

der schon weit vorgeschrittene Abbau dieses Kohlenwasserstoffs, welcher mit grossen experimentellen Schwierigkeiten verknüpft ist, bis zu Ende durchgeführt sein wird.

Das zur Darstellung der Amidoverbindung erforderliche Nitrochrysen haben wir nach einer von derjenigen E. Schmidt's etwas abweichenden Methode bereitet, welche recht gute Ausbeuten liefert.

---

### 150. A. Ladenburg: Ueber Benzolformeln.

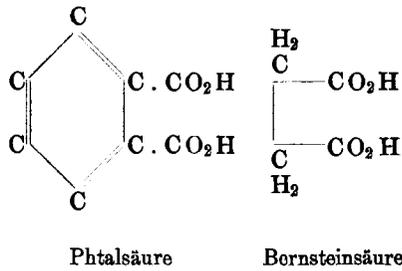
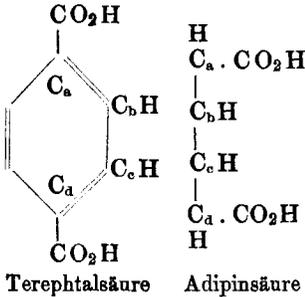
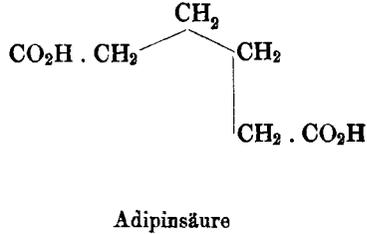
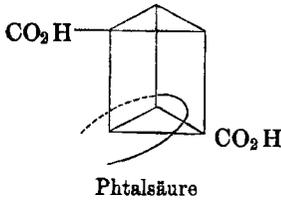
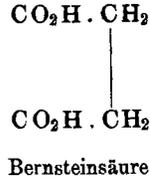
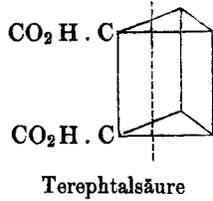
(Eingegangen am 31. März.)

Wenn ich auch nicht mit dem Festredner der Kekuléfeier darin einverstanden bin, dass das Hauptverdienst der Benzoltheorie in der Aufstellung der Benzolformel besteht, wenn ich im Gegentheil die Meinung habe, dass in dieser nur ein zeitlicher formeller Ausdruck für die der aromatischen Theorie zu Grunde liegenden Gedanken gefunden werden kann, so sind doch durch Baeyer diese Formeln so sehr in den Mittelpunkt des Interesses getreten, dass ich mit meinen Ansichten nicht zurückhalten darf.

Wenn Baeyer in seiner Rede behauptet hat, dass er jeden Zweifel an der Unrichtigkeit der Prismenformel durch seine Versuche beseitigt habe, so befindet er sich in einem grossen Irrthum, und ich glaube, dies Jedem klar machen zu können.

Alle Deductionen Baeyer's, die früheren und die jetzigen, gehen von Thatsachen aus, welche die Bildung oder Zersetzung des Benzols oder seiner Abkömmlinge zum Gegenstand haben. Früher hat er geglaubt, aus der Entstehung der Dioxyterephthalsäure aus Bernsteinsäure die Unrichtigkeit der Prismenformel nachweisen zu können. Ich habe dies widerlegt. Jetzt findet er in der Verwandlung der Phtalsäure in Adipinsäure den endgültigen Beweis gegen die Zulässigkeit der Prismenformel.

Sucht man sich unbefangen von der Zusammengehörigkeit der Bernsteinsäure mit der Terephtalsäure einerseits und der Adipinsäure mit der Phtalsäure andererseits Rechenschaft zu geben, so liegt der Zusammenhang gerade bei der Prismenformel offen zu Tage, während das Gegentheil für die Sechseckformel gilt.



Anders freilich wird das Urtheil, wenn man die Bildungsweise der Terephtalsäure im Einzelnen verfolgt und dabei die heutigen Vorstellungen und Anschauungen der Structurchemie zu Grunde legt. Ich gebe zu, dass dann Kekulé's Sechseck in einfacherer Weise als die Prismenformel den Thatsachen Rechnung trägt, wie ich dies auch schon früher anerkannt habe <sup>1)</sup>. Vielleicht gilt das auch von der Verwandlung der Phtalsäure in Adipinsäure, doch muss das Urtheil darüber vorbehalten bleiben, bis die Thatsachen genau bekannt sind.

