

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.

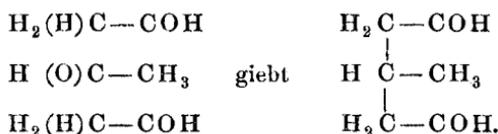
(Mittheilung VII. aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

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-

densiren, so kann dies nur so geschehen, daß der Sauerstoff des einen Aldehydmolecöls mit 2 Wasserstoffatomen, die zwei verschiedenen Aldehydmolecülen angehört haben, als Wasser austritt. Dadurch bindet sich dann derjenige Kohlenstoff, welcher den Sauerstoff verloren hat, durch je eine Verwandtschaft mit den zwei Kohlenstoffatomen von welchen sich der Wasserstoff löste; denn die Bindung der Kohlenstoffatome muß stets durch diejenigen Verwandtschaftseinheiten erfolgen, welche durch die austretenden Elemente disponibel werden.

Wenn man also in den Formeln die austretenden Atome in Klammern einschaltet, so hätte man:

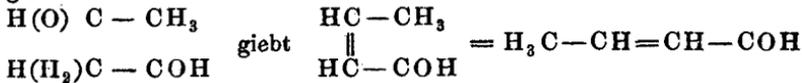


Erfolgt die Condensation des Aldehyds in anderer Weise und wird doch schliesslich Benzol gebildet, so muß, vorausgesetzt, daß sich die Reactionen schrittweise verfolgen lassen, die Structur des Benzols aus der Art der Bildung erschlossen werden können.

Ich habe mich also zunächst bemüht, durch Einwirkung von Salzsäure auf Aldehyd die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ darzustellen. Bei wiederholten Versuchen wurde stets eine gewisse Menge eines Körpers erhalten, der den Geruch und annähernd den Siedepunkt des sogenannten Acraldehyds besaß; gleichzeitig wurde ein krystallisirbares Product beobachtet, welches auf 4 Kohlenstoffatome nur 1 Atom Chlor enthielt. Danach konnte angenommen werden, daß sich zunächst nur 2 Aldehydmolecüle condensiren, und es erschien daher zweckmäßig den sogenannten Acraldehyd und den von Lieben durch Einwirkung „schwacher Affinitäten“ auf Aldehyd erhaltenen Aldehydäther: $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ näher zu untersuchen. Da bei Einwirkung größerer Mengen von Chlorzink auf Aldehyd wohl der Geruch des Acraldehyds auftrat, aber die Masse fast vollständig verharzte, wurde die Menge des Chlorzinks vermindert, und es ergab sich, daß bei längerem Erhitzen von Aldehyd mit wenig Chlorzink und etwas Wasser auf 100° reichliche Mengen eines Productes entstehen, welches alle Eigenschaften besitzt, die Bauer dem Acraldehyd zuschreibt. Eine Wiederholung der von Lieben beschriebenen Versuche führte im Wesentlichen zu einer Bestätigung von Lieben's Angaben; nur zeigten die durch Destillation gereinigten flüchtigeren Theile des Productes durchaus nicht die Unbeständigkeit und Verharzbarkeit, von der Lieben spricht. Beide Operationen liefern übrigens genau dasselbe Product und derselbe Körper entsteht auch bei gemäßigter Einwirkung von Salzsäure auf Aldehyd. In reinem Zustand ist die Verbindung eine farblose, höchst stechend riechende Flüssigkeit, die bei 103° bis 105° siedet. Sie be-

sität die von Lieben angegebene Zusammensetzung, aber sie ist kein Aether des Aldehyds, sondern vielmehr der Aldehyd der Crotonsäure. Schon durch freiwillige Oxydation an der Luft geht sie in feste, bei 73° schmelzende Crotonsäure über; Silberoxyd erzeugt crotonsäures Silber, aus welchem ebenfalls bei 73° schmelzende Crotonsäure abgetrennt werden kann.

Die Bildung des Crotonaldehyds erklärt sich leicht durch folgendes Schema:

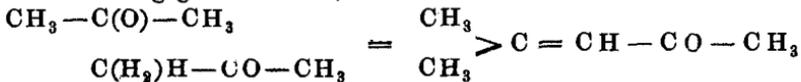


Sie läßt über die Structur der festen Crotonsäure keinen Zweifel, während die vor Kurzem von Stacewicz ausgeführte Synthese die Constitution der flüssigen Crotonsäure feststellt:

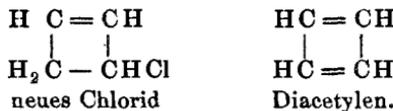


Dafs auch Bertagnini's Synthese des Zimmtaldehyds nach demselben Schema erfolgt, bedarf kaum der Erwähnung; bei der Synthese der Zimmtsäure aus Bittermandelöl und Acetylchlorid wird offenbar zunächst Zimmtsäurechlorid gebildet, welches sich dann durch das bei der Condensation austretende Wasser in Säure umwandelt.

Auch die Constitution des Mesitäthers kann jetzt mit ziemlicher Sicherheit angegeben werden; man hat:



Wird Crotonaldehyd mit Phosphorsuperchlorid behandelt, so entsteht ein flüssiges, ätherartig riechendes Bichlorid: $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2$. Es siedet bei 125° bis 127°, und besitzt das spec. Gew. 1,131. Alkoholische Kalilösung eliminirt einen Theil des Chlors und erzeugt eine Flüssigkeit, die leichter ist als Wasser und den Geruch der gechlorten Kohlenwasserstoffe besitzt. Die Untersuchung dieses Körpers ist noch nicht beendigt; er hat offenbar die Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}$. Bei seiner Bildung tritt jedenfalls nochmals Kohlenstoffbindung ein und ich gebe mich der Hoffnung hin, aus diesem Chlorid durch nochmaligen Austritt von Chlorwasserstoff das vielgesuchte Diacetylen zu gewinnen:



Wenn Crotonaldehyd mit Salzsäuregas gesättigt wird, so scheiden sich bald weisse Krystalle aus, die durch directe Addition der Salzsäure entstehen. Bei ihrer Bildung lösen sich die doppelt gebundenen Kohlenstoffe und es entsteht durch Eintritt von Chlor und Wasserstoff

