab 1840, 33). *Will* promovierte 1839 bei *Liebig* in Giessen und 1844 erfolgte daselbst seine Habilitation mit der Arbeit über die Senföle [33]. Als *Liebig* 1852 einem Ruf nach München folgte, wurde *Will* sein Nachfolger in Giessen, wo er bis zu seinem Tod (15.10.1890) blieb. *A. W. Hofmann*, von dem ja noch ausführlicher die Rede sein wird, war bei seinen Studien in den *Liebig*'schen Laboratorien, deren Erweiterungsbau 1839 von *Hofmanns* Vater in seiner Eigenschaft als Universitätsbaumeister ausgeführt worden war, von *Will* in freundlichster Weise unterstützt worden. Dass *Hofmann* in der erwähnten Arbeit mit *Cahours* den *Wertheim/Will*-schen Radikalnamen 'Allyl' unter Hintan-

setzung eigener früherer nomenklatorischer Vorschläge festigte und als einzigen gültigen Namen für C_3H_5 empfahl, war also u. a. wohl auch ein dankbares Rückerkennen an seine chemische Ausbildung in Giessen unter der Ägide von *Will*, mit dem er bis zu dessen Tod in Freundschaft verbunden geblieben war.

Anm. 16. Das Jahr 1868 war in anderer Hinsicht noch wichtig für *Hofmann*. An der 'Constituierenden Versammlung' am 11. November 1867 im Saal des Gewerbemuseums zu Berlin war die 'Deutsche Chemische Gesellschaft zu Berlin' von mehr als 100 Anwesenden aus der Taufe gehoben worden. Bei der Wahl der 12 Comité-Mitglieder erhält *Hofmann* die meisten Stimmen, dicht gefolgt von *Adolf Baeyer* und, etwas zurückliegend, *Carl Alexander Martius* und *Gustav Magnus*. Bei der Wahl des Vorstandes wird *Hofmann* dann zum ersten Präsidenten der neuen Gesellschaft gewählt, *Baeyer* wird einer der Vice-Präsidenten, neben *Magnus*, *Rammelsberg* und *Bärwald*.

Anm. 17. Auf die Arbeit *Landolts* soll hier nicht näher eingegangen werden. Ein Resümee seiner Arbeiten wurde ebenfalls noch 1875 in den Berichten von *Weith* publiziert. Ihm war vor allem die Aufgabe zugefallen, über die Entschwefelung der Isothiocyanate via die intermediär auftretenden Isonitrile zu den Nitrilen zu gelangen, um so einen Weg zu einer ganzen Reihe substituierter Benzoesäuren zu eröffnen [55].

Gesamthaft gesehen kann man sagen, dass *Weith* in den Jahren 1873–1876 auf dem Höhepunkt seiner wissenschaftlichen Leistung angelangt war. Danach bereitete ihm seine Gesundheit immer grössere Probleme, wozu sich noch schwere familiäre Schicksalsschläge gesellten [21][22].

Anm. 18. Diese Synthese von Thiocyaniden nach *Billeter* wird auch heute noch in bestimmten Fällen eingesetzt (vgl. [52]).