Vorläufig will ich aber anerkennen, dass Baeyer durch seine »schwierigen und langwierigen« Untersuchungen ernste Bedenken gegen die Prismenformel zu Tage förderte. So schwerwiegend aber, wie der Vorwurf, den ich selbst schon vor 14 Jahren gegen diese Formel erhob, indem ich zeigte, dass sie eine anschauliche Darstellung des Naphtalins u. s. w. nicht zulasse, sind jene Bedenken nicht, und nach meiner Ansicht hat sich also die Sachlage, die Benzolformel betreffend, durch Baeyer's Arbeiten nicht wesentlich verändert.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 62.

Trägt aber Baeyer dieser Sachlage auch nur im mindesten Rechnung, hat er jemals die Gründe, die vor seinen Untersuchungen für oder gegen die eine oder andere Formel vorgebracht wurden, discutirt? Er hat sie nicht einmal erwähnt. Und doch ist darunter ein Argument, das unwiderlegt, heute eine noch grössere Bedeutung gewonnen hat, als damals, als ich es vor 20 Jahren aussprach.

Das Kekulé'sche Sechseck setzt mehr als 3 isomere Bisubstitutionsderivate voraus, was den Thatsachen widerspricht, während in dieser Hinsicht die Prismenformel durchaus auf dem Boden der Thatsachen steht. Der Einwand, der seiner Zeit dagegen von Kekulé erhoben wurde, darf jetzt, wo die Valenz als eine gerichtete Kraft erkannt ist, als beseitigt angesehen werden.

Nun sind aber die Gründe, die dadurch für die Prismenformel und gegen das Sechseck zu Tage treten, quantitativ zahlreicher und qualitativ ganz anderer Art, als die oben gegen die Prismenformel geltend gemachten Bedenken.

Sie sind quantitativ viel zahlreicher als jene, da die Anzahl Bisubstitutionsproducte des Benzols Legion ist und niemals eine Ausnahme jener Regel, wonach nur 3 isomere Formen existiren, mit Sicherheit beobachtet wurde.

Sie sind qualitativ von anderer Art, denn es handelt sich hier nicht um einfachere oder complicirtere Anschauungen gewisser chemischer Reactionen, sondern es handelt sich um die einfachsten Gesetze der Logik, die eine Discussion überhaupt nicht zulassen.

Wenn man auch im Benzol den Kohlenstoff als 4 werthig ansieht, und dazu ist man gezwungen, solange man auf dem Boden der Valenz- und Structurlehre steht, von der aus allein eine Discussion der Benzolformeln möglich ist, solange müssen die 2 Orthostellungen des Benzols im Benzolsechseck als verschieden angesehen werden. All' unser Erkennen und Erklären der Isomerien (abgesehen von molecularen oder stereochemischen Vorstellungen) beruht auf den verschiedenen Bindungsverhältnissen der Atome und stets betrachten wir es als eine isomeriebedingende Verschiedenheit, ob 2 Wasserstoffatome ersetzt werden, die an direct oder indirect mit einander gebundenen Kohlenstoffatomen stehen. Und da sollte es gleichgültig sein, ob die 2 Kohlenstoffatome durch einfache oder doppelte Bindungen gehalten werden? Wenn überhaupt doppelt gebundener Kohlenstoff einen Sinn hat, so muss jedenfalls die Bedeutung von der des einfach gebundenen verschieden sein.

Da nun jetzt, nachdem auch Baeyer mit mir darin einverstanden ist, dass alle andern Benzolformeln unzutreffend sind, nur noch die 2 Formeln übrig bleiben, von denen ich schon im Jahre 1876 als den einzig discutirbaren gesprochen habe, so komme ich zu dem

Schluss, dass allen statischen Verhältnissen des Benzols und seiner Abkömmlinge die Prismenformel am besten Rechnung trägt, während für alle dynamischen Beziehungen, d. h. für Bildungs- und Zersetzungsweisen der aromatischen Verbindungen Kekulé's Formel nach wie vor den Vorrang behauptet.

