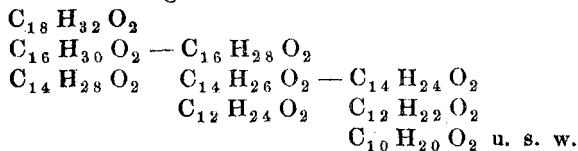


derum mit Kali vorsichtig geschmolzen, würde eine neue Oelsäure  $C_{14}H_{26}O_2$  ergeben u. s. w.

Nicht nur die Constitution der Oelsäuren, sondern auch die der Säuren aus der Essigsäurereihe wird man auf diese Weise aufklären können, da man es in der Hand hat, durch längere und stärkere Einwirkung des schmelzenden Kalihydrats die fetten Säuren darzustellen.

Die Arbeit, deren Anfänge ich soeben mitgetheilt habe, wird nach folgendem Schema Schema durchgeführt werden.



Gelingt es auf diese Weise bis zu Säuren zu gelangen, deren Constitution uns genau bekannt ist, so wird damit die Constitution der höheren Homologen vollständig aufgeklärt sein.

Berlin, Organisches Laboratorium der Kgl. Gewerbe-Academie.

### 128. A. Kekulé: Ueber die Constitution des Benzols.

(Mittheilung VI. aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

Die Constitution des Benzols ist in der letzten Zeit mehrfach Gegenstand der Besprechung gewesen. Dewar, Claus, Städeler, Carius, Kolbe, Ladenburg, Wichelhaus u. A. haben ihre Ansichten über diesen Gegenstand mitgetheilt. Ich hatte meinerseits nicht die Absicht, mich an der Diskussion zu betheiligen, und wenn ich es jetzt doch thue, so geschieht dies, weil ich von verschiedenen Seiten darauf aufmerksam gemacht werde, dafs meinem Schweigen andere Gründe untergelegt werden könnten, als diejenigen, die es hatte.

Die Ansichten, die ich 1865 über die aromatischen Substanzen veröffentlichte, enthielten, wenn sie auch damals nicht so detaillirt und bestimmt gefafst waren, wesentlich folgende Sätze:

1°. In allen sogenannten aromatischen Substanzen kann eine gemeinschaftliche Gruppe, ein Kern, angenommen werden, der aus 6 Kohlenstoffatomen besteht.

2°. Diese 6 Kohlenstoffatome sind so gebunden, dafs noch 6 Verwandtschaftseinheiten ungesättigt bleiben.

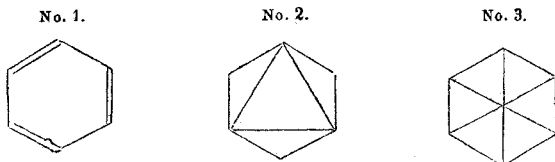
3°. Durch Bindung dieser 6 noch verwendbaren Verwandtschaften mit anderen Elementen, die wieder weitere Elemente in die Verbindung einführen können, entstehen alle aromatischen Substanzen.

4°. Die Verschiedenheit gewisser Klassen isomerer Benzolderivate erklärt sich durch die relativ verschiedene Stellung der die verwendbaren Affinitäten des Kohlenstoffkerns bindenden Atome.

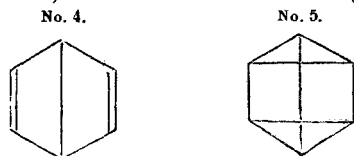
5<sup>o</sup> Die Art der Bindung der 6 Kohlenstoffatome in dem sechswertigen Kern, also die Struktur dieses Kerns, kann man sich so vorstellen, dass man annimmt, die 6 Kohlenstoffatome seien abwechselnd durch je eine und durch je zwei Verwandtschaften zu einer ringförmig geschlossenen Kette vereinigt.