Received: March 3, 1999

- [1] R. Anschütz, 'Ludwig Claisen 1851–1930', *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1936**, *69*, Teil A, 97–170.
- [2] 'Arthur C. Cope 1909–1966', *Chem. & Eng. News* **1966**, *44* (Nr. 24), 25–27.
- [3] R.B. Woodward, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2511–2513; siehe auch: *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 797–869.
- [4] L. Claisen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, *45*, 3157–3167.
- [5] L. Claisen, O. Eisleb, *Liebigs Ann. Chem.* **1913**, *401*, 21–119.
- [6] S. Scichilone, *Gazz. Chim. Ital.* **1882**, *12*, 449–454.
- [7] O. Billeter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1875**, *8*, 462–466.
- [8] a) G. Gerlich, *Liebigs Ann. Chem.* **1875**, *178*, 80–91; b) G. Gerlich, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1875**, *8*, 650–653.
- [9] F. Salomon, a) *J. Prakt. Chem.* **1874**, *9*, 290–299; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1875**, *8*, 1506–1509 und **1876**, *9*, 374–379; b) *J. Prakt. Chem.* **1882**, *25*, 348–362 und **1883**, *28*, 82–154; c) R. Conrad, F. Salomon, *J. Prakt. Chem.* **1874**, *118*, 29–37.
- [10] F. Kohlrausch, 'Gustav Wiedemann', *Verhandlg. Dtsch. Physik. Ges.* **1899**, *1*, 155–167; W. Ostwald, 'Zur Erinnerung an Gustav Wiedemann', *Ber. Kgl. Sächs. Ges. Wiss.* **1899**, *51*, LXXVII–LXXXIII.
- [11] G. Gerlich, *J. Prakt. Chem.* **1876**, *13*, 270–292.
- [12] O. Billeter, 'Über Organische Sulfocyanverbindungen', Dissertation, Universität Zürich, 1875.
- [13] H. Rivier, 'Notice sur la vie et les travaux d'Otto Billeter (1851–1927)', *Helv. Chim. Acta* **1928**, *11*, 700–710.
- [14] C. Schneider, 'Henri Rivier 1868–1946', *Helv. Chim. Acta* **1946**, *29*, 1950–1956.
- [15] E. Cherbuliez, 'Trois quarts de siècle dans cinq siècles de chimie en Suisse', *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 937–949, insbesondere p. 945.
- [16] a) 'Eidgenössische Technische Hochschule – 1855–1955 – Ecole Polytechnique Fédérale', Buchverlag der Neuen Zürcher Zeitung, Zürich, 1955; b) W. Oechsli, Geschichte der Gründung des Eidg. Polytechnikums mit einer Übersicht seiner Entwicklung 1855–1905, Huber & Co. Frauenfeld, 1905; c) *Varia* (Nr. 5405), Archiv der ETH, Zürich 1866–1877.
- [17] C.H. Eugster, '150 Jahre Chemie an der Universität Zürich', *Chimia* **1983**, *37*, 194–237; siehe auch: '75 Jahre chemischer Forschung an der Universität Zürich', Festschrift zur Eröffnung des neuen Chemischen Instituts, verfasst von Studierenden der Chemie.
- [18] R. Gnehm, 'Emil Kopp', *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1876**, *9*, 1950–1961.
- [19] E. Beckmann, 'Johannes Wislicenus', *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1904**, *37*, 4861–4946.
- [20] a) J. Volhard, E. Fischer, August Wilhelm von Hofmann – Ein Lebensbild, im Auftrage der Deutschen chemischen Gesellschaft, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1902**, *35* (Sonderheft), 1–284; b) A.W. Hofmann, Zur Erinnerung an Perer Griess (I), *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1891**, *24* (3), 1007–1057; c) Hoechst AG Werk Offenbach – Fortschritt aus Tradition – 150 Jahre Chemie in Offenbach, Offenbach am Main, 1992; d) E. Bäumlner, Ein Jahrhundert Chemie, Econ Verlag GmbH, Düsseldorf, 1963, p. 58–62; e) E. Fischer, Zur Erinnerung an Peter Griess (II), *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1891**, *24* (3), 1058–1078 und H. Caro, Zur Erinnerung an Peter Griess (III), *ibid.*, I–XXXVIII.
- [21] V. Meyer, 'Wilhelm Weith', *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1882**, *15*, 3291–3309.