Diese Schlüsse werden in dem Augenblick hinfällig, wo es gelingt, ein 4tes oder gar 5tes isomeres Bisubstitutionsderivat des Benzols darzustellen. Dann werde ich gern Kekulé's Formel als unbestrittene Siegerin anerkennen. Dazu ist aber vorläufig wenig Aussicht. Dagegen muss ich hier darauf hinweisen, dass event. bald eine thatsächliche Begründung der von mir hier aufgestellten logischen Postulate gegeben werden kann.

Kekulé hat eben jetzt durch eine eingehende Untersuchung die Körner-Dewar'sche Formel des Pyridins als sehr wahrscheinlich erwiesen. Entsprechend dem Kekulé'schen Sechseck, verlangt sie 5 isomere Monosubstitutionsderivate. Bis jetzt hat man deren stets nur 3 aufgefunden, doch sind derartige Untersuchungen noch so neu und unvollständig, dass eine Erweiterung unserer Kenntnisse auf diesem Gebiet auch theoretisch Neues bringen kann.

In dieser Hinsicht muss ich an eine Thatsache erinnern, die schon vor einiger Zeit in meinem Laboratorium gefunden wurde und die mich seitdem lebhaft beschäftigt.  $\beta$ -Picolin ist einerseits von Heseckiel aus Glycerin nach der Methode von Zanoni, wie andererseits von Stöhr aus Strychnin gewonnen und in beiden Fällen gründlich untersucht worden. Merkwürdigerweise aber zeigten die nach verschiedenen Methoden gewonnenen Basen Unterschiede, die mir sehr auffallend waren und mich veranlassten, durch Bachér-Heseckiel's Versuche wiederholen zu lassen. Bachér arbeitete gleichzeitig mit Stöhr und hatte Gelegenheit, seine Körper direct mit den von Stöhr erhaltenen zu vergleichen. Beide haben ihre Basen in Salze verwandelt, diese durch Umkrystallisiren bis zum constanten Schmelzpunkt gereinigt und dann die Base wieder abgeschieden, und doch blieb eine Siedepunktsdifferenz von  $6.5^0$  für dieselben bestehen, während sich die Salze als sehr ähnlich erwiesen. Ich betone, dass diese Versuche von dem Wunsch, die Identität zu erweisen, ausgingen, dass also jede subjective Zuthat in diesem Sinne erfolgt wäre.

Ich behaupte nun nicht, dass bereits 2  $\beta$ -Picoline existiren, aber ihre Identität anzunehmen verbieten die Thatsachen. Ich selbst werde die Versuche jetzt in Angriff nehmen, beide Basen, die Hydroverbindungen und die Nicotinsäuren direct vergleichen und über die Resultate dereinst berichten.

Sollten wirklich 2  $\beta$ -Picoline existiren, so wäre damit eine Bestätigung von Kekulé's Resultaten, die Pyridinformel betreffend, gewonnen und Riedel's Pyridinformel definitiv beseitigt <sup>1)</sup>.

Würden aber derartige Thatsachen nicht auch auf die Benzolformeln von Einfluss sein müssen? Ich gestehe, dass ich diese Ansicht habe, doch behalte ich mir die Consequenzen zu ziehen vor, bis die grundlegenden Thatsachen sichergestellt sind.

Breslau, 20. März 1890.

<sup>1)</sup> Nach Ostwald (Zeitschr. für phys. Chemie III, 385) existiren auch 2 Picolinsäuren. Ich beabsichtige auf diese Frage experimentell näher einzugehen.

#### 151. Emil Fischer: Berichtigung.

In meiner Abhandlung: »Synthese der Mannose und Lävulose« (diese Berichte XXIII, 370) wirken einige Druckfehler so sinnentstellend, dass ich es für nöthig halte, darauf besonders aufmerksam zu machen.

In dem Passus über i.-Mannonsäure ist viermal statt l.-Mannonsäure d.-Mannonsäure zu setzen.

Siehe Seite 376, Zeile 5 von unten

» » 377, letzte Zeile

» » 378, Z. 9 und 13 von oben.

Ferner ist Seite 389, Zeile 7 von oben statt  $\alpha$ -Acrose  $\alpha$ -Acrit zu lesen.