Die vier ersteren Sätze sind schon seit lange von fast allen Chemikern angenommen; sie schlossen sich zur Zeit ihrer Aufstellung den damals bekannten Thatsachen direct an und fanden in allen seitdem gemachten Beobachtungen weitere Stützen. Der fünfte Satz ist hypothetischerer Natur als die andern; er scheint einer directen Prüfung durch das Experiment kaum fähig; während längerer Zeit stillschweigend angenommen ist er seit einigen Monaten Gegenstand der Diskussion geworden. Ich habe wohl kaum nöthig zu versichern, dass ich selbst die Hypothese niemals für bewiesen gehalten habe, und dass ich mir namentlich seit lange darüber klar bin, dass in einer aus sechs Kohlenstoffatomen bestehenden sechswertigen Gruppe die Atome auch in andrer Weise gebunden angenommen werden können.

Dass der Kern sechs und nicht weniger als sechs Kohlenstoffatome enthalte, ist wohl jetzt (seit die Benzensäure aus der Wissenschaft verschwunden ist) nicht mehr zu bezweifeln. Die große Beständigkeit des aromatischen Kerns spricht dann weiter für möglichste Gleichgewichtslage der Atome, also für möglichst enggeschlossene und möglichst symmetrische Bindung. Wenn man, an diesen Principien festhaltend, von den in fast unbegrenzter Anzahl möglichen Hypothesen über die Art der Bindung der Atome in der Gruppe  $C_6A_6$  zunächst nur diejenigen berücksichtigt, in welchen alle sechs Atome einen geschlossenen Ring bilden, und wenn man dabei weiter von Vereinigung durch je drei Verwandtschaften absieht, so bleiben immer noch einige vierzig Hypothesen übrig. Drei derselben müssen durch ihre Symmetrie zunächst auffallen:



Durch veränderte Stellung derselben Bindungsarten, oder durch Combination mehrerer dieser drei Bindungsprincipien entstehen dann die übrigen Hypothesen, von welchen die zwei folgenden:



die nächst symmetrischsten sind. Der Hypothese 1 hatte ich den Vorzug gegeben; Claus hatte No. 3 und 5 discutirt, entschied sich aber für No. 3; No. 5 wurde dann von Ladenburg nochmals vorgeschlagen; Wichelhaus dagegen empfahl No. 4, wie es Städeler vor ihm gethan hatte. Die von Carius für das Benzol mitgetheilte Formel nähert sich dem Schema No. 5; während die Formel von Kolbe zu No. 3 wird, wenn man ihr eine Vorstellung über die Art der Bindung der Kohlenstoffatome unterschiebt, die sie sicher nicht enthalten soll.

Ich bekenne nun zunächst, dafs auch mir längere Zeit Nr. 3 besonders eingeleuchtet hat, und dafs ich später, wenn auch von anderem Gesichtspunkt aus als Ladenburg, in No. 5 viel Schönes fand. Dabei mufs ich aber gleich weiter erklären, dafs mir vorläufig die Hypothese 1 immer noch die wahrscheinlichste scheint. Sie erklärt ebenso einfach wie eine der anderen und, wie mir scheint, eleganter und symmetrischer die Bildung des Benzols aus Acetylen und die Synthese des Mesitylens aus Aceton; sie zeigt mindestens ebenso schön, wenn nicht schöner wie andre, die Beziehungen zwischen Benzol, Naphtalin und Anthracen; und sie scheint mir namentlich die Bildung der aus dem Benzol entstehenden Additionsproducte in befriedigender Weise zu deuten, als eine der anderen. Da nämlich das Aethylen in derselben Weise wie das Benzol sich zu Chlor oder Brom addirt, und da in dem Aethylen doch wohl doppelt gebundene Kohlenstoffatome angenommen werden müssen, so wird man bis auf Weiteres den Vorgang solcher Additionen sich wohl so vorstellen, dafs man annimmt, doppelt gebundene Kohlenstoffatome lösen sich theilweise von einander los und an die so verwendbar werdenden Kohlenstoffverwandtschaften trete das sich addirende Haloid. Alle andern Benzolformeln müssen zu der Annahme führen, dafs einfach gebundene Kohlenstoffatome sich durch derartige Reactionen zu lösen im Stande seien, wofür bis jetzt kein Beispiel bekannt ist. Bei der Formel 4 müfste sogar die Annahme gemacht werden, dafs doppelt gebundene und einfach gebundene Kohlenstoffatome sich in gleicher Weise und mit derselben Leichtigkeit zu lösen vermögen, was gewifs nicht wahrscheinlich ist.