- [22] R. Meyer, 'Victor Meyer – Leben und Wirken eines deutschen Chemikers und Naturforschers 1848–1897', Akad. Verlagsgesellschaft m.b.H., Leipzig, 1917.
- [23] A. Werner, O. Meister, 'Prof. Dr. Viktor Merz 1839–1904', *Verhandlg. Schweiz. Naturforsch. Ges.* (87. Jahresversammlg.) **1904**, LX–CII.
- [24] A. Landolt, 'Zur Kenntniss der Senfoele', Dissertation, Universität Zürich, 1875.
- [25] E. Noelting, 'Otto Nikolaus Witt 1853–1915', *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1916**, *49*, 1751–1832.
- [26] F. Reverdin, A. Pictet, 'Emilio Noelting 1851–1922', *Helv. Chim. Acta* **1923**, *6*, 110–128.
- [27] H.C. Peyer, 'Roche – Geschichte eines Unternehmens 1896–1996', Editiones Roche, Basel, 1996, insbesondere p. 52, 84.
- [28] a) O. Billeter, *Vierteljahrsschr. Naturforsch. Ges. Zürich* **1875**, *20*, 1–46; b) G. Gnehm, *ibid.* **1875**, *20*, 255–311.
- [29] a) 'Histoire de l'Université de Neuchâtel, Tome 1, La première Académie 1838–1848', Université de Neuchâtel et Editions Gilles Attinger, Hauterive-Suisse, 1988; b) 'Tome 2, La seconde Académie 1866–1909', Université de Neuchâtel et Editions Gilles Attinger, Hauterive-Suisse, 1994.
- [30] A. Bachmann, 'Die preussische Sukzession in Neuchâtel', Zürcher Studien zur Rechtsgeschichte Nr. 24, Schulthess Polygraphischer Verlag AG, Zürich, 1993.
- [31] A. Jacot-Guillarmod, in [29a], p. 237–250.
- [32] Aus [29b], p. 349.
- [33] H. Will, *Ann. Chem. u. Pharm.* **1844**, *52*, 1–51.
- [34] C. Löwig, *J. Prakt. Chem.* **1839**, *18*, 127–128.
- [35] A.W. Hofmann, 'Heinrich Will – Ein Gedenkblatt', *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, *23*, 852–899.
- [36] T. Wertheim, *Ann. Chem. u. Pharm.* **1844**, *52*, 52–55 und 289–315.
- [37] A. Cahours, *Ann. Chem. u. Pharm.* **1847**, *61*, 91–101.
- [38] S. Muspratt, *Ann. Chem. u. Pharm.* **1848**, *65*, 151–263.
- [39] C. Löwig, 'Chemie der Organischen Verbindungen', Band II, 2. Aufl., Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn, Braunschweig, **1846**, p. 419–430.
- [40] N. Zinin, *Ann. Chem. u. Pharm.* **1855**, *95*, 128.
- [41] M. Berthelot, S. de Luca, *Ann. Chem. u. Pharm.* **1856**, *97*, 126–127.
- [42] a) M. Berthelot, S. de Luca, *Ann. Chem. u. Pharm.* **1854**, *92*, 306–312; b) J.W. Reynolds, *ibid.* **1851**, *77*, 114–126.
- [43] H. Will, W. Körner, *Ann. Chem. u. Pharm.* **1863**, *125*, 257–281.
- [44] C. Oeser, *Ann. Chem. u. Pharm.* **1865**, *134*, 7–11.
- [45] a) A.W. Hofmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1868**, *1*, 25–28; b) *ibid.* **1868**, *1*, 169–184; c) *ibid.* **1868**, *1*, 201–203.
- [46] V. Merz, W. Weith, *Zeitschr. f. Chem. (N.F.)* **1868**, *4*, 513–514 und 609–613.
- [47] W. Weith, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1874**, *7*, 10–16.
- [48] W. Weith, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1874**, *7*, 843–853.
- [49] W. Weith, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1873**, *6*, 210–214; vgl. auch W. Weith, *ibid.* **1873**, *6*, 418–422.
- [50] A. Gauthier, *Ann. Chem. u. Pharm.* **1868**, *146*, 124–130.
- [51] O. Billeter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1874**, *7*, 1753–1756.
- [52] L. Brandsma, H. D. Verkruisje, 'Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes – A Laboratory Manual', Elsevier Scient. Publ. Comp., Amsterdam, 1981.
- [53] A. Cahours, A.W. Hofman, *Ann. Chem. u. Pharm.* **1857**, *102*, 285–311.
- [54] A.W. Hofmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1880**, *13*, 1349–1352.
- [55] W. Weith, A. Landolt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1875**, *8*, 715–722.