Die Gründe aber, die gegen die Hypothese 1 vorgebracht worden sind, scheinen mir vorläufig nicht allzu gewichtig. Zunächst will es mir scheinen, als sei die Existenz einer zweiten Modification des Pentachlorbenzols noch nicht völlig festgestellt. Dann glaube ich, dafs Ladenburg auf die mögliche oder wahrscheinliche Verschiedenheit der Modificationen 1,2 und 1,6 zu viel Werth legt; es würde indessen zu weit führen, auf diesen Gegenstand hier näher einzugehen. Endlich bin ich der Ansicht, dafs man auf die schönen Untersuchungen von Carius Betrachtungen baut, die dermalen noch nicht auf

sie begründet werden können. Die merkwürdigen Resultate, zu welchen Carius gelangt ist lassen mancherlei Deutung zu, und wenn ich nicht fürchten müßte, allzu ausführlich zu werden, so würde ich leicht zeigen können, daß die Phenakonsäure durch eine Formel gedeutet werden kann, die meiner Benzolformel sehr nahe steht, und aus welcher sich das ganze Verhalten der Phenakonsäure und auch ihre Umwandlung in Bernsteinsäure erklären läßt.

Ich breche hier ab; aber ich kann die Gelegenheit nicht vorübergehen lassen, ohne eine Art von Glaubensbekenntnis abzulegen, um die Haltung zu bezeichnen, die ich seit längerer Zeit in der Entwicklung der chemischen Theorie und speciell der Atomigkeitstheorie eingenommen habe. Für so wichtig und fruchtbringend ich die Aufstellung neuer Hypothesen halte, so wenig fördernd scheinen mir lange Diskussionen theoretischer Ansichten. Einmal aufgestellte Hypothesen entwickeln sich durch die Fortschritte der Wissenschaft von selbst; neu entdeckte Thatsachen dienen ihnen als Stützen, oder nöthigen zu Modificationen. In experimentellen Wissenschaften entscheidet in letzter Instanz der Versuch; und der Versuch wird auch nachweisen müssen, welche der verschiedenen Benzolformeln die richtige ist.

### 129. A. Kekulé: Condensationsproducte des Aldehyds; — Crotonaldehyd.

(Mittheilung VII. aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

Die Versuche, deren erste Resultate im Nachfolgenden mitgetheilt werden sollen, sind unternommen worden, um durch das Experiment die Art der Bindung der Kohlenstoffatome im Benzol festzustellen. Ob es gelingen wird auf dem betretenen Weg die Frage zu lösen, kann mit Sicherheit noch nicht angegeben werden; die unbestreitbare Wichtigkeit des Problems läßt es zweckmäßig erscheinen zunächst den Gedankengang anzudeuten, der bei den Versuchen leitend gewesen ist.

Die Structur des Benzols ist definitiv festgestellt wenn es gelingt das Benzol synthetisch so darzustellen, daß die Art der Synthese über die Art der Bindung der Kohlenstoffatome keinen Zweifel läßt. Wenn also z. B. drei Molecüle Aldehyd sich unter Verlust von nur einem Molecül Wasser condensiren können, und wenn die so erzeugte Verbindung:  $C_6H_{10}O_2$ , deren Bildung Baeyer beobachtet zu haben glaubt, dann schliesslich Benzol zu erzeugen im Stande ist, so ist jedenfalls die von mir bevorzugte Hypothese (No. 1 der vorigen Mittheilung) unzulässig und die Hypothese 3 wird am wahrscheinlichsten. Wenn nämlich 3 Mol. Aldehyd sich zu dem Körper  $C_6H_{10}O_2$  